

# Evaluation du caractère entartrant de l'eau d'un circuit

*F. HUI, J. LÉDION*

*\* Arts et Métiers - Paris Tech*

LIM-UMR CNRS 8006 - 151, boulevard de l'Hôpital  
75013 PARIS

Tél 33 (0)1.44.24.62.15 - Fax 33 (0)1.44.24.62.90

Messagerie : franck.hui@paris.ensam.fr

## ABSTRACT

The research results obtained since three decades on the scale formation mechanisms have demonstrated the key role of the nucleation phase of calcium carbonate. As a matter of fact, it is these  $\text{CaCO}_3$  nuclei which will either directly form on the material surfaces or be trapped on the same surface by adsorption. The growth of the scale layer can then follow up by successive traps. Consequently, we understand that it is necessary to well characterise this nucleation phase which, even though does not automatically conduct to scaling, remains absolutely fundamental for the scaling process.

For characterise this nucleation which is not detectable by classic methods such as the turbidimetry or the particles counting, we have developed a so-called "Fast Controlled Precipitation (FCP) method which consists in initiating the precipitation from a calcifying water by a progressive degassing. The precipitation is followed by the measurement of the pH and the conductivity.

We can frequently meet tow types of water in the real world: the ones which do not contain any  $\text{CaCO}_3$  nucleus and the other ones in which the nucleation has already occurred. Therefore, it is necessary to use an aggressive water (that is a water without any  $\text{CaCO}_3$  nucleus) so that we can clearly demonstrate the nucleation phenomenon.

For our study, we have chosen a commercial sparkling water, Salvetat, which is calcic-bicarbonated type. After a dilution of 50% by a demineralised water, this water is then led to a calcifying range by a moderate degassing. Its oversaturation level is determined by the LPL software.

For well determine the nucleation threshold, the water to be studied is always compared to the same water whose precipitation is blocked by a scale inhibitor of great efficiency. The obtained results show that it is possible to distinguish the phase of heterogeneous nucleation (at low level of oversaturation) from that of homogeneous nucleation (at high level of oversaturation).

This evaluation method allows to give evidence the role of previous natural nucleation as well as the role of "nucleus maker" of certain materials in contact with water. After the validation of the feasibility of the method, we have applied this method to a river water which is served as the source for a big cooling circuit. This allows to determine the oversaturation level to be not exceeded during exploitation.

Thus, in an industrial circuit, the water can be in different states which can be characterised by the FCP method: no scaling (this is the research state), in precipitating or already containing some nuclei of  $\text{CaCO}_3$  precipitation. So it is interesting to dispose of a sensor which gives a regular evaluation of the scaling potential of the water in this circuit.

For this purpose, different requirements are integrated in the Gravimetric Method on previously scaled tubes developed in our laboratory. Thus, this is an accelerated method as well as a realistic one regarding the thermodynamic conditions in the real-world scaling phenomenon.

In this method, the tubes used are in stainless steel or titanium which are previously scaled. Their diameter is about 0.5 inch and the length is 10 cm. With a mass of about 30 mg, these tubes can be easily weighed on an accurate balance. Thus we can express, in  $\text{g/m}^2/\text{day}$ , the scaling potential of a water.

Practically, each tube is crossed by water in the circuit and it is then weighed after a certain numbers of hours which depends on the circuit's characteristics. With a sufficient number of tubes, we can follow the evolution of the scaling potential of water in the circuit more frequently and more precisely.

The efficiency of scale inhibitors is also easily calculable. Moreover, this method allows to measure very weak velocity of scaling, even in cold water.

## **RESUMÉ**

Les travaux de recherche effectués depuis une trentaine d'années, sur les mécanismes d'entartrage ont montré le rôle essentiel de la phase de germination du carbonate de calcium. En effet, ce sont ces germes de  $\text{CaCO}_3$  qui vont, soit se former directement sur les surfaces des matériaux, soit être piégés par adsorption sur les dites surfaces. La croissance de la couche de tartre peut alors se poursuivre par piégeages successifs ou par croissance des germes déjà déposés. On comprend ainsi la nécessité de mieux caractériser cette phase de germination qui, même si elle ne conduit pas automatiquement à un entartrage, reste tout à fait fondamentale pour le processus d'entartrage.

Pour caractériser cette germination, qui n'est pas décelable par des méthodes classiques, comme la turbidimétrie ou le comptage de particules, on a mis en œuvre la technique de Précipitation Contrôlée Rapide (Fast Controlled Precipitation or FCP) qui consiste à amorcer la précipitation d'une eau calcifiante par un dégazage progressif. La précipitation est suivie par la mesure du pH et de la conductivité.

Dans la pratique on peut rencontrer deux types d'eaux : celles qui ne contiennent aucun germe de précipitation et celles qui ont déjà amorcé leur germination. Aussi, a-t-il été nécessaire, pour bien mettre en évidence le phénomène de germination, de partir d'une eau franchement agressive, donc en principe sans germes. Le choix s'est porté, pour les études de laboratoire, sur une eau gazeuse bicarbonatée-calcique du commerce (eau de Salvetat) diluée à 50% à l'aide d'eau déminéralisée. Cette eau est ensuite portée par dégazage modéré dans le domaine calcifiant, à un niveau de sursaturation déterminé calculé à l'aide d'un logiciel de type Legrand-Poirier.

Pour bien déceler le seuil de germination, l'eau étudiée est toujours comparée à une même eau dont la précipitation est bloquée à l'aide d'un inhibiteur extrêmement efficace à très faible dose. Les résultats obtenus montrent qu'il est alors possible de distinguer la phase de germination hétérogène (celle qui se produit pour des sursaturations modérées) de la phase de germination homogène (à sursaturation élevée). Cette méthode d'essai permet également de mettre en évidence le rôle des

germinations naturelles préalables ainsi que le rôle éventuellement « germinateur » de certains matériaux avec lesquels l'eau est en contact. Après la mise en évidence de la faisabilité de la méthode, on a appliqué cette technique à une eau de rivière destinée à l'alimentation d'un très gros circuit de refroidissement. Ceci permet de déterminer le niveau de sursaturation à ne pas dépasser en exploitation.

Ainsi, dans un circuit industriel, l'eau véhiculée peut se trouver dans différents états que l'on peut caractériser par la méthode FCP: *non entartrante* (c'est l'état recherché), en *voie de précipitation*, ou *contenant déjà des germes* de précipitation. Il est alors intéressant de disposer d'un capteur qui donne une évaluation régulière du pouvoir entartrant de l'eau de ce circuit. A cet effet, la méthode gravimétrique sur tubes pré-entartrés, qui est développée ici, intègre ces différents impératifs, de manière à être à la fois, une méthode accélérée, et une technique réaliste vis-à-vis des conditions thermodynamiques que l'on rencontre dans les entartrages réels.

Les matériaux utilisés pour ces essais sont des tronçons de tubes en acier inoxydable ou en titane, pré-entartrés, dont le diamètre est de l'ordre d'un demi-pouce et dont la longueur est de 10 cm. Ces tubes, d'une trentaine de grammes, peuvent être pesés aisément sur une balance de précision au  $1/10^{\text{ème}}$  de mg, et ainsi on peut exprimer, en  $g/m^2/\text{jour}$ , le pouvoir entartrant de l'eau.

D'un point de vue pratique, chaque tube est traversé par l'eau du circuit et est pesé à l'issue d'un nombre d'heures qui dépend des caractéristiques du circuit. Avec un nombre suffisant de tubes, on peut suivre l'évolution du pouvoir entartrant de l'eau du circuit avec une fréquence et une précision plus élevées. L'efficacité des inhibiteurs est alors aisément chiffrable. Cette méthode permet de mesurer des vitesses d'entartrage très faibles, même en eau froide.

## INTRODUCTION

Lorsqu'on se trouve confronté à des problèmes concrets d'entartrage, on ne peut pas se contenter d'une approche thermodynamique du problème, si rigoureuse soit-elle. Ainsi, dans une étude déjà ancienne [Leroy P. et al., 1993], on a pu montrer, sans ambiguïté, que des eaux extrêmement proches sur le plan de la composition comme sur le plan thermodynamique avaient des comportements très différents vis-à-vis de l'entartrage. On a même démontré [Ladel J., 1998], [Lédion J. et al., 1998], que deux eaux, identiques quant à la composition, l'une synthétique, l'autre naturelle, avaient des pouvoirs entartrants très différents.

Or les phénomènes d'entartrage peuvent être généralement décrits par un mécanisme de germination-croissance. La germination peut être locale ou globale, c'est-à-dire concernant toute la masse liquide. Dans ce dernier cas, le plus fréquent, l'entartrage est tributaire de la précipitation du carbonate de calcium, à partir d'une eau sursaturée vis-à-vis de l'équilibre calcocarbonique. Dans ce cas, certains germes, provenant de la précipitation de l'eau, sont adsorbés par les parois métalliques ou isolantes (verre, polymères, etc.) et provoquent un entartrage progressif. Ainsi, la germination initiale est tout à fait cruciale, car c'est d'elle que dépendent toutes les évolutions ultérieures. Par ailleurs, on a pu montrer [Lédion J. et al., 1993, 1994] que plus les germes étaient petits, plus l'entartrage était rapide.

Pour caractériser cette germination, il convient donc de s'intéresser aux conditions qui provoquent la précipitation du carbonate de calcium dans une eau naturelle ou industrielle. L'approche

thermodynamique basée sur le calcul, le plus rigoureux possible, de la situation de l'eau vis-à-vis de l'équilibre calcocarbonique constitue une étape nécessaire, mais insuffisante, pour caractériser le système physicochimique. En effet, comme dans tout phénomène physicochimique de type activé, le dépassement du produit de solubilité de  $\text{CaCO}_3$ , n'entraîne pas, automatiquement, la formation de germes de précipitation.

Diverses études [Leroy P., 1991], [Tarits. C., 1990], [Le Duigou, 1982] ont montré que la précipitation spontanée et irréversible du carbonate de calcium n'intervenait que pour des sursaturations élevées de l'ordre de 30 à 40 fois le produit de solubilité. Dans ce cas, et seulement dans ce cas, la germination est immédiatement suivie d'une croissance rapide des germes ainsi formés. On évolue donc rapidement vers la formation de petits cristaux. On parle dans ce cas de **précipitation homogène**. Quand ce phénomène se produit, l'eau devient extrêmement entartrante, mais pour une durée très limitée, correspondant au début de précipitation [Lin et al., 2005].

Lorsque le niveau de sursaturation de l'eau d'un circuit est plus modéré (entre 4 et 30 fois le produit de solubilité) une germination reste possible, bien que plus difficile. L'apparition de germes va dépendre du niveau de sursaturation atteint et des impuretés diverses contenues dans l'eau. Ces impuretés peuvent être des particules qui servent de support aux germes et qui vont donc jouer un rôle accélérateur. Inversement, d'autres particules colloïdales, comme certaines argiles [Hui F. et al., 2004], chargées négativement, joueront un rôle inhibiteur. Enfin, certaines substances organiques ou minérales, naturelles ou artificielles, seront des inhibiteurs de germination.

Or ce type de germination, appelée germination hétérogène, même si elle est plus difficile, se trouve être à la base de la plupart des entartrages classiques. Les germes qui se forment dans ces conditions sont des germes labiles (ou instables), chargés positivement [Legrand et al., 1979] qui peuvent tout de même être adsorbés sur toute surface chargée négativement. Si ces germes ne sont pas piégés par les surfaces, ni adsorbés sur d'autres particules colloïdales chargées négativement, ils peuvent eux-mêmes réagir avec des inhibiteurs d'entartrage. Ceci conduit alors à une **consommation progressive des inhibiteurs** employés dans le circuit.

Il est donc nécessaire de disposer d'une méthode expérimentale qui puisse permettre de déceler, à quel stade de sursaturation, une eau déterminée pouvait produire une germination hétérogène, puis une germination homogène. Parmi les méthodes de suivi de l'entartrage, actuellement existantes [Hui. F. et al., 2003], il est apparu que la Précipitation Contrôlée Rapide (ou FCP = Fast Controlled Precipitation) pouvaient avantageusement être utilisée. On se propose donc de montrer que l'on peut ainsi distinguer, de manière précise, les différents types de germination ainsi que les interactions de ces germinations avec les substances inhibitrices.

## II - ESSAIS AMELIORÉS DE PRÉCIPITATION CONTRÔLÉE RAPIDE (FCP)

### II - 1 - Principe de l'essai de Précipitation Contrôlée Rapide

Le principe de base de la méthode est d'élever progressivement le niveau de sursaturation de l'eau étudiée par agitation, et donc dégazage du CO<sub>2</sub>. lorsque c'est possible, on peut, au laboratoire, partir d'une eau agressive (donc ne contenant pas, en principe, de germes de CaCO<sub>3</sub>), la ramener à l'équilibre calcocarbonique et élever son facteur de sursaturation  $\delta$  de 1, jusqu' à précipitation pour une valeur comprise entre 25 et 40 (ou au-delà si nécessaire), selon la qualité de l'eau.

La méthode de Précipitation Contrôlée Rapide (FCP) a été mise au point dans un travail antérieur [Lédion J. et al. 1998]. On a ensuite développé des améliorations pour mieux mettre en évidence de très faibles précipitations, tout en minimisant certains facteurs parasites, liés aux matériaux qu'il est nécessaire d'utiliser pour mettre en œuvre la méthode.

### II - 2 - Conditions thermodynamiques recherchées

Pour les eaux utilisées, la nécessité d'obtenir un coefficient de sursaturation  $\delta$  minimum, de l'ordre de 25 à 40, en général nécessaire pour atteindre le domaine de la précipitation homogène, implique aussi une agitation et une température telle que cette valeur de  $\delta$  soit atteinte à l'issue d'un temps raisonnable, compris entre 15 et 35 minutes. On travaille soit à la température ambiante (autour de

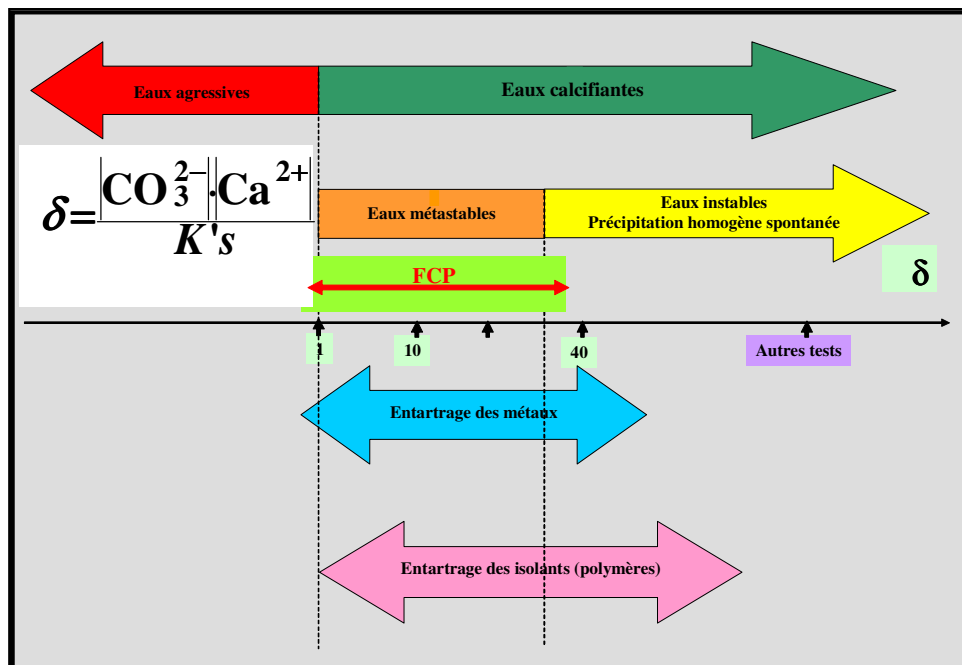


Figure 1 : Situation de l'eau d'un circuit de refroidissement (CRF) vis-à-vis de l'équilibre calcocarbonique 21°C) pour effectuer le dégazage, soit à une température plus élevée, dans un bain thermostaté, si nécessaire. Le pH d'équilibre avec l'atmosphère se situe généralement entre 8,5 et 8,8 ce qui permet

d'obtenir aisément, pour toutes ces eaux, un niveau de sursaturation suffisant. On a reporté sur la figure 1 les différents domaines thermodynamiques et les plages d'utilisation de la méthode.

### II - 3 – Dispositif expérimental

Dans le protocole amélioré (figure 2)., on utilise des réacteurs à 3 cols de 0,5 litre, on choisit des agitateurs et des barreaux aimantés identiques. Le volume d'eau utilisé est de 300 cm<sup>3</sup>. La vitesse de rotation des agitateurs, contrôlée par stroboscope, est de 600 tr.min<sup>-1</sup>. Le protocole de mesure reste inchangé (points de mesure à 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10 minutes, puis toutes les 5 minutes). Ce protocole optimisé permet de minimiser les effets électrostatiques parasites, induits par le frottement des barreaux recouverts de PTFE sur le verre du récipient[Callot P. et al., 1998], ainsi que les échanges thermiques entre le récipient et l'agitateur magnétique. On a ainsi une meilleure répétabilité des mesures

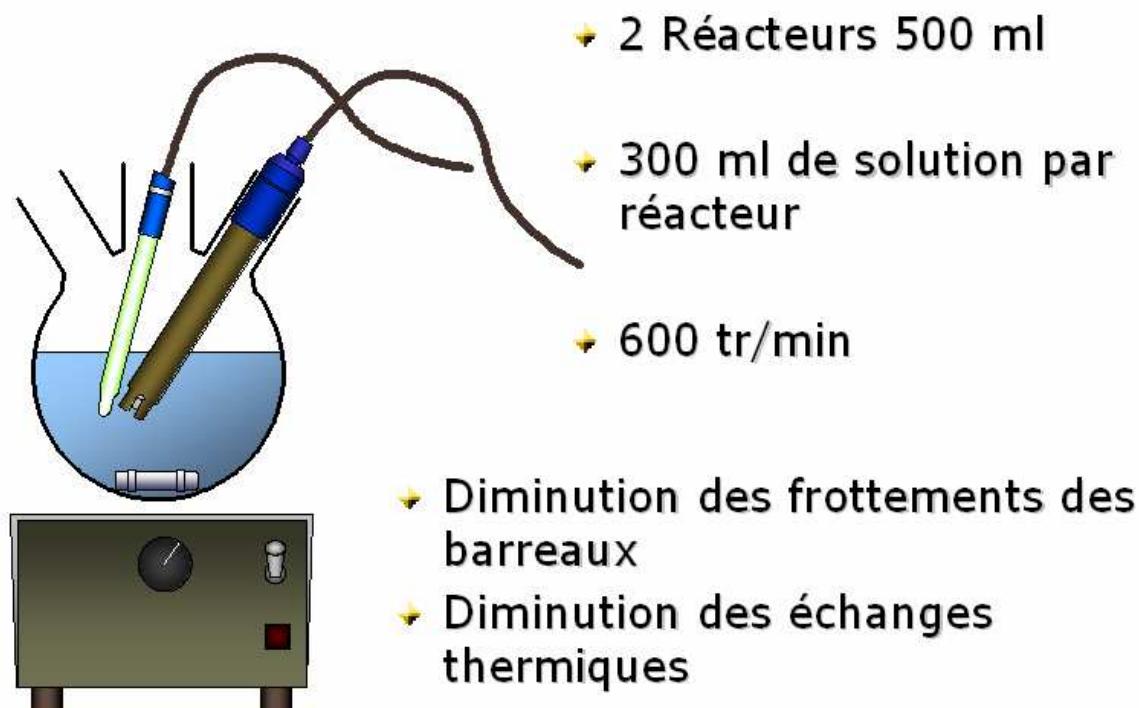


Figure 2: Dispositif expérimental amélioré du test FCP

## III – RÉSULTATS ET DISCUSSION

### III - 1 Germination à partir d'une eau agressive

Pour bien mettre en évidence le mécanisme de germination, il est nécessaire de partir d'une eau qui, a priori, ne contient aucun germe. A cette fin on utilise, au laboratoire, de l'eau embouteillée de Salvetat, diluée à 50%, qui est livrée fortement agressive. Le test FCP étant toujours comparatif, il est effectué, d'une part avec l'eau sans ajout, d'autre part avec la même eau additionnée de quelques mg d'un inhibiteur solide. De cette manière on obtient, par le suivi du pH, sur l'eau traitée (T), la

courbe de mise en équilibre de l'eau avec l'atmosphère, puisque la précipitation est inhibée. On peut alors, par comparaison, déterminer de manière précise le seuil de précipitation pour l'eau non traitée (NT). L'essai est poursuivi jusqu'à ce que l'eau soit largement précipitée (phase de croissance qui suit la précipitation homogène). Les résultats relatifs à cette eau sont reportés sur la figure 3. On remarque, dans les conditions opératoires utilisées, que la précipitation se produit, pour l'eau non traitée à l'issue de 30 minutes d'essai. L'examen des courbes de résistivité permet de distinguer 3 phases. La première, de 0 à 15 min, correspond à une modification des espèces présentes (hydrogénocarbonates transformés en carbonates). La seconde, de 15 à 30 min est relative à la précipitation hétérogène. En effet, à ce stade, le pH est suffisamment élevé, proche de l'équilibre avec l'atmosphère, et il n'y a plus d'évolution des espèces carboniques. Enfin, la troisième phase, au-delà de 35 minutes, correspond à la précipitation homogène. Pour l'eau contenant l'inhibiteur, on n'observe que deux phases : la phase initiale et la phase de précipitation hétérogène qui se poursuit pendant toute la durée de l'essai. Il est à noter que la pente de la courbe de résistivité, lors de la germination hétérogène, est pratiquement la même pour l'eau traitée et pour l'eau dépourvue d'inhibiteur. Ceci permet de montrer que l'inhibiteur utilisé est bien un inhibiteur de croissance et non pas d'un inhibiteur de germination.

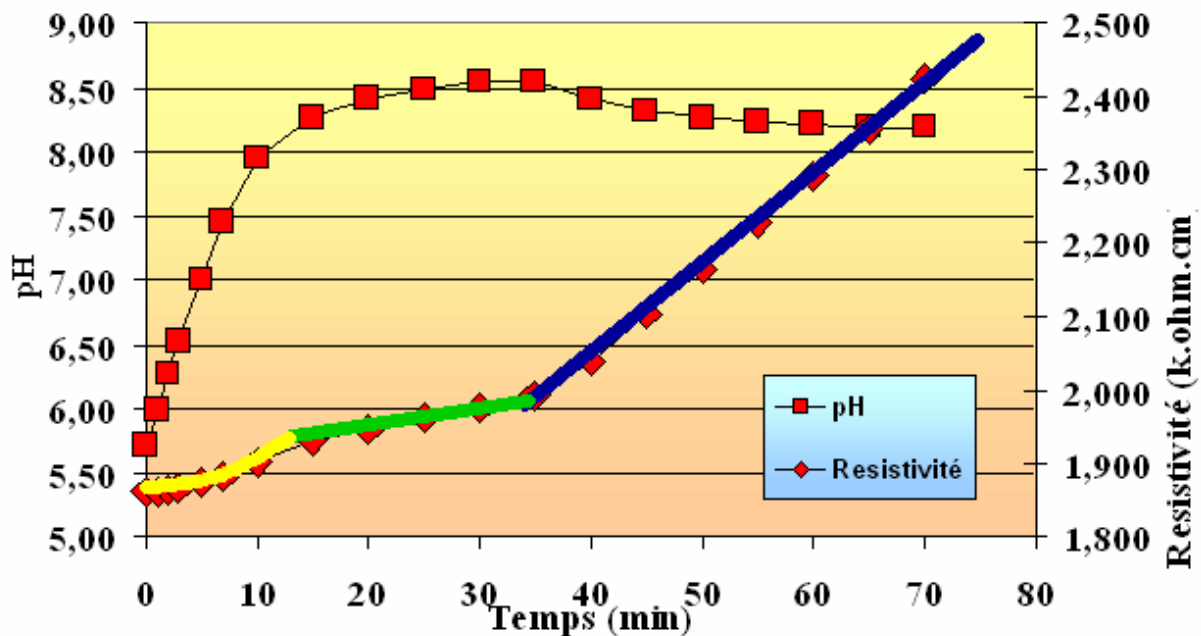


Figure 3 : Courbes FCP montrant les différentes phases de germination (eau non traitée)

### III - 2 Cas d'une eau contenant déjà des germes de $\text{CaCO}_3$

Le suivi du processus de germination-croissance, tel qu'il est caractérisé ci-dessus, devient très différent si l'eau utilisée contient déjà des germes de  $\text{CaCO}_3$ . La figure 4 est relative à un test FCP effectué également avec de l'eau de Salvetat diluée à 50%. Lors de l'essai, on compare le comportement de cette eau, prédégazée jusqu'à pH 7, avec celui de la même eau qui a subi un traitement électrochimique sous -2V pendant 1 min. On constate, sur cette figure, que la montée en pH est beaucoup plus lente pour l'eau précipitée (eau « traitée »), ce qui laisserait croire que cette eau est peu entartrante. En revanche, la courbe de résistivité montre bien que l'on a à faire à une eau précipitée : les 3 différentes phases signalées ci-dessus ont disparu, la courbe de résistivité est quasi linéaire, ce qui montre que, dans ce cas, il n'y a plus qu'un processus de croissance des germes préexistants, sans nouvelle germination.

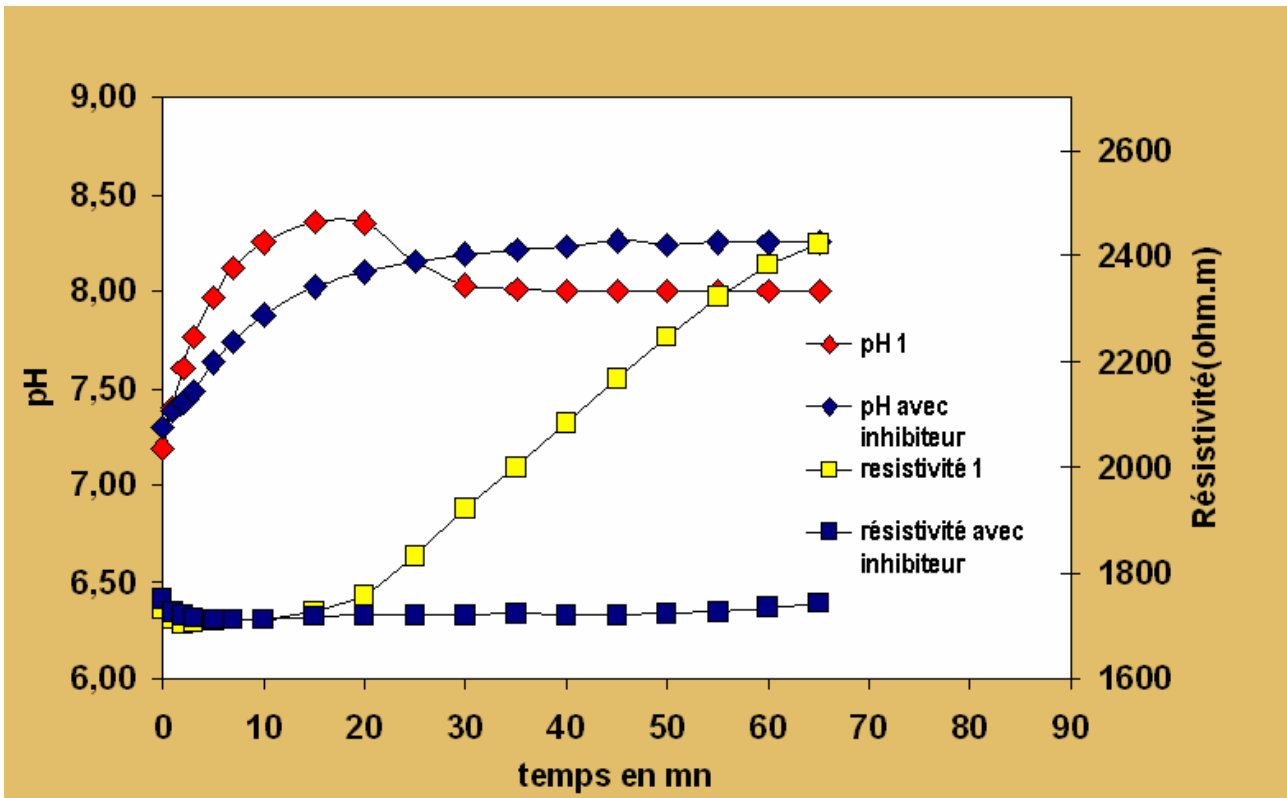


Figure 4 : Courbes FCP montrant la différence entre une eau naturelle et la même eau traitée électrochimiquement, contenant des germes de  $\text{CaCO}_3$



### III - 3 - Cas pratique d'une industrielle (eau de surface) faiblement entartrante

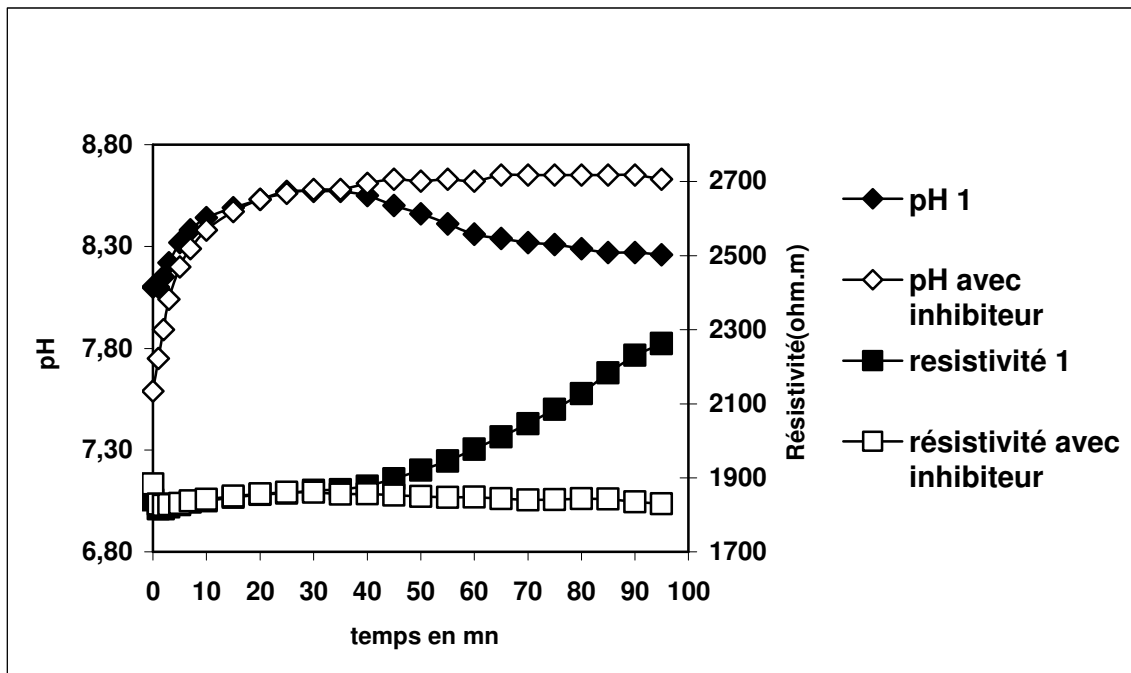


Figure 5 : Courbes FCP relative à une eau de rivière

On a reporté sur la figure 5 les courbes FCP tracées sur une eau de rivière utilisée comme appoint d'un circuit de refroidissement avec aéroréfrigérant. L'essai a été conduit en bain thermostaté à 32°C, température nécessaire à l'obtention d'un essai de durée raisonnable. A noter que le circuit où elle est utilisée peut se trouver à cette température. La précipitation a lieu après 40 min d'essai et les calculs donnent, pour ce seuil de germination homogène, un niveau de sursaturation de l'ordre de 35. Compte tenu du facteur de concentration du circuit, du pH maximal obtenu dans la tour, de la température exacte de l'eau, du TH calcique et du TAC, l'exploitant peut ainsi disposer des éléments nécessaires pour ajuster le traitement, afin de ne pas atteindre le domaine de la germination homogène.

## IV – ÉVALUATION DU POUVOIR ENTARTRANT D'UN CIRCUIT

### IV - 1 But recherché

L'utilisation de la méthode FCP, permet de déterminer le niveau de sursaturation critique, correspondant au seuil de germination homogène, à ne pas dépasser dans un circuit. Sauf à travailler dans le domaine agressif, ce qui risque d'être très onéreux, l'exploitant est contraint de fonctionner dans le domaine de la germination hétérogène, avec ou sans traitement. Il est alors intéressant d'évaluer avec précision le pouvoir entartrant résiduel du circuit. La technique de gravimétrie sur tubes pré-entartrés permet de le faire aussi bien au laboratoire que sur site.

## IV - 2 Dispositif utilisé

Le dispositif utilisé repose sur la technique de gravimétrie sur tubes pré-entartrés [Hui. F. et al., 2003]. Pour ce faire, on utilise des tronçons de tubes de matériaux non corrodables en titane ou en acier inoxydable. Ces tronçons ont 10 cm de longueur et pèsent de l'ordre de 10 à 30 g. On peut donc les peser sur une balance de précision au  $1/10^{\text{e}}$  de mg. Ces tubes subissent, en laboratoire, un pré-entartrage destiné à recouvrir complètement le métal sous-jacent.

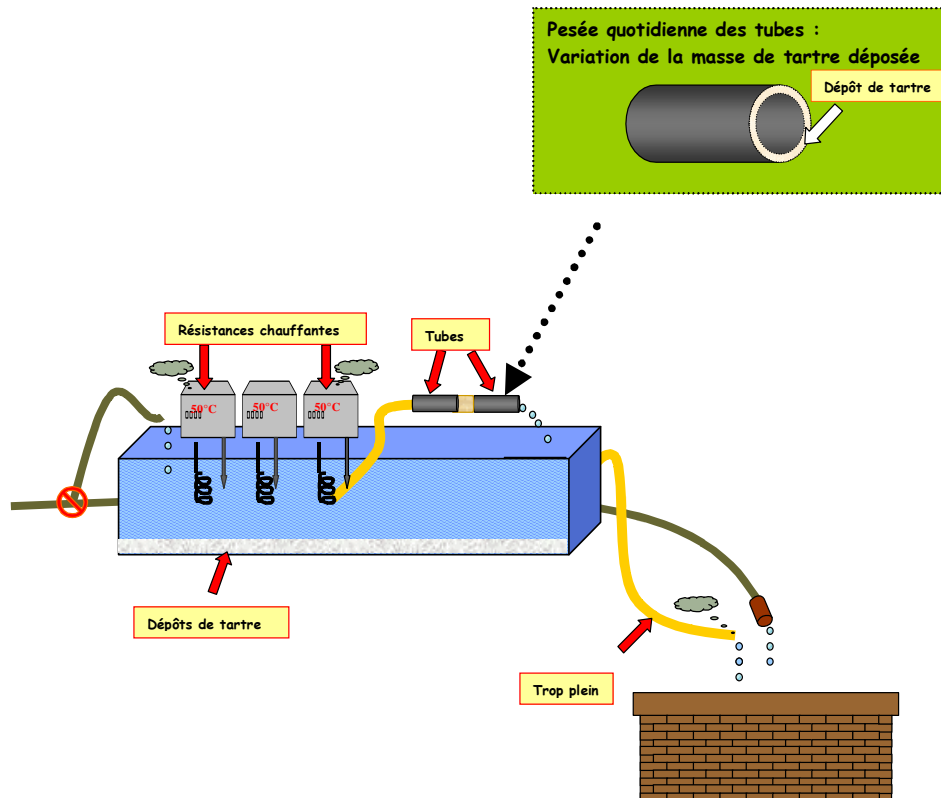


Figure 6 : Dispositif de laboratoire utilisé pour le pré-entartrage et, ensuite, pour la détermination du pouvoir entartrant de l'eau de ce circuit.

La figure 6 donne schématiquement le dispositif employé en laboratoire. On dispose plusieurs tubes en séries, afin de pouvoir faire des pesées journalières sur ces tubes en vue d'obtenir une valeur moyenne. Pour l'évaluation du pouvoir entartrant d'un circuit industriel, les tubes sont placés en dérivation du circuit de refroidissement et sur des périodes plus ou moins longues, selon le niveau du pouvoir entartrant du circuit.

## IV - 3 – Tubes utilisés

Pour des raisons de facilité de manipulation, on n'utilise que des tubes métalliques en titane où l'adhérence du tartre pré-déposé est assurée. Ces derniers étant très légers, la précision des mesures, sur balance au  $1/10^{\text{e}}$  de mg en est facilitée.

#### IV - 4 – Principe de l'évaluation du pouvoir entartrant

Sur la figure 7, on a reporté la prise de masse d'un tube d'acier inoxydable qui s'entartré dans une eau très entartrante. On voit que la masse déposée, en  $\text{g/m}^2$  évolue différemment entre le début de l'essai et la partie finale.

Dans un premier temps, on observe une croissance de type parabolique qui devient ensuite linéaire au-delà de 50h. La première partie (A) correspond au recouvrement progressif de la surface

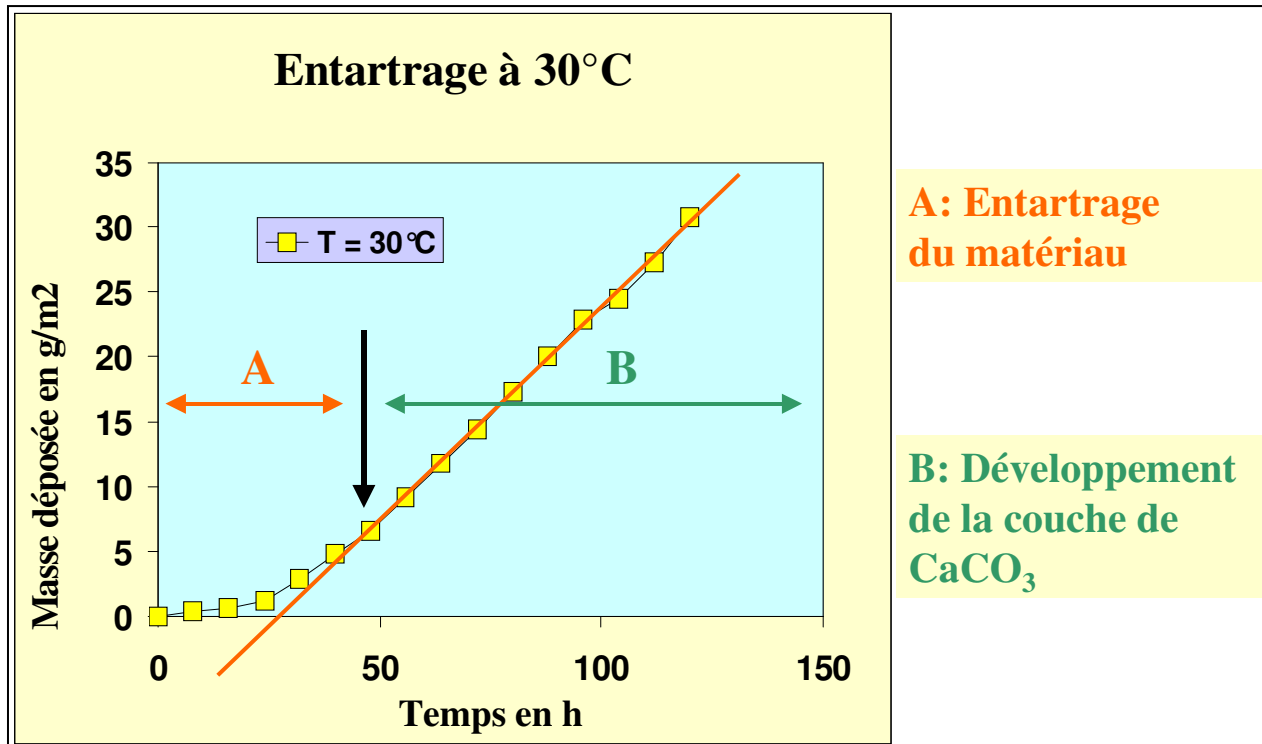


Figure7 : Essai d'entartrage, à 30°C, d'un tube d'acier inoxydable austénitique,

A : Recouvrement du métal, B : Croissance de la couche de  $\text{CaCO}_3$

métallique par le tartre de  $\text{CaCO}_3$ . Dans une seconde partie (B) la masse croît linéairement. On a donc simplement croissance de la couche de tartre.

De ces observations, on peut tirer plusieurs conclusions :

1. En chaque point de la courbe, la dérivée de cette courbe donne une vitesse d'entartrage qui peut être exprimée en  $\text{g/m}^2/\text{jour}$ .
2. La vitesse *minimale* d'entartrage est celle qui est observée au temps  $t = 0$ , c'est-à-dire sur un tube propre non-entartré.
3. La vitesse *maximale* d'entartrage est obtenue lorsque le tube est totalement recouvert et cette vitesse est constante (pour l'eau d'un circuit dont toutes les caractéristiques sont par ailleurs constantes). C'est cette vitesse qui donne la valeur du pouvoir entartrant de l'eau.

#### IV - 5 Application aux tubes utilisés pour l'évaluation

Sur la figure 8, on reporte un exemple de prise de masse, lors du pré-entartrage d'un tube en titane. On vérifie bien, que, dans ce cas, après 20h d'entartrage, la surface est totalement recouverte et qu'après 50 h de recouvrement, le tube est parfaitement apte à être utilisé pour déterminer le pouvoir entartrant d'un circuit.

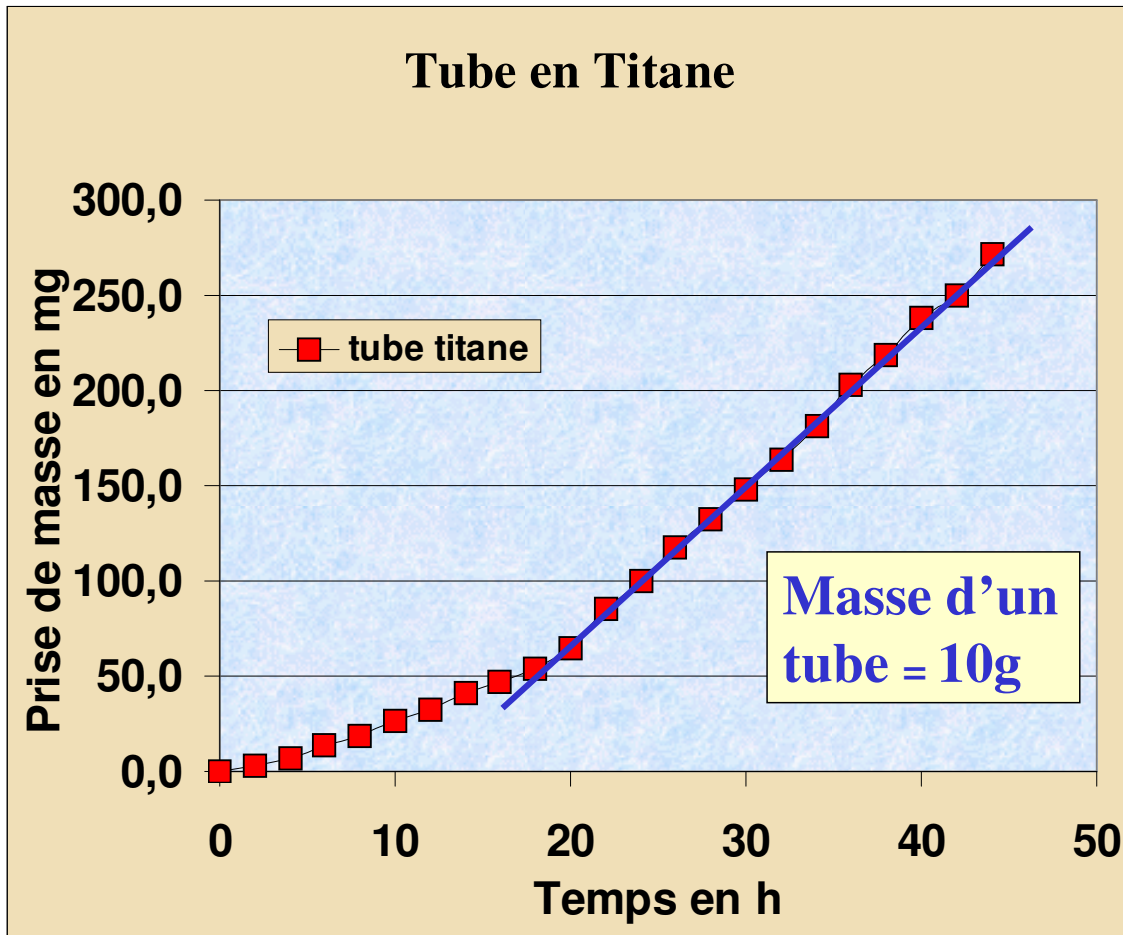


Figure 8 : Suivi du pré-entartrage d'un tube de titane

#### IV – 6 - Sensibilité du dispositif

La sensibilité du dispositif dépend essentiellement du nombre de tubes utilisés lors d'une pesée et de la durée qui s'écoule entre deux pesées.

Pour un lot de 5 tubes  $\varnothing = 15$  mm,  $L = 100$  mm on a une surface interne de  $204 \text{ cm}^2$ . En pesant au  $1/10^{\text{ème}}$  de mg un lot de 5 tubes, si on considère que l'entartrage est certain lorsque la prise de masse est égale ou supérieure à 0,5 mg et si l'on pèse après 24h, on obtient un seuil de détection de

0,025 g/m<sup>2</sup>/j. Ceci est très nettement inférieur au niveau pratique de 1g/m<sup>2</sup>/j considéré par les praticiens comme seuil critique pour les problèmes d'entartrage de circuits industriels classiques.

#### IV - 7 Application à un essai d'entartrage, sur eau peu entartrante, à froid

La figure 9 montre l'entartrage comparatif de deux tubes (1 tube pré-entartré, 1 tube propre) dans une eau volontairement peu entartrante, à basse température (15°C). On vérifie bien qu'il subsiste un pouvoir entartrant très faible dans l'eau de ce circuit (0,67 g/m<sup>2</sup>/j) et que ce faible pouvoir entartrant n'entraîne aucun entartrage sur le tube propre. On confirme, par ce type d'essai que, pour un matériau donné, il existe un seuil de pouvoir entartrant, au-dessous duquel l'entartrage ne peut pas démarrer. En revanche, le même matériau déjà entartré continuera à prendre du poids.

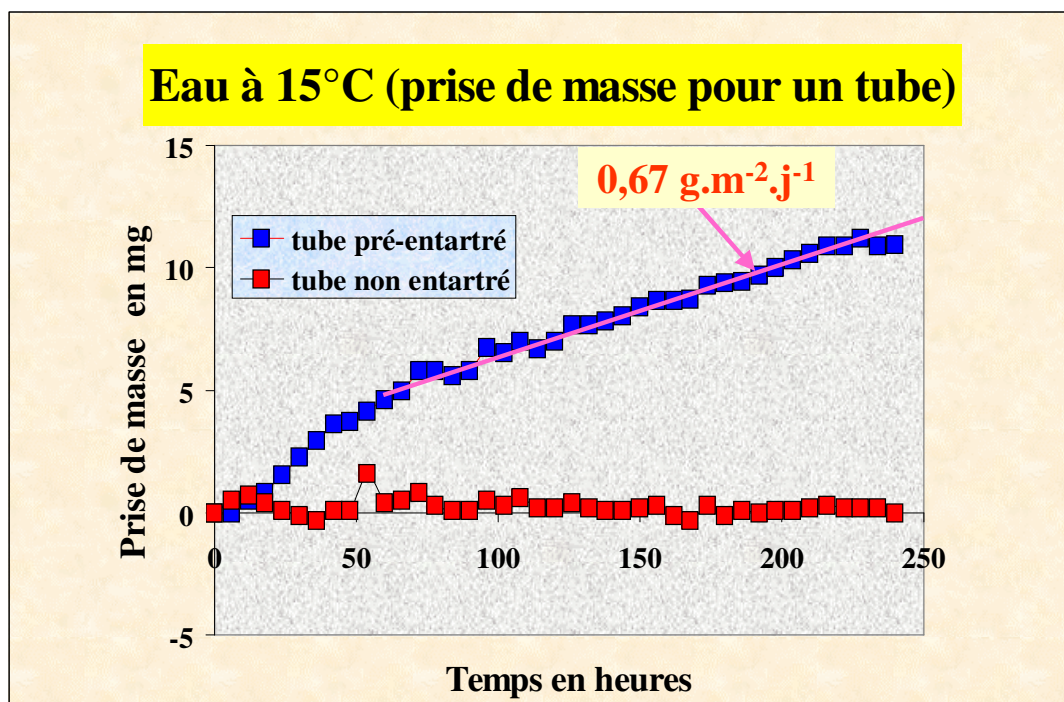


Figure 9 : Différence d'entartrage entre une surface « propre » et une surface déjà entartrée

#### IV – 8 - Application à la détermination du pouvoir entartrant résiduel d'un circuit traité

On a regroupé sur la figure 10, les résultats obtenus pour une durée de 4 mois sur un circuit de refroidissement. Les chiffres en abscisse correspondent aux jours de l'année et, en ordonnée, à la prise de masse exprimée en g/cm<sup>2</sup>/j, ce qui correspond au pouvoir entartrant du circuit. Lorsqu'une masse unique correspond à la moyenne de plusieurs jours, la valeur a été reportée sur tous les jours correspondants. En superposition, on a reporté, également en ordonnée, le facteur de sursaturation

réel du circuit  $\delta = \frac{|\text{CO}_3^{2-}||\text{Ca}^{2+}|}{K's}$  vis-à-vis de l'équilibre calcocarbonique. Ce facteur de

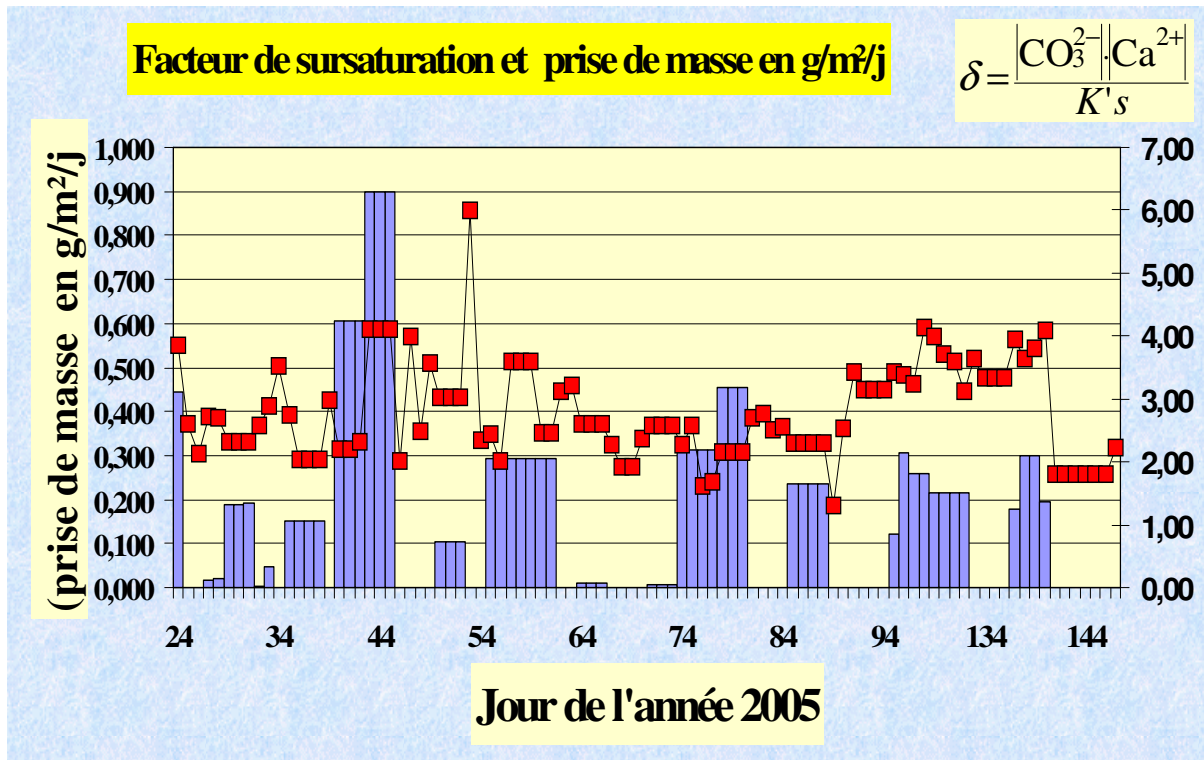


Figure 10 : Pouvoir entartrant journalier et évolution du facteur de sursaturation  $\delta$

sursaturation est calculé à partir des données des analyses chimiques effectuées sur l'eau du circuit. Le logiciel de calcul utilisé est basé sur la méthode de Legrand-Poirier-Leroy.

On constate donc, à la lecture de ce graphique, que le pouvoir entartrant de ce circuit, par ailleurs convenablement traité, n'est pas nul. Les rares valeurs à zéro sont simplement dues au fait que, ces mesures ne sont faites que sur 24h. On se trouve dans le cas où le tartre n'est pas suffisamment adhérent pour une telle durée de dépôt, et qu'il a été éliminé lors du rinçage. En ce qui concerne le facteur de sursaturation, il évolue, grosso modo, entre 2 et 4, sauf pour le point correspondant au jour 53 où un incident d'exploitation s'est produit, entraînant une insuffisance du traitement.

Si l'on fait la moyenne du pouvoir entartrant sur les jours où l'on a enregistré une prise de masse, en éliminant les jours où la prise de masse paraît nulle, on obtient un pouvoir entartrant, sur la période considérée, de 0,27 g/m<sup>2</sup>/jour ce qui est une valeur relativement faible, mais qui montre, a contrario, que le pouvoir entartrant du circuit n'est pas nul malgré la présence, sur cette installation, d'un traitement antitartre très poussé.

Ceci a pour conséquence que si l'ensemble du circuit est propre et non entartré (échangeur, packing, etc.) il n'y a pas de risque sérieux d'entartrage. Mais si le circuit comporte au contraire des zones déjà entartrées, les surfaces correspondantes peuvent continuer à s'entartrer, même si le pouvoir entartrant est relativement faible (de l'ordre de 0,3g/m<sup>2</sup>/j).

## CONCLUSIONS

En tenant compte des résultats obtenus en laboratoire comme sur des installations industrielles on peut affirmer que :

- 1) La méthode FCP de Précipitation Contrôlée Rapide permet une détermination rapide du seuil thermodynamique de germination homogène du CaCO<sub>3</sub> à ne pas dépasser
- 2) La détermination du pouvoir entartrant de l'eau d'un circuit quelconque est possible sur site.
- 3) Cette détermination doit se faire en prenant la moyenne de plusieurs jours lorsque le pouvoir entartrant du circuit est faible (ce qui doit être la situation normale).
- 4) Un traitement poussé avec l'utilisation d'inhibiteurs ne réduit pas forcément le pouvoir entartrant à 0. Ce pouvoir entartrant résiduel, lorsqu'il est observé, est sans doute lié à la présence de germes de CaCO<sub>3</sub> déjà présents dans l'eau d'appoint.
- 5) Les surfaces déjà entartrées peuvent donc continuer à s'entartrer même lorsque le pouvoir entartrant est faible (par exemple entre 0 et 0,3 g.m<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>), alors que les surfaces "propres" ne s'entarrent pas.
- 6) Avec un faible pouvoir entartrant, l'adhérence du tartre qui se dépose ne devient tangible que progressivement (il faut quelque fois plusieurs jours).
- 7) Un nettoyage continu élimine donc les amorces de dépôt avant qu'ils ne deviennent adhérents (effet bénéfique du nettoyage en continu des tubes d'échangeur).
- 8) Les arrêts "à sec" sont à éviter dans la mesure du possible car le séchage du packing des tours de réfrigération entraîne son entartrage par évaporation de l'eau.
- 9) Une "crise" d'entartrage, même limitée à quelques heures, suffit pour que l'entartrage puisse continuer ensuite, même avec une eau de faible pouvoir entartrant.

## BIBLIOGRAPHIE

Callot P., Derrien F. et Stark V. 1998, Appréciation du caractère entartrant d'une eau à l'aide d'un essai de précipitation. Journal Européen d'Hydrologie, 28, 3, 309-323,.

Hui F., J.Lédion. 2002. Méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant de l'eau. Journal Européen d'Hydrologie 33 (1) : 41-52.

Hui F., Yang J. et Lédion J., Evaluation gravimétrique des vitesses d'entartrage sur tubes témoins. European Journal of Water Quality, 34, 221-234, 2003

Hui F., Yang J., Palmier C., Lédion J., Evaluation of a new type of solid scaling inhibitor with a very low solubility. European Journal of Water Quality, 36,1, 39-48, 2005

Ladel J., P. Leroy. 1998. Mise en évidence de l'effet inhibiteur de métabolites d'algues planctoniques sur la précipitation du carbonate de calcium dans les eaux naturelles d'origine superficielle. Journal Européen d'Hydrologie 28 (1) : 69-86

LeDuigou A., 1982 « Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage » *Thèse Dr.Ing.* ENSAM, Paris.

Lédion J., Y. Gueugnon, C. Ribal, P. Combaz, J. Verdu. 1993. L'entartrage des Matières Plastiques. TSM l'Eau 7-8 : 355-360.

Lédion J., P. Leroy. 1994. Nouvelle méthode d'évaluation des procédés " antitartre" physiques. Tribune de l'eau 567 (7) : 43-49.

Lédion J., B. François, J. Vienne. 1998. Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par Précipitation Contrôlée Rapide. Journal Européen d'Hydrologie 28 (1) : 15-35.

Legrand L. et Leroy P. 1979, Comportement des suspensions aqueuses de carbonate de calcium, La technique de l'eau et de l'assainissement, N° 394, 19-25.

Leroy P., W. Lin, J.Lédion, A. Khalil. 1993. Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux à l'aide d'essai d'électrodéposition – étude comparative de plusieurs méthodes. J. Water SRT-Aqua 42(1): 23-29.

Lin W., Lédion J., Leroy P., Hui F., 2005, Etude de l'adoucissement thermique de l'eau par dégazage forcé du CO<sub>2</sub> dissous, European Journal of water quality, tome 36, 2.,209-218.

Tarits C. 1990, Etude des variations de composition isotopique du carbone et de l'oxygène dans le domaine de la précipitation homogène du carbonate de calcium, Thèse de doctorat, Paris V.