

FORMATION DU TARTRE EN EAU DE MER SYNTHETIQUE PAR LA VOIE CHIMIQUE DU DEGAZAGE CONTROLE - ETUDE DE LA PRECIPITATION HOMOGENE ET HETEROGENE

GHEMMIT Naima¹, KRAUSS Christopher², RIFFAULT Benoît³, KHIREDDINE Hafit⁴, GIL Otavio³, CHATEIGNER Daniel²

1 Faculté des Sciences, Département de Chimie. Laboratoire de Traitement et de Mise en Forme des Polymères Fibreux, Université de Boumerdes. Naima_GH@yahoo.fr

2 Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux UMR 6508-ENSICAEN, Université de Caen Basse-Normandie, France, Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux -UMR 6508. daniel.chateigner@unicaen.fr

3 IUT de Caen/UFR Sciences –Équipe de Recherche en Physico-Chimie et Biotechnologies EA 3914, Université de Caen Basse-Normandie, France. otavio.gil@unicaen.fr

4 Faculté des Sciences, Algérie, Département du Génie des Procédés. Laboratoire de Génie de l'Environnement, Université de Bejaia. khireddine_hafit@yahoo.fr

Mots clés : *Dessalement, Tartre, Dépôt calcomagnésien, Dégazage contrôlé, Titane.*

Introduction

La disponibilité d'eau potable est une problématique majeure d'actualité non seulement dans les pays nord-africains mais sur plusieurs régions de la planète. La diminution des ressources localement disponibles et une augmentation constante de la demande provoquent une utilisation croissante des procédés de dessalement qu'utilisent les eaux saumâtres ou encore l'eau de mer. Cependant, ces procédés présentent l'inconvénient de former du tartre due à la fois, à la concentration élevée en ions carbonate et calcium de ces eaux, ainsi qu'aux caractéristiques mêmes du fonctionnement des unités de dessalement [1]: changements de température, augmentations successives des concentrations ioniques ou encore l'utilisation des membranes susceptibles d'être colmatées. Le procédé de Service Multi Flash « MSF » avec recyclage, utilisé dans l'usine de dessalement de Cap Dginet à Boumerdes en Algérie est très répandu. En effet, par le jeu combiné de l'augmentation de la température et de l'élimination du dioxyde de carbone dissous, la distillation favorise la précipitation du carbonate de calcium. Ce sel se dépose de préférence sur les surfaces intérieures des tubes de l'échangeur et forme une croûte dure, entraînant ainsi une augmentation de la consommation d'énergie et une baisse du rendement. Le remède à ce problème est de nettoyer les condenseurs par l'acide chlorhydrique non dilué et à chaud pour des périodes de fonctionnement allant de 6 à 12 mois. Afin d'étudier ce phénomène, nous accélérons la précipitation du tartre par la voie chimique du dégazage contrôlé [2], technique qui permet de séparer la phase de germination de la croissance cristalline [3]. Son principe est de précipiter le carbonate de calcium par déplacement de l'équilibre calco-carbonique suite au dégazage du CO₂ dissous dans la solution, par injection d'un gaz pauvre en CO₂ (l'air atmosphérique dans nos essais) selon la réaction:



Vu la complexité de l'eau de mer naturelle, nous nous sommes intéressés à étudier l'entartrage en eau de mer synthétique. Des essais ont été réalisés en volume, sur les parois d'une cellule en verre et sur les surfaces d'une plaque en titane immergée dans la solution.

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (cf. Figure 1) est constitué d'un réacteur en verre de 5 litres à double paroi thermostatée contenant l'eau de mer et la plaque de titane de 2 cm². Ce

réacteur est aussi muni d'un couvercle percé permettant le passage des différents capteurs et dans sa partie basse d'un diffuseur permettant de disperser le gaz de façon homogène. Avant son entrée dans le réacteur, l'air comprimé est préalablement réchauffé et humidifié par passage dans un humidificateur puis dans un dévésiculateur afin d'éliminer les gouttelettes d'eau, le tout plongé dans un bain thermostaté.

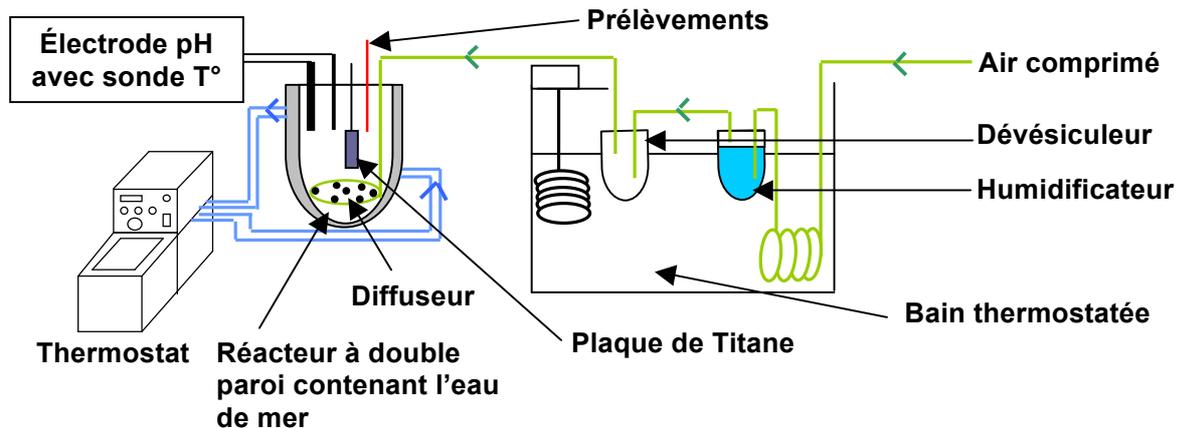


Figure 1 : Dispositif expérimental de la méthode de précipitation par dégazage contrôlé

Comme la cinétique de précipitation du CaCO_3 est très lente à température ambiante, nous avons, lors de cette étude, fixé la température à 60°C afin d'augmenter son pouvoir entartrant. La solution de travail est une eau de mer artificielle dont sa composition est décrite dans la norme ASTM D1141. Le temps et le débit de dégazage sont fixés à 120 minutes et 40 L/min pour chaque essai. Lors du dégazage, nous suivons l'évolution du pH à l'aide d'un pH mètre HANNA 213 et du Titre Alcalimétrique Complet (TAC = $[\text{HCO}_3^-]$) obtenu par dosage volumétrique afin de connaître le temps de germination et le début de la croissance cristalline. Lors de ce travail, nous avons aussi récupéré puis pesé les différents dépôts formés par voie hétérogène (sur la plaque du titane et sur les parois de la cellule en verre.) et par voie homogène au sein de la solution, que nous avons ensuite analysés par Diffraction de Rayons X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Résultats et discussion

Précipitation dans l'eau de mer standard

Au début de chaque expérience, la solution est riche en CO_2 , et donc plus on l'élimine par dégazage et plus le pH augmente (Figure 2). Au début, cette hausse est très rapide puis elle passe par un maximum. A l'instant T_g , définit comme le temps de germination qui est en fait le temps nécessaire pour former des germes stables, le pH chute brusquement au moment où la croissance cristalline débute. Cette précipitation s'accompagne aussi d'une baisse du TAC.

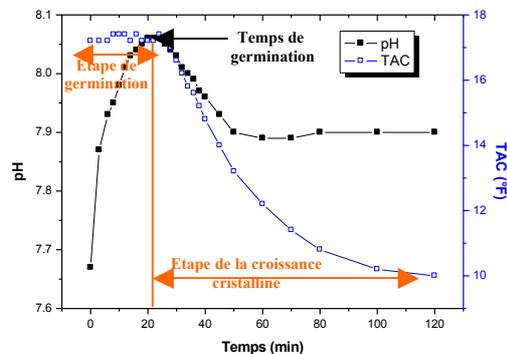


Figure 2 : Evolution du TAC et du pH lors du dégazage de l'eau de mer ASTM

Effet de la variation de la concentration en calcium :

Le calcium a été introduit sous forme de $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations. La première solution à 0 g/L contient tous les composés de l'eau de mer artificielle ASTM sauf le $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Pour les autres solutions, on a introduit respectivement, 1.54 g/L (correspondant à l'eau de mer standard ASTM) ; 3.1 et 6.2 g/L. Les résultats des essais de précipitation par dégazage sont représentés sur les figures 3 et 4 et les masses des différents dépôts obtenus sont récapitulées dans le tableau 1.

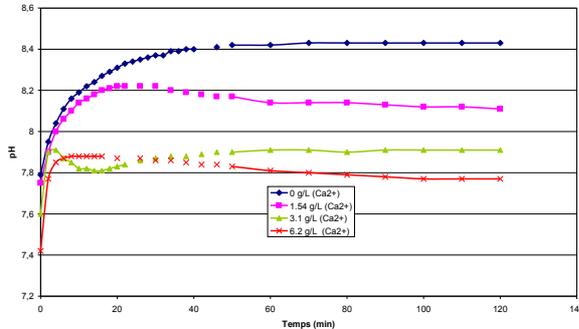


Figure 3 : Evolution du pH en fonction du temps

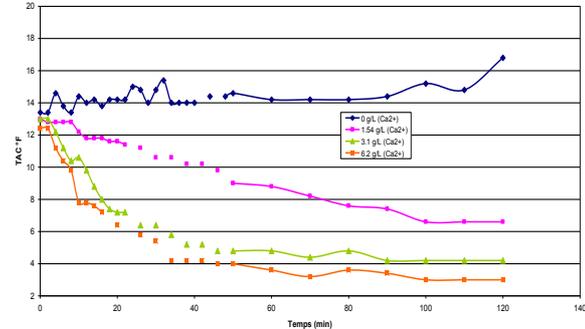


Figure 4 : Evolution du TAC en fonction du temps

Tableau 1 : Masse des dépôts récupérés en volume, sur la paroi en verre et sur le titane en fonction de la concentration en $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	m plaque de Titane (mg)	m paroi en verre (mg)	m volume (mg)	Masse totale (mg)
1.54	3.8	79.4	9.4	92.6
3.1	2.5	271.6	10.6	285.1
6.2	1.4	230.8	176.2	408.4

Sur les figures 3 et 4, on remarque que le temps de germination et le palier de fin de précipitation évolue en fonction de la concentration en $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$. Ces deux résultats sont récapitulés dans le tableau suivant (cf. Tableau 2) :

Tableau 2 : Effet de la concentration de $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ sur le temps de germination et sur le palier de fin de précipitation.

$\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	1.54	3.1	6.2
Temps de germination (min)	22	4	2
Palier de fin de précipitation (°F)	6.8	4.1	3

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration en $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ accélère la germination puisque le temps de germination passe de 22 à 2 min pour une variation de concentration en $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ de 0 à 6.2 g/L. et que la quantité de dépôt totale formée augmente considérablement en passant de 0 à 408.4 mg. De plus, de fortes concentrations en $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ défavorise la formation du dépôt sur la plaque de titane au profit de la paroi en verre. En absence de $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$, la quantité de matière déposée est nulle, ce qui indique une absence totale des précipités magnésiens.

Effet de variation de la concentration en magnésium :

Le magnésium a été introduit sous forme de $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ à différentes concentrations. La première solution à 0 g/L contient tous les composés de l'eau de mer artificielle ASTM sauf le $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$. Pour les autres solutions, on a introduit respectivement, 2.5 ; 5.1 ; 11.1 g/L (correspondant à l'eau de mer standard ASTM) et 22.2 g/L. Les résultats des essais de

précipitation par dégazage sont représentés sur les figures 5 et 6 et les masses des différents dépôts obtenus sont récapitulées dans le tableau 3.

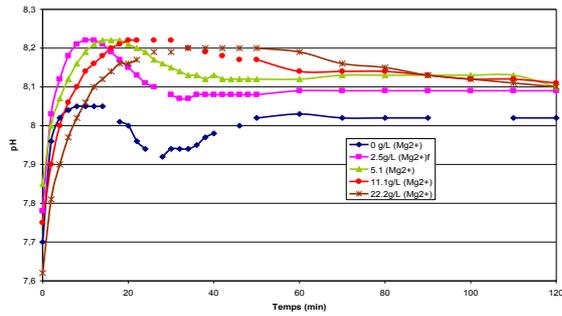


Figure 5 : Evolution du pH en fonction du temps

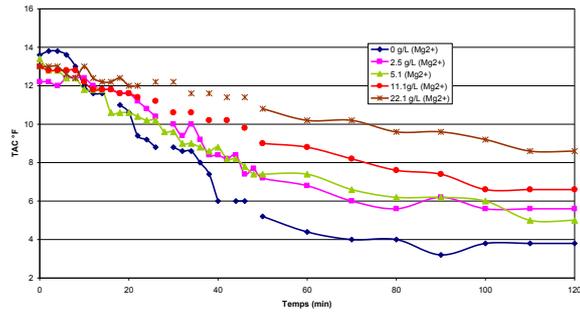


Figure 6 : Evolution du TAC en fonction du temps

Tableau 3 : Masse des dépôts récupérés en volume, sur la paroi en verre et sur le titane en fonction de la concentration en $MgCl_2, 6H_2O$.

$MgCl_2, 6H_2O$	m plaque de Titane (mg)	m paroi en verre (mg)	m volume (mg)	Masse Totale (mg)
0	3.6	184	12.3	199.9
2.5	4.3	167.1	7	178.3
5.1	3.3	96.6	7.3	108.3
11.1	3.8	79.4	9.4	92.6
22.2	3.5	23.4	10.9	37.8

Sur les figures 5 et 6, on remarque que le temps de germination et le palier de fin de précipitation évolue en fonction de la concentration en $MgCl_2, 6H_2O$. Ces deux résultats sont récapitulés dans le tableau suivant (cf. Tableau 4) :

Tableau 4 : Effet de la concentration de $MgCl_2, 6H_2O$ sur le temps de germination et sur le palier de fin de précipitation.

$MgCl_2, 6H_2O$	0	2.5	5.1	11.1	22.2
Temps de germination (min)	12	16	18	30	50
Palier de fin de précipitation (°F)	3.9	5.8	6	6.5	8.6

Les résultats obtenus montrent que le temps de germination augmente lorsque la concentration en $MgCl_2, 6H_2O$ augmente. En effet, on passe d'un temps de germination de 12 à 50 min pour une variation de concentration en $MgCl_2, 6H_2O$ de 0 à 22.2 g/L. On peut donc en conclure, d'après ces résultats, que le magnésium a une influence sur la cinétique de formation du tartre et sur la croissance cristalline. En effet, celui-ci inhibe la formation du tartre puisque la masse totale de dépôt formé passe de 199.9 mg lorsqu'il n'y a pas de magnésium à 37.8 mg lorsque la concentration de $MgCl_2, 6H_2O$ est de 22.2 g/L. Ces résultats sont en accord avec des travaux réalisés par voie électrochimique [4]. On remarque aussi que la quantité de dépôt sur le titane reste sensiblement constante quand la concentration en $MgCl_2, 6H_2O$ augmente alors qu'au contraire, elle diminue sur la paroi en verre. Cette différence de comportement pourrait être expliquée par les caractères conducteur ou isolant des deux surfaces. L'analyse par diffraction aux rayons X (cf. Figure 7) des différents dépôts a permis de montrer que le pourcentage de calcite augmente en volume (en passant de 60 à 85 %) alors que celui-ci diminue sur la plaque de titane (en passant de 12 à 0%), lorsque la concentration en magnésium augmente. A l'inverse, le pourcentage d'aragonite en volume diminue (en passant de 40 à 15 %) alors que celui-ci augmente sur la plaque de titane (en passant de 79 à 97%). Le résultat obtenu sur la plaque de titane a été confirmé par MEB (cf. Figure 8), où l'on peut voir une très dominance de la phase aragonite (cristaux hexagonaux)

par rapport aux autres variétés cristallographiques. En ce qui concerne la vaterite, elle n'est pas présente dans les différents dépôts dès l'ajout d'un peu de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ dans la solution.

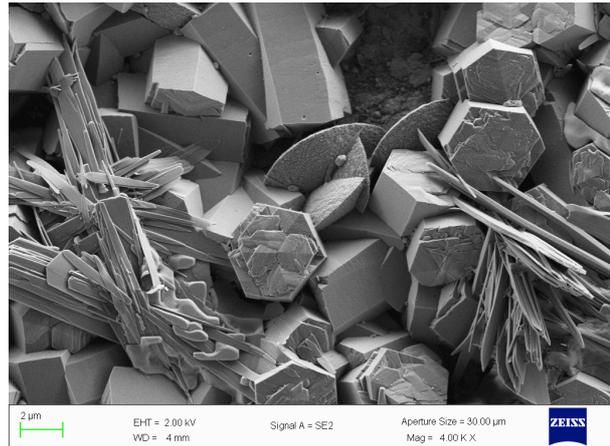
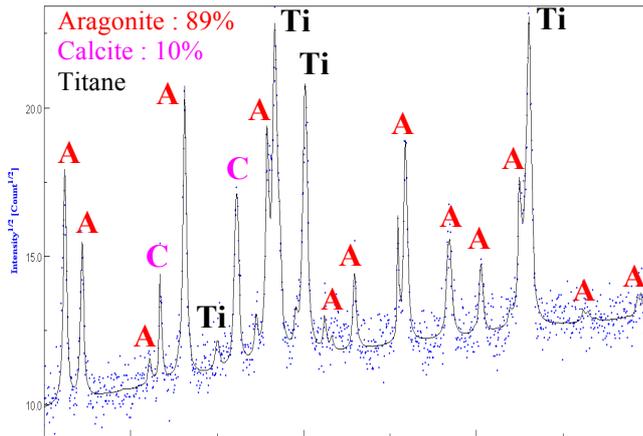


Figure 7 : Diffractogramme de rayons X d'un dépôt calcomagnésien type sur plaque de titane

Figure 8 : Image MEB d'un dépôt calcomagnésien type sur plaque de titane

Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié l'influence des ions magnésium et calcium sur la précipitation du $CaCO_3$, dans l'eau de mer synthétique, par la méthode du dégazage contrôlé. Il apparaît que les ions magnésium et calcium ont une influence sur la cinétique de précipitation du $CaCO_3$. Nous avons aussi remarqué que l'ajout d'une quantité croissante de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ à la solution ne changé pas la quantité de dépôt formé sur la plaque de titane alors que sur la paroi en verre, celle-ci diminuée considérablement. Nous avons aussi observé que les formes cristallographiques des dépôts obtenus sur la paroi en verre étaient différentes de celles correspondantes aux solides précipités en volume. En effet, l'ajout de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ favorise la formation de l'aragonite sur la plaque de titane et de la calcite en volume.

Références bibliographiques

- [1] Circuit de dessalement d'eau de mer, service de formation professionnelle, Kraftwerk Union Aktiengesellschaft, n° 5515, p. 1 – 30, 1985.
- [2] Roques H., Contribution à l'étude statique et cinétique des systèmes gaz carboniques-eau-carbonate de calcium. Thèse Doctorat d'état, Toulouse, 1964.
- [3] Tlili M., Etude des mécanismes de précipitation du carbonate de calcium. Application à l'entartrage, Thèse de doctorat de l'université Paris VI et de Sfax, 2002.
- [4] Barchiche C., Deslouis C., Festy D., Gil O., Refait Ph., Touzain S. et Tribollet B. - "Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques. III: Deposit of $CaCO_3$ in presence of $Mg(II)$ " *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 1645-1654 (2003)

Remerciements

Nous remercions Hélène Rousselière (CRISMAT) pour avoir caractérisé les échantillons par microscopie électronique à balayage.