

## L'INHIBITION DE L'ENTARTRAGE PAR LES EAUX GÉOTHERMALES DU SUD-TUNISIEN, INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

K. WALHA\*, M. BEN AMOR\*, R. ROSSET\*\*

\* *Laboratoire de Génie des Procédés, Institut National de Recherche Scientifique et Technique,  
BP 95, Hammam-Lif, Tunisie.*

\*\* *Laboratoire de Chimie Analytique de l'École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris  
(URA CNRS N° 437), 10, rue Vauquelin, 75005 Paris, France.*

(Soumis en septembre 1996, accepté en février 1997)

**RÉSUMÉ.**— Après avoir rappelé les caractéristiques des eaux géothermales du Sud-Tunisien et les conséquences néfastes de leur grande dureté on montre comment la chronoélectrogravimétrie permet d'évaluer leur pouvoir entartrant. Le tripolyphosphate de sodium est un inhibiteur d'entartrage efficace pour ces eaux. Une concentration de  $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$  ( $2,2 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$ ) empêche tout dépôt à  $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

**Mots clés:** *pouvoir entartrant, chronoélectrogravimétrie, inhibiteurs d'entartrage, phosphate de sodium.*

**SUMMARY.**— Characteristics of geothermal waters from the South of Tunisia are described. Their high hardness has disastrous consequences. Chronoelectrogravimetry allows an evaluation of their scaling tendency. It is shown that sodium tripolyphosphate at very low concentration ( $0.8 \text{ mg.l}^{-1}$  that is  $2.2 \text{ } \mu\text{mol.l}^{-1}$ ) inhibits totally calcium carbonate precipitation at  $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

**Key-words:** *scaling tendency determination, chronoelectrogravimetry, antiscal inhibitors, sodium phosphate.*

### I.- INTRODUCTION

Le Gouvernement tunisien a mis en exploitation une nappe d'eaux fossiles à grande profondeur afin de développer l'économie et lutter contre la désertification du Sud-Tunisien. Sont actuellement en exploitation une trentaine de forages dont la profondeur varie entre 800 et 2700 mètres. La température de l'eau, à la sortie des forages, varie entre  $50$  et  $73 \text{ } ^\circ\text{C}$  ; la plupart des forages sont artésiens et l'eau émerge sous une pression d'une vingtaine de bars. Le débit d'exploitation est généralement compris entre  $80$  et  $100 \text{ l.s}^{-1}$ , soit, en moyenne,  $7800 \text{ m}^3/\text{jour}$ .

Le fait que ces eaux émergent à haute température a deux conséquences :

— d'une part cela a permis le développement d'une agriculture sous serres exportatrice de primeurs (tomates, melons, etc.) qui joue un rôle très important dans le développement du Sud-Tunisien. Ainsi, à GABES, il y a, dès maintenant, 34 hectares de serres qui sont chauffées par les eaux géothermales.

- d'autre part, ces eaux fossiles sont utilisées pour l'irrigation ; on considère qu'un hectare exige entre 11000 et 26000 m<sup>3</sup> d'eau/an. Si l'on prend une moyenne de 18500 m<sup>3</sup>/hectare/an cela correspond à une hauteur d'eau de 1850 mm/an alors que la moyenne des précipitations naturelles n'est que de 93 mm/an. Un forage débitant 100 l.s<sup>-1</sup> (8640 m<sup>3</sup>.jour<sup>-1</sup>) permet, théoriquement, d'irriguer 136 ha/an. Mais, pour être utilisées pour l'irrigation, les eaux géothermales doivent être refroidies. La solution qui a été retenue initialement consiste à envoyer l'eau issue des forages dans des tours de refroidissement de grande hauteur (13 m) dans lesquelles elle s'écoule sur des systèmes de planches pour accroître la surface de contact entre l'eau et l'atmosphère. L'air est renouvelé par un ventilateur de grande taille entraîné par un moteur électrique de 20-30 kW. L'eau émergeant du forage sous pression (20 bars en moyenne) est transportée en haut de la tour sans qu'il soit nécessaire de la pomper. Mais, du fait de la baisse brutale de pression en haut de la tour et de la division de l'eau en pluie dans celle-ci, le dioxyde de carbone se dégage, le pH de l'eau augmente et le carbonate de calcium précipite selon la réaction:



On a évalué à 40 à 50 tonnes la masse de tartre formée annuellement par forage. Avec une eau à 100 °F en calcium ceci correspond, pour un débit moyen de 7800 m<sup>3</sup>/jour, à la précipitation de ≈ 1,6 % du carbonate de calcium potentiel.

La masse de tartre déposée sur le système de planches des tours de refroidissement est telle que celles-ci finissent par céder sous le poids du tartre et doivent être régulièrement remplacées.

D'autre part, la précipitation du tartre se poursuit dans les conduites qui amènent l'eau aux points d'utilisation (e.g. les palmeraies, l'usine d'osmose inverse de GABES). Le diamètre intérieur des conduites amiante-ciment diminue au cours du temps comme l'indique le Tableau I.

Tableau I.- Évolution du diamètre des canalisations transportant les eaux géothermales en fonction du temps et pourcentage de bouchage.

Diamètre initial de la canalisation (mm)	Après une année		Après deux années		Après trois années		Après quatre années	
	mm	% de bouchage	mm	% de bouchage	mm	% de bouchage	mm	% de bouchage
150	130	13,3	90	40	60	60	20	86,7
200	180	11,1	140	30	110	45	70	65
250	230	8	190	24	160	36	120	52
300	280	6,7	240	20	210	30	170	43,3

On voit que le taux de bouchage peut atteindre ≈ 87 % au bout de quatre ans de fonctionnement pour une conduite de diamètre intérieur initial de 150 mm.

Plusieurs méthodes ont été successivement retenues pour restaurer le diamètre initial des canalisations : le remplacement pur et simple des conduites entartrées dont le coût est très élevé (22000 dinars tunisiens par km), la mise en

place d'un maillage entre les eaux chaudes et les eaux de source superficielles froides ; cette solution ne peut être mise en place que dans des cas bien précis et elle est onéreuse (6000 DT par refroidisseur) ; actuellement, la méthode retenue est un hydrocurage sous pression : la conduite est découpée, l'hydrocurage effectué puis les deux tronçons de la conduite sont raccordés au moyen d'un joint Gibault. Le procédé est efficace mais exige beaucoup de temps et de main d'œuvre en fonction de la dureté du tartre à éliminer ; la longueur qui peut être curée en une journée varie entre 8 m et 500 m ; le coût moyen est cependant le plus faible des trois procédés considérés : 1500 DT/km. En 1995, 20 km de conduite avaient été nettoyés.

Par suite, il est envisagé de privilégier la prévention et de remplacer les tours de refroidissement par des bassins où l'eau s'écoulerait en pluie à partir de conduites perforées. Le nettoyage de ces bassins pour en retirer le tartre déposé serait plus aisé que dans les tours de grande hauteur (13 m). Un inhibiteur d'entartrage serait alors ajouté à l'eau pour éviter que les dépôts de tartre se poursuivent dans les conduites. Nous avons donc entrepris à la fois une étude du phénomène d'entartrage par les eaux géothermales et une recherche d'inhibiteurs en privilégiant les produits aisément disponibles en TUNISIE dans des conditions économiques acceptables.

## II.- CARACTÉRISTIQUES DES EAUX GÉOTHERMALES ET DU TARTRE DÉPOSÉ

Le Tableau II rassemble quelques caractéristiques des eaux géothermales de la région de KEBILI.

Tableau II.- *Quelques caractéristiques des forages de la région de KEBILI.*

Forage	Profondeur (m)	Débit		Température (° C)	Pression (bar)	Salinité (g.l <sup>-1</sup> )
		l.s <sup>-1</sup>	m <sup>3</sup> .jour <sup>-1</sup>			
Bouabdallah	1420	90	7776	71	20	2,8
Z. Anes	2229	90	7776	69	20	2,3
Menchia	2310	80	6912	69	20	2,5
El Mansoura	2682	90	7776	61	20	2,4
Debabcha	2480	70	6048	73	20	2,2
S/Lahad	2500	100	8640	69	20	2,3
El Mansoura	2200	15	1296	58	8	3,02
Steffimi	1987	80	6912	72	20	2,7
Lymagues	1752	80	6912	69	20	2,32
Om El Farth	1621	80	6912	68	20	2,66
Saidane	800	25	2160	55	8	2,94
Kebili	2580	80	6912	66	20	2,4
Jemma	2162	80	6912	61	20	2,88
Douz	2080	80	6912	53	20	4,28
Douz Lazala	2020	70	6048	54	18,6	4
El Faouar	1894	100	8640	50	21,7	2

Ces eaux sont d'une extrême salinité (2 à 4,28 g.L<sup>-1</sup>) ; elles sont très chargées en anions sulfate et chlorure et leurs teneurs en calcium et en magnésium sont très élevées. Par exemple, pour l'eau du forage de KEBILI :

$$\text{Ca}^{2+} : 278 \text{ mg.L}^{-1} \text{ soit } \text{TH}_{\text{Ca}^{2+}} = 69,4 \text{ } ^\circ\text{F}^*$$

$$\text{Mg}^{2+} : 65 \text{ mg.L}^{-1} \text{ soit } \text{TH}_{\text{Mg}^{2+}} = 26,7 \text{ } ^\circ\text{F}^*$$

d'où un titre hydrotimétrique total TH = 96,2 °F.

Le Tableau III donne l'analyse des éléments caractéristiques des deux eaux que nous avons étudiées, celles des forages de KEBILI et de GABES.

Tableau III.- Analyse chimique et caractéristiques physicochimiques des eaux de KEBILI et de GABES.

Elément	Eau de KEBILI		Eau de GABES	
	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>	mg.l <sup>-1</sup>	mmol.l <sup>-1</sup>
Calcium Ca <sup>2+</sup>	278	6,936	392	9,78
Magnésium Mg <sup>2+</sup>	65	2,674	77	3,168
Sodium Na <sup>+</sup>	355	15,441	435,5	18,943
Potassium K <sup>+</sup>	41	1,049	48	1,228
Hydrogénocarbonate HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	148	2,426	137	2,245
Chlorure Cl <sup>-</sup>	630	17,770	700	19,744
Sulfate SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	782	8,139	1091	11,355

Eau de KEBILI : pH = 8,37 ; conductivité électrique à 20 °C : 2860 μS.cm<sup>-1</sup> ; TH total : 96,1 °F ; titre alcalimétrique complet TAC : 12,1 °F.

Eau de GABES : pH = 8,34 ; conductivité électrique à 20 °C : 3750 μS.cm<sup>-1</sup> ; TH total : 129,5 °F ; titre alcalimétrique complet TAC : 11,2 °F.

**Remarque.**— Il n'y a pas de forages dans la ville même de GABES ; les forages qui alimentent cette ville sont situés à EL HAMMA ; par suite eau de GABES et eau de EL HAMMA sont synonymes.

Bien que la concentration en hydrogénocarbonate de ces eaux soit faible (par exemple, pour l'eau de GABES, le TAC n'est que de 11,2 °F alors que le TH est de 129,5 °F), elle est suffisante pour entraîner la formation de tartre. L'analyse

\* Le titre hydrotimétrique calcique caractérise la teneur potentielle d'une eau en carbonate de calcium. 1 °F correspond à 0,1 millimole.l<sup>-1</sup> soit ≈ 10 mg.l<sup>-1</sup> de CaCO<sub>3</sub> ou encore à ≈ 4 mg.l<sup>-1</sup> d'ions Ca<sup>2+</sup> ; pour le magnésium 1 °F correspond à 2,43 mg.l<sup>-1</sup> d'ions Mg<sup>2+</sup>.

chimique d'un tel dépôt, recueilli dans une conduite entartrée, par spectrométrie d'émission dans un plasma est donnée Tableau IV.

Tableau IV.- Composition chimique d'un dépôt de tartre recueilli sur une conduite d'eau géothermale entartrée.

Elément	Teneur dans le dépôt de tartre	
	%	mg.kg <sup>-1</sup> (ppm)
Calcium	38,2	-
CO <sub>2</sub> *	43,1	-
Sulfate	1,17	-
Fer	1,16	-
Silicium	-	2055
Magnésium	-	417
Potassium	-	374
Sodium	-	25
Aluminium	-	74

\* La teneur en CO<sub>2</sub> a été déterminée par thermogravimétrie.

Si le tartre était constitué de carbonate de calcium pur les teneurs théoriques en calcium et en dioxyde de carbone seraient, respectivement, de 40,06 et 44,01 % ; ceci montre que le carbonate de calcium représente environ 95 % du dépôt ; le reste est constitué de silicates, de sulfates et d'oxydes. On remarquera que le magnésium, bien qu'abondant dans les eaux géothermales, ne contribue que très peu au dépôt de tartre. Ceci est dû au fait que, dans le cas du magnésium, l'hydroxyde Mg(OH)<sub>2</sub> est plus insoluble que le carbonate MgCO<sub>3</sub> et qu'il ne précipite qu'à des pH élevés, lesquels ne sont pas atteints pour ces eaux.

L'examen par microscopie électronique à balayage montre que le carbonate de calcium précipite sous la forme d'aragonite (cristaux en aiguilles prismatiques enchevêtrées). Ceci a été confirmé par diffraction X tant pour un dépôt prélevé sur une conduite que pour le tartre recueilli sur les plaques d'une tour de refroidissement. On observe une très bonne concordance entre les raies des dépôts et celles de l'aragonite.

La cristallisation du tartre sous la forme aragonite est due, pour partie, à la température élevée de l'eau (l'aragonite précipite préférentiellement lorsque la température est supérieure à 60 °C ce qui est fréquent pour les eaux géothermales) et à la présence de concentrations importantes en magnésium, cet élément induisant ce type de cristallisation tout en ne précipitant pas lui-même. Enfin, il est probable que les germes d'aragonite, formés avant le refroidissement des eaux, continuent à induire cette forme cristalline dans l'ensemble des installations en particulier dans les conduites.

Il est intéressant de comparer les deux eaux considérées du point de vue de la thermodynamique de l'entartrage ce que permet de faire le progiciel LEGRAND-POIRIER-LEROY [1]. On a rassemblé Tableau V les valeurs du coefficient de sursaturation  $\delta$  (c'est-à-dire le rapport entre le produit des activités  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  et la valeur du produit de solubilité  $K_S$ ) et la masse théorique  $\Delta_{\text{CaCO}_3}$  de carbonate de calcium que devrait déposer spontanément un litre de l'eau considérée si l'équilibre était atteint, ceci pour trois températures.

Tableau V.- *Thermodynamique de l'entartrage pour les eaux de KEBILI et de GABES. Valeurs du coefficient de sursaturation et de la masse de carbonate de calcium potentiel que devrait déposer un litre des eaux considérées pour trois températures.*

	Température (°C)	Eau de KEBILI	Eau de GABES
Coefficient de sursaturation $\delta$	25	14,2	5,4
	40	26,9	10,3
	60	53,6	20,8
$\Delta_{\text{CaCO}_3}$ (mg.l <sup>-1</sup> )	25	21,6	15,1
	40	30,7	23,2
	60	43,4	34,5

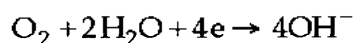
Ces calculs montrent que, bien que l'eau de GABES soit plus dure que celle de KEBILI quant aux teneurs en calcium et en magnésium, une teneur en hydrogénocarbonate plus élevée et une force ionique plus faible font que l'eau de KEBILI est, thermodynamiquement, plus entartrante que l'eau de GABES. La cinétique de la précipitation jouant un rôle important sur le caractère incrustant d'une eau nous comparerons plus loin, par une méthode cinétique, le pouvoir entartrant des deux eaux considérées.

### III.- ÉVALUATION DU POUVOIR ENTARTRANT PAR CHRONOÉLECTROGRAVIMÉTRIE

#### III.1.- Généralités

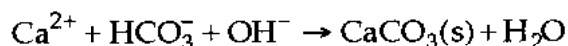
Les méthodes expérimentales d'étude de l'entartrage ont été décrites dans [2]. Pour évaluer le pouvoir entartrant des eaux géothermales brutes et traitées par les inhibiteurs retenus, nous avons mis en œuvre une méthode électrochimique d'entartrage accéléré associée à la pesée en continu de la masse de carbonate de calcium déposé à l'électrode, connue sous le nom de chronoélectrogravimétrie [3].

Elle consiste à réduire électrochimiquement, sur l'électrode d'or déposée sur le quartz d'une microbalance, l'oxygène dissous selon :

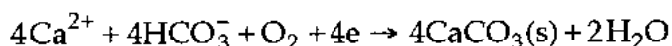


On opère à  $-1$  V/ECS ; on génère ainsi des ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  à la surface de l'électrode et un gradient de pH s'établit entre le voisinage immédiat de celle-ci, fortement basique et le sein de la solution dont le pH est proche de la neutralité (7,2 à 8 selon le forage considéré).

Le carbonate de calcium précipite à la surface de l'électrode et adhère d'autant plus à celle-ci que l'eau est plus incrustante. On a la réaction chimique :



soit, globalement :



On mesure en fonction du temps la masse de carbonate de calcium déposée sur l'électrode.

### III.2.- Dispositif expérimental

Il comporte un potentiostat qui permet d'imposer à l'électrode le potentiel convenable ( $-1$  V/ECS) un enregistreur qui permet de suivre les variations de la masse en fonction du temps et une cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de référence au calomel, solution de chlorure de potassium saturée, une électrode de platine et une électrode indicatrice.

La microbalance utilisée est un appareil commercial (MAXTEK PM-500/MPS-500). L'électrode indicatrice est une lame de quartz recouverte d'or et insérée dans un oscillateur. La fréquence d'oscillation du quartz indicateur est comparée à celle d'un quartz de référence. La variation de fréquence est proportionnelle à la variation de la masse de l'électrode. L'apport d'oxygène dissous à l'électrode est réalisé par convection par agitation à l'aide d'un barreau aimanté. On peut, avec ce montage, accéder à des variations de masse extrêmement faibles, inférieures au  $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

### III.3.- Morphologie des courbes chronoélectrogravimétriques (CEG)

Une courbe chronoélectrogravimétrique type est représentée figure 1. On distingue trois parties dans cette courbe ce qui permet de définir différentes grandeurs caractéristiques. On observe d'abord un accroissement plus ou moins lent de la masse de  $\text{CaCO}_3$  puis la courbe présente une partie linéaire dont la pente mesure la vitesse d'entartrage  $V_E$ . On atteint ensuite un palier qui peut être horizontal ou légèrement incliné et dont l'interprétation est la suivante : lorsque l'électrode est entièrement recouverte d'un dépôt de carbonate de calcium et que celui-ci est suffisamment compact pour s'opposer à la réduction de l'oxygène dissous, la production d'ions  $\text{OH}^-$  cesse et le dépôt ne croît plus. Si le tartre formé à l'électrode est poreux, la réduction de l'oxygène dissous, bien que très ralentie, peut se poursuivre et le dépôt de  $\text{CaCO}_3$  continuer à croître d'où un palier plus ou moins incliné.

L'interprétation des courbes CEG est surtout fondée sur le temps de germination  $t_G$  défini par l'intersection entre le prolongement de la partie

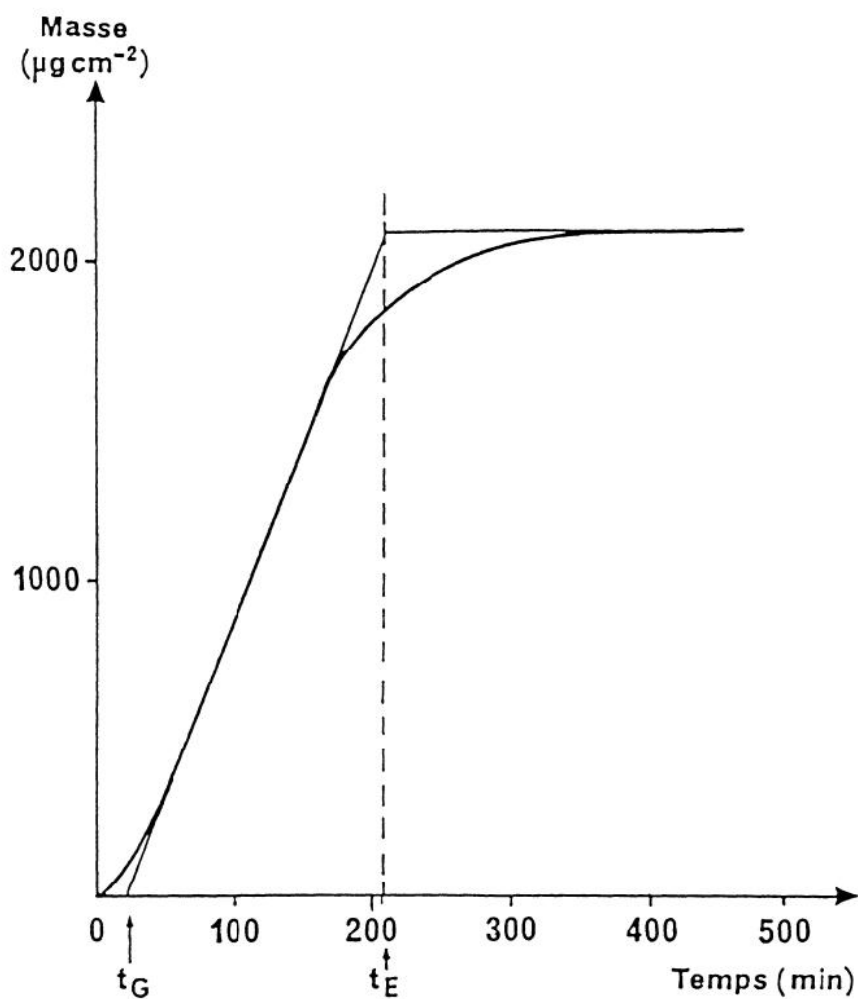


Fig. 1.- Courbe chronoélectrogravimétrique type. Variation de la masse de carbonate de calcium déposée à l'électrode en fonction du temps, au cours de l'électrolyse à potentiel contrôlé ( $-1 \text{ V/ECS}$ ).

linéaire de la courbe et l'axe des temps. Plus  $t_G$  est grand et moins l'eau est entartrante.

On définit également le temps d'entartrage  $t_E$  par l'intersection de la partie linéaire de la courbe avec le prolongement du palier.

En général, un traitement antitartre efficace se traduit par un accroissement du temps de germination  $t_G$  et du temps d'entartrage  $t_E$ . En revanche, la vitesse d'entartrage  $V_E$ , qui est liée à la formation du dépôt de  $\text{CaCO}_3$  sous l'influence du gradient de pH qui règne au voisinage de l'électrode, est, en général, constante [2].

#### III.4.-Application aux eaux géothermales tunisiennes. Influence de la température

La figure 2 représente les courbes CEG obtenues avec l'eau de GABES à trois températures 25, 40 et 60 °C. On constate que la vitesse d'entartrage augmente fortement avec la température : on n'observe plus de période d'induction aux temps courts (correspondant au temps nécessaire à la nucléation des germes de carbonate de calcium sur l'électrode) ; la croissance des cristaux de carbonate de calcium commence dès que le potentiel est appliqué à l'électrode. Le palier est atteint le plus tôt à 40 °C ce qui correspond au dépôt le plus compact. Ceci est bien confirmé par l'examen des dépôts par microscopie électronique à balayage (photographie 1), au bout de deux heures de CEG. A 25 °C on a des cristaux de calcite mais il reste une fraction importante de la surface de l'électrode non recouverte. A 40 °C la surface de l'électrode est entièrement bloquée par le dépôt de carbonate de calcium. A 60 °C la surface est également entièrement recouverte de carbonate de calcium mais on distingue nettement l'apparition de buissons d'aragonite (en aiguilles). L'aragonite, qui se forme préférentiellement à partir de 60 °C, donne des dépôts moins compacts que la calcite d'où un palier atteint plus tard sur la courbe CEG.

La figure 3 compare les CEG, aux trois températures considérées, des eaux de GABES et de KEBILI, aux temps courts (durée des CEG limitée à une à deux heures). On constate qu'à 25 et 40 °C, l'eau de KEBILI est plus incrustante que l'eau de GABES comme le prévoit la thermodynamique. En revanche, à 60 °C, l'eau de GABES est plus incrustante que celle de KEBILI ; c'est à partir de 60 °C que le carbonate de calcium précipite préférentiellement à l'état d'aragonite : on peut penser qu'il se forme plus d'aragonite avec l'eau de GABES qu'avec l'eau de KEBILI et qu'ainsi le blocage de l'électrode a lieu plus tard ; cela étant, à 60 °C, la masse de carbonate de calcium déposée à un temps donné est plus importante avec l'eau de GABES qu'avec l'eau de KEBILI.

Le caractère plus ou moins spontané de la précipitation du carbonate de calcium est mis en évidence par l'expérience suivante : ayant tracé une courbe CEG pendant un temps assez long pour atteindre le palier on recommence la CEG (avec une électrode neuve) et on cesse d'imposer le potentiel à l'électrode lorsque celle-ci est recouverte d'un dépôt d'une masse sensiblement égale à la moitié de la masse au palier ; on continue d'enregistrer la masse de l'électrode ; s'il y a dépôt spontané du carbonate de calcium à l'électrode, la masse de celle-ci continue à croître. C'est ce que l'on observe avec l'eau de GABES à 60 °C comme

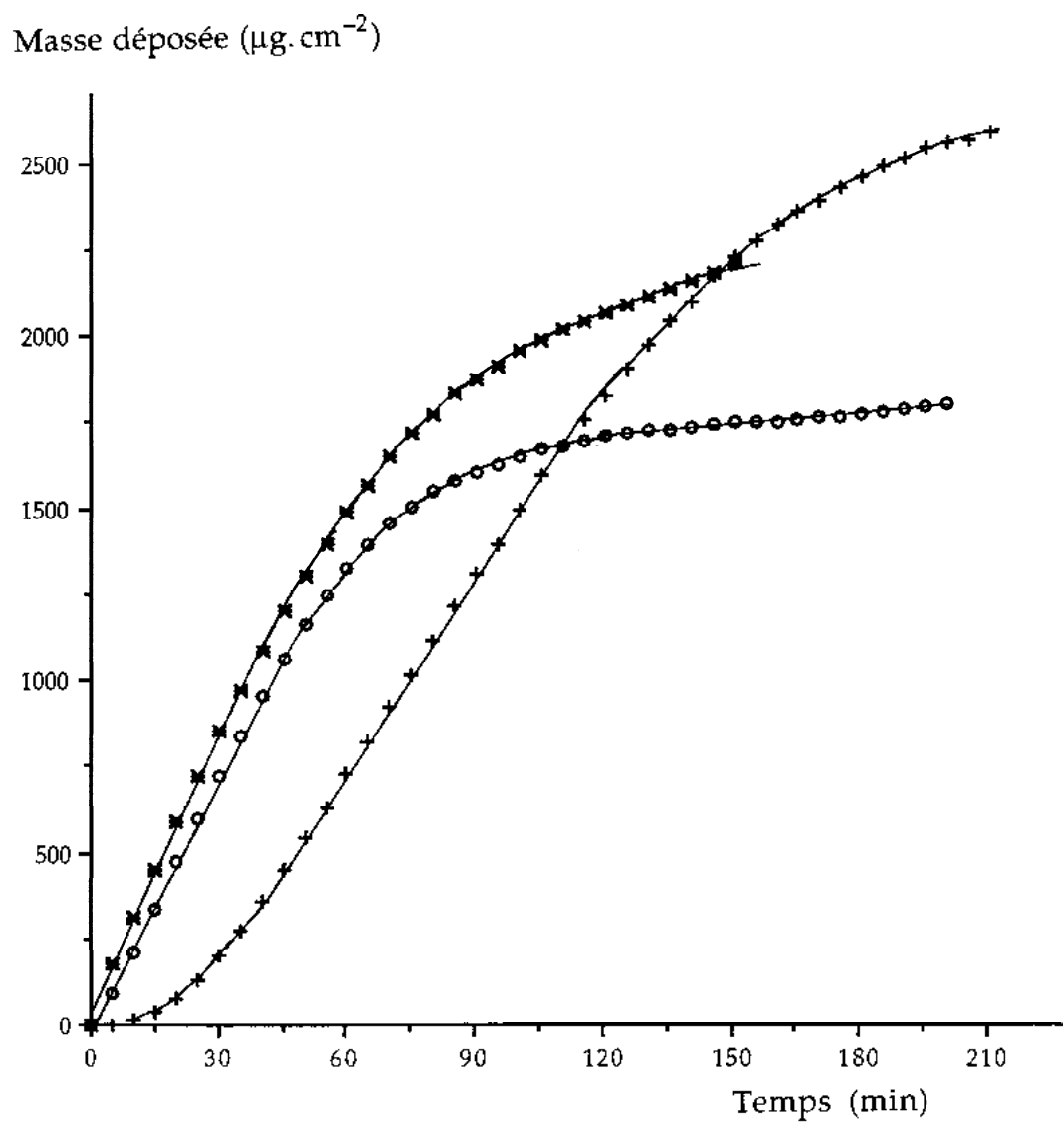
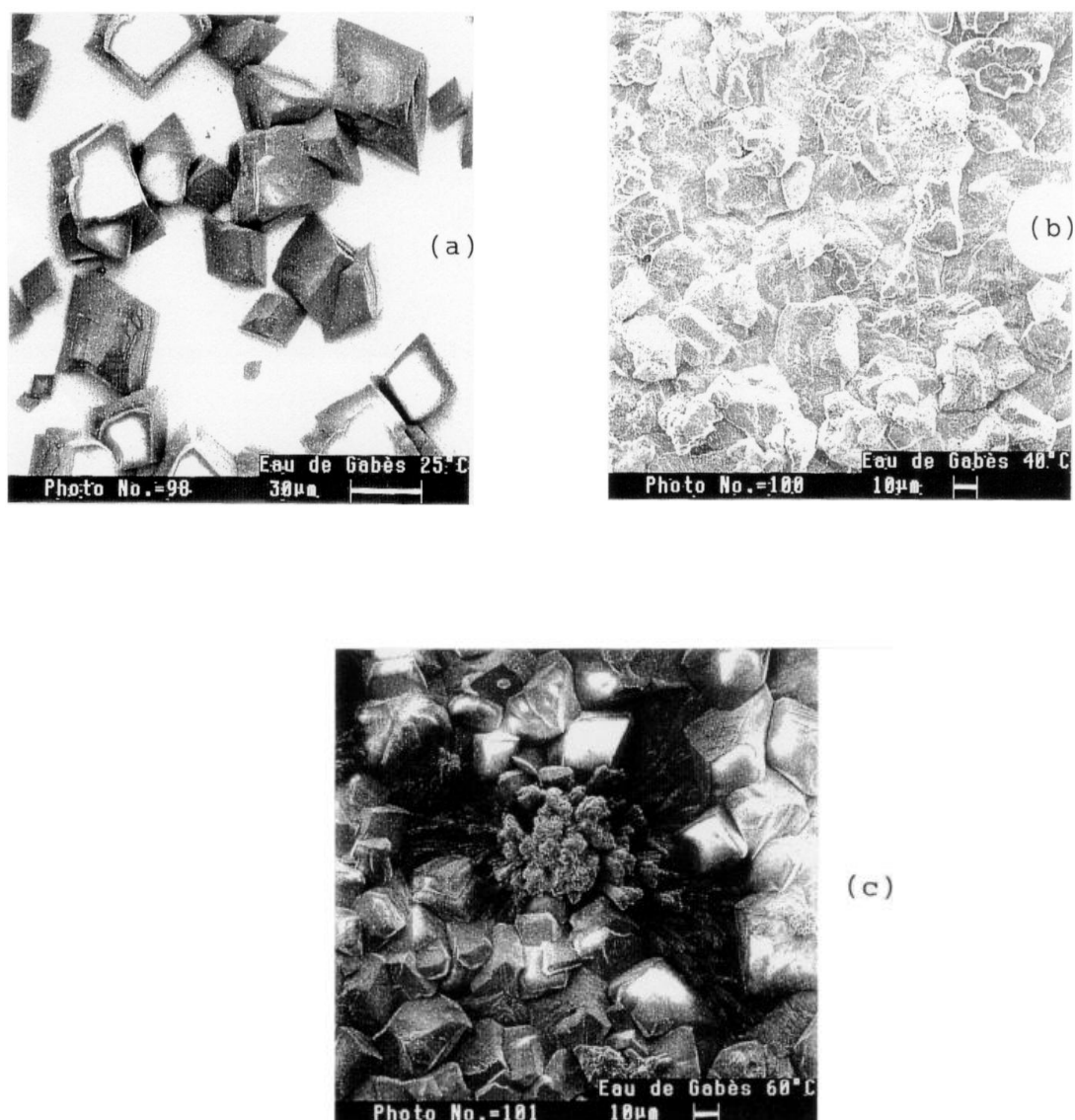


Fig. 2.- Courbes chronoélectrogravimétriques obtenues avec l'eau de GABES à trois températures. Explications dans le texte. + : 25 °C ; o : 40 °C ; \* : 60 °C.



Photographie 1.- Examen, par microscopie électronique à balayage, du dépôt de carbonate de calcium obtenu sur l'électrode d'or de la microbalance au bout de deux heures de chronoélectrogravimétrie avec l'eau de GABES. Grossissement : 500.

(a) : température : 25 °C ; il s'agit de calcite, la surface de l'électrode n'est que partiellement recouverte.

(b) : température : 40 °C ; la surface de l'électrode est entièrement recouverte d'un dépôt compact de cristaux de calcite.

(c) : température : 60 °C ; on distingue un buisson d'aragonite au milieu des cristaux de calcite ; le dépôt est moins compact qu'à 40 °C l'aragonite donnant des dépôts plus friables que la calcite.

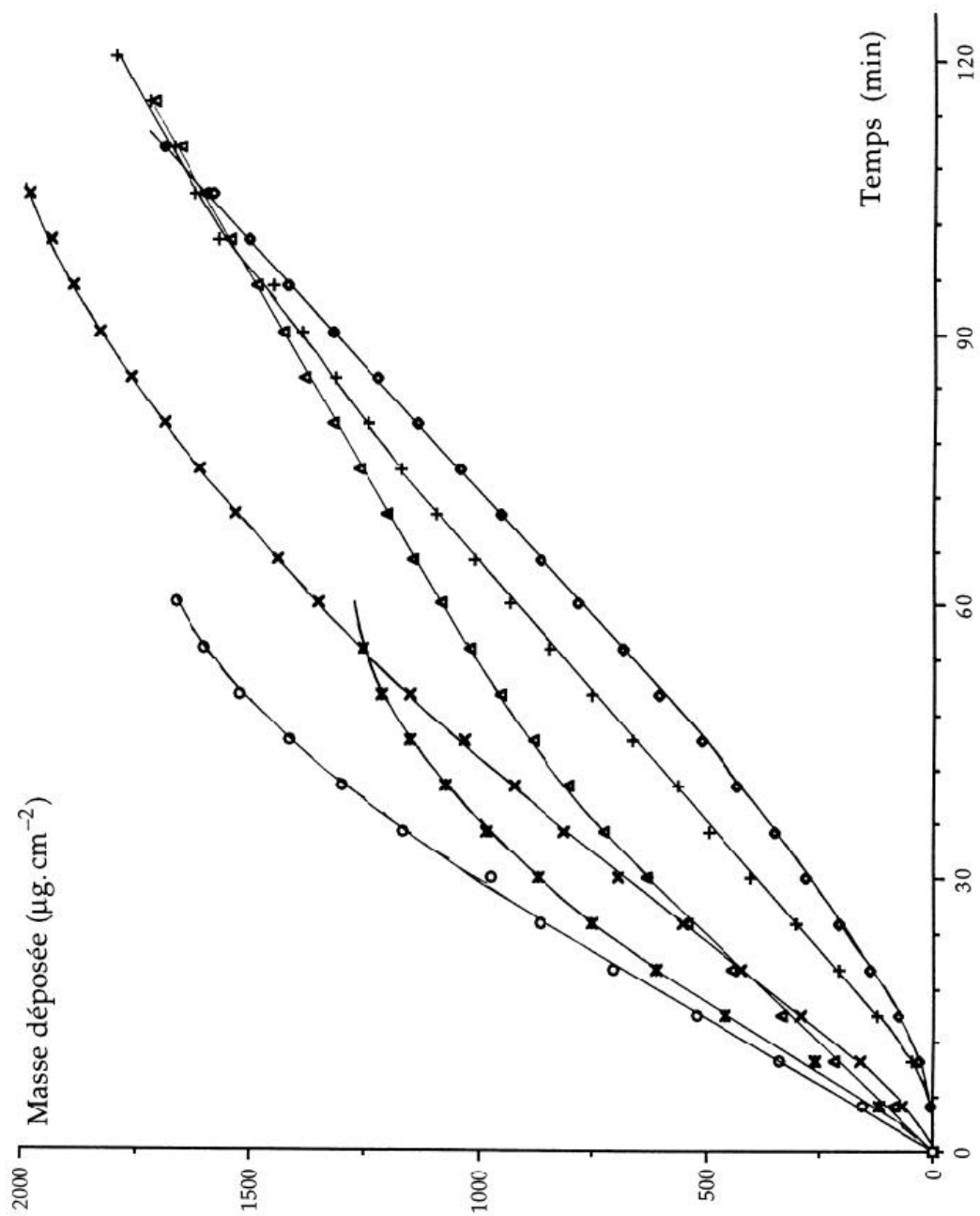


Fig. 3.- Courbes chronoélectrogravimétriques comparées des eaux de GABES et de KEBILI à trois températures. KEBILI : + : 25 °C ; Δ : 40 °C ; x : 60 °C. GABES : ♦ : 25 °C ; Δ : 40 °C ; o : 60 °C.

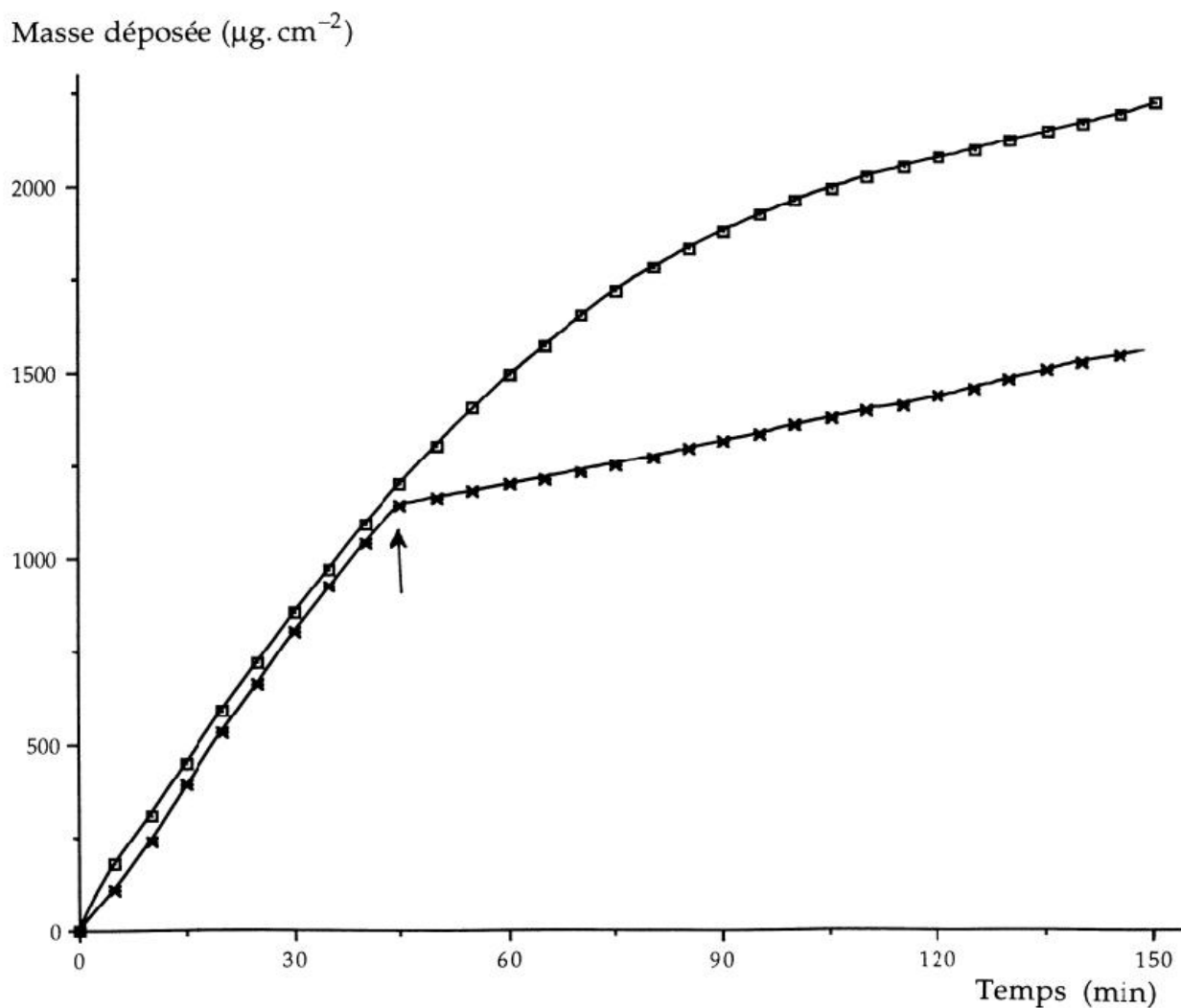


Fig. 4.- Eau de GABES à 60 °C : mise en évidence de la précipitation spontanée du carbonate de calcium à l'électrode non polarisée. □ : courbe CEG classique ; \* : on cesse d'imposer un potentiel à l'électrode au temps indiqué par une flèche ; la masse de  $\text{CaCO}_3$  continue à croître.

le montre la figure 4. La masse des cristaux de  $\text{CaCO}_3$  (calcite et/ou aragonite) augmente, bien qu'il n'y ait plus de gradient de pH à l'électrode.

Cette précipitation spontanée ne s'observe que si la température est suffisamment élevée. C'est ce que montre la figure 5 qui compare les courbes masse = f (temps) pour trois températures : à 25 et 40 °C les paliers sont horizontaux, il n'y a pas précipitation spontanée ; à 60 °C, il y a précipitation spontanée.

#### IV.- INHIBITION DE L'ENTARTRAGE PAR LE TRIPOLYPHOSPHATE DE SODIUM

##### IV.1.- Généralités

Les principaux procédés de lutte contre l'entartrage ont été décrits dans [4].

Les méthodes chimiques fondées sur l'emploi d'inhibiteurs d'entartrage tels que les phosphonates et les polycarboxylates ont largement fait la preuve de leur efficacité [5-8]. Ces produits agissent à des teneurs très faibles (de l'ordre du  $\text{mg.L}^{-1}$ ) et leur mode d'action est le suivant : ils s'adsorbent de façon sélective sur les sites de croissance des cristaux. Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés. Ceci entraîne un retard à la croissance du cristal ce qui diminue la quantité de dépôt sur les surfaces à protéger. La déformation de la structure du cristal provoque une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé, ce qui contribue à réduire l'incrustation. Ce mode d'action est différent de la complexation qui nécessiterait une quantité d'inhibiteur en proportion stœchiométrique avec les ions calcium. Or, l'effet tartrifuge se manifeste à des concentrations inférieures à 1/1000 de celles en ions calcium présents en solution ce qui exclut la complexation quantitative de ces ions en solution. On parle d'effet de seuil.

Pour le problème considéré, compte tenu des débits d'eau à traiter et de leur destination (l'irrigation, principalement) on doit retenir des inhibiteurs d'un coût acceptable. Nous avons tenu compte de la disponibilité, en Tunisie, des différentes formes de phosphates qui sont produites en quantités industrielles dans le Sud-Tunisien [9]. Dans la présente étude, nous avons retenu le tripolyphosphate de sodium  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (masse moléculaire :  $367,86 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Nous avons opéré par chronoélectrogravimétrie et nous avons étudié l'inhibition à trois températures 25, 40 et 60 °C, pour les deux eaux considérées, GABES et KEBILI.

#### RÉSULTATS ET DISCUSSION

La figure 6 représente, à titre d'exemple, les courbes CEG obtenues avec l'eau de GABES, à 60 °C, lorsqu'on lui ajoute des concentrations croissantes de tripolyphosphate de sodium. Des courbes d'une allure similaire ont été obtenues aux deux autres températures étudiées (25 et 40 °C) ainsi qu'avec l'eau de KEBILI.

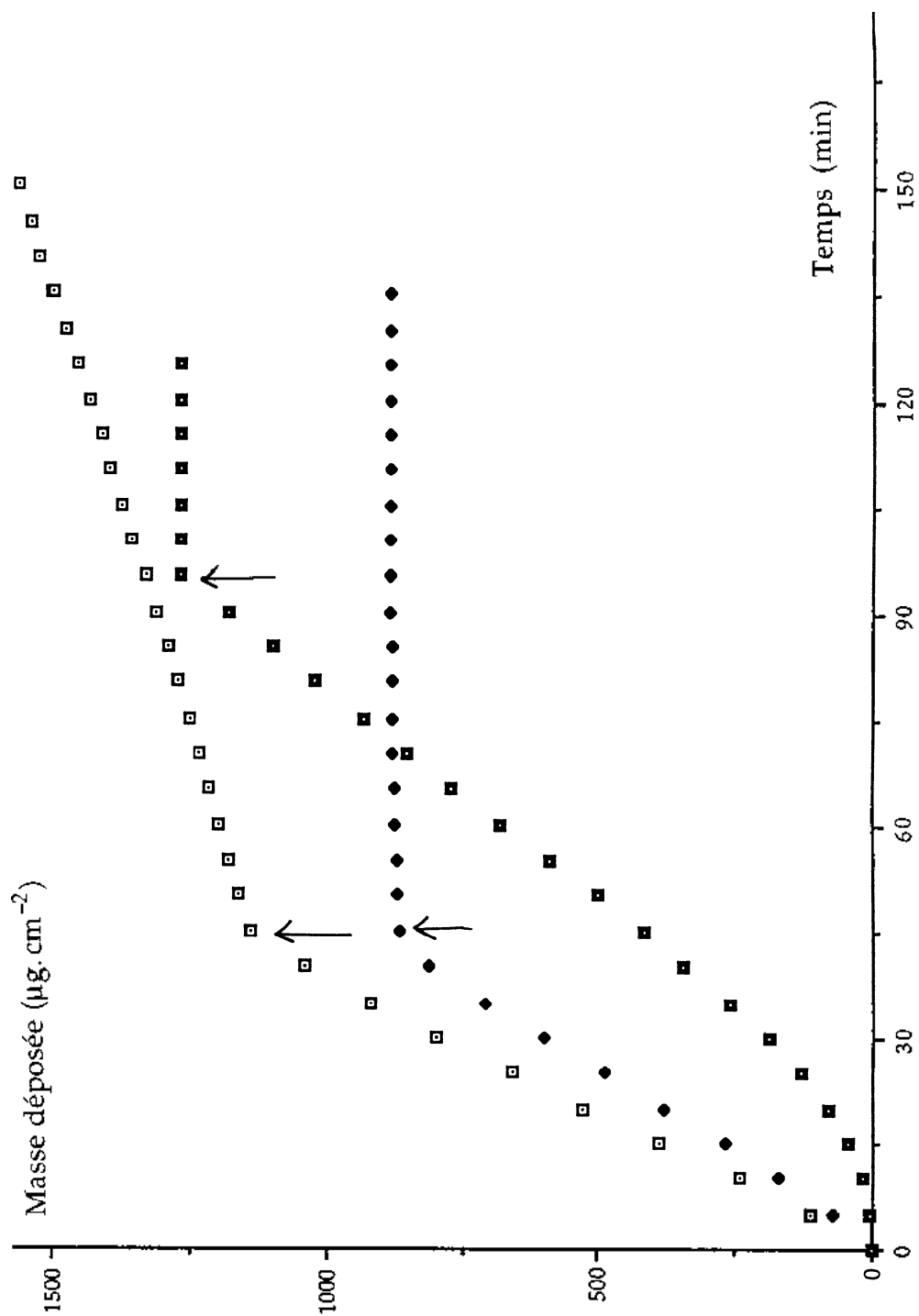


Fig. 5.- Ibid fig. 4 pour l'eau de GABES à trois températures 25, 40 et 60 °C. La précipitation spontanée du carbonate de calcium sans polarisation de l'électrode n'est observée qu'à 60 °C. La flèche indique le temps auquel on cesse d'appliquer un potentiel (-1 V/ECS) à l'électrode. ■ : 25 °C ; ◆ : 40 °C ; □ : 60 °C.

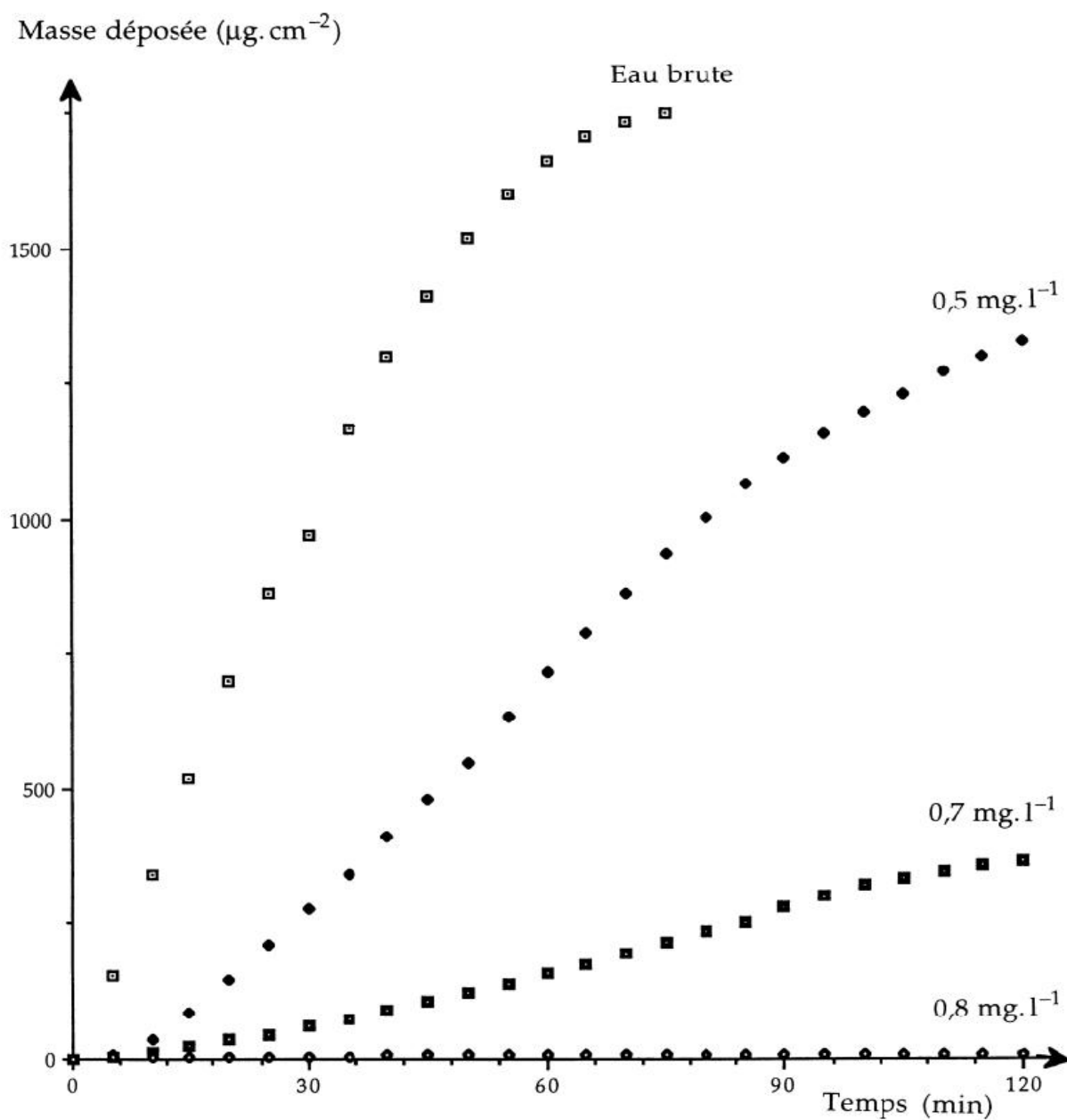


Fig. 6.- Courbes chronoélectrogravimétriques de l'eau de GABES, à 60 °C, additionnée de concentrations croissantes de tripolyphosphate de sodium. Aire de l'électrode : 1,25 cm<sup>2</sup>. Potentiel imposé : -1 V/ECS. □ : eau brute ; ◆ : Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 0,5 mg.l<sup>-1</sup> ; ■ : 0,7 mg.l<sup>-1</sup> ; ● : 0,8 mg.l<sup>-1</sup>.

On constate que la quantité de carbonate de calcium déposée à l'électrode diminue lorsque la concentration de l'inhibiteur augmente. Pour une concentration de  $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$  (soit  $2,17 \times 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ), l'inhibition est totale, la courbe CEG est confondue, à la sensibilité de la méthode ( $20 \text{ ng.cm}^{-2}$ ), avec l'axe des abscisses.

Un tel résultat est confirmé par l'examen des cristaux de carbonate de calcium au microscope électronique à balayage. Avec l'eau de GABES à  $60 \text{ °C}$  et une concentration de tripolyphosphate de sodium de  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ , c'est-à-dire inférieure à la concentration efficace, on obtient un dépôt de tartre sur l'électrode mais celui-ci est constitué d'amas de carbonate de calcium d'une forme totalement différente de la calcite et de l'aragonite (photographie 2) ; cette modification de texture est liée à l'adsorption de l'inhibiteur qui entrave le développement des cristaux de  $\text{CaCO}_3$ .

On a ainsi déterminé, pour chaque eau et pour chaque température, la concentration de tripolyphosphate de sodium nécessaire pour avoir une inhibition totale du dépôt de carbonate de calcium. Elles sont rassemblées Tableau VI.

Tableau VI.- Concentration antitartre efficace en tripolyphosphate de sodium  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  pour les eaux de GABES et de KEBILI en fonction de la température.

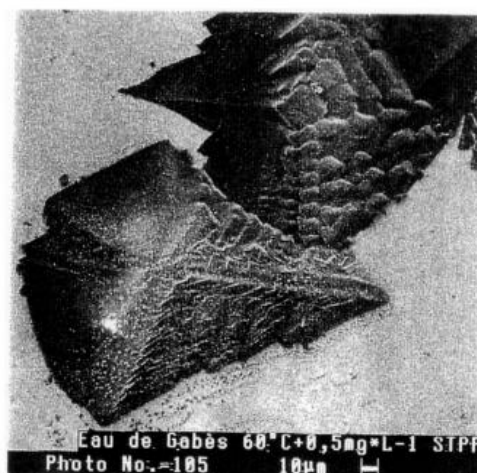
Origine de l'eau géothermale	GABES			KEBILI		
	25	40	60	25	40	60
Température (°C)	25	40	60	25	40	60
Concentration efficace en $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ( $\text{mg.l}^{-1}$ )	0,5	0,6	0,8	0,4	0,6	0,75
( $\mu\text{mol.l}^{-1}$ )	1,35	1,6	2,2	1,1	1,6	2,0

La quantité d'inhibiteur à ajouter pour supprimer l'entartrage augmente avec la température ce qui était prévisible, l'eau devenant de plus en plus entartrante lorsque la température croît (Cf. Tableau V). En revanche, on ne met pas en évidence de différence de comportement sensible entre les deux eaux bien que, thermodynamiquement, l'eau de KEBILI soit plus entartrante que l'eau de GABES.

On note qu'il suffit de concentrations extrêmement faibles, de l'ordre de 1 à  $2 \mu\text{mol.l}^{-1}$  (moins de 1 ppm), d'inhibiteur pour empêcher toute précipitation du carbonate de calcium dans les conditions des CEG. Des essais sur le terrain, en vraie grandeur, devront évidemment être entrepris pour estimer, au plus juste, la concentration d'inhibiteur à mettre en œuvre pour chaque forage. Mais, d'ores et déjà, on voit que la consommation annuelle d'inhibiteur est parfaitement acceptable. Ainsi, en retenant une concentration efficace de  $0,8 \text{ mg.l}^{-1}$ , pour une température de  $60 \text{ °C}$ , un forage ayant un débit de  $100 \text{ l.s}^{-1}$  consommera, annuellement  $\approx 2,5$  tonnes de tripolyphosphate de sodium. Une telle quantité apparaît comme tout à fait envisageable d'autant que les phosphates sont des engrais utiles. Par ailleurs, c'est une estimation haute l'eau étant véhiculée dans les conduites à une température plus basse d'où une concentration nécessaire plus faible en inhibiteur.

Photographie 2.- Examen par microscopie électronique à balayage, du dépôt de carbonate de calcium obtenu sur l'électrode d'or de la microbalance au bout de deux heures de chronoélectrogravimétrie avec l'eau de GABES, à 60°C, inhibée par 0,5 mg.l<sup>-1</sup> de tripolyphosphate de sodium. Grossissement : 350.

La forme des amas de CaCO<sub>3</sub> est totalement différente de celles de la photographie 1.



## V.- CONCLUSION

L'inhibition chimique de la précipitation du carbonate de calcium apparaît comme une méthode de choix pour lutter contre l'entartrage par les eaux géothermales du Sud-Tunisien. En dépit de leur très grande dureté et des températures élevées auxquelles elles sont produites, une concentration de moins de 1 ppm en tripolyphosphate de sodium empêche toute précipitation du carbonate de calcium.

## REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été effectués dans le cadre d'un Contrat de Coopération scientifique de l'Ambassade de France en Tunisie que nous remercions.

## RÉFÉRENCES

- [1] L. LEGRAND, G. POIRIER, P. LEROY, *Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles*, Eyrolles, Paris, 1981.
- [2] R. ROSSET, *Techniques, Sciences, Méthodes*, novembre 1993, p. 563-569.
- [3] A. KHALIL, P. SASSIAT, C. COLIN, C. MEIGNEN, C. GARNIER, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, R. ROSSET, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II*, 314 (1992) p. 145-149 et *Techniques, Sciences, Méthodes - L'eau*, mai 1992, p. 259-263.
- [4] R. ROSSET, *L'Actualité chimique*, janvier-février 1992, p. 125-148.
- [5] A. KHALIL, P. SASSIAT, C. COLIN, C. MEIGNEN, C. GARNIER, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et R. ROSSET, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II*, 314 (1992) p. 145-149 et *Techniques, Sciences, Méthodes - L'eau*, mai 1992, p. 259-263.
- [6] R. ROSSET, M. ZIDOUNE, C. GABRIELLI, M. KEDDAM, G. MAURIN, H. PERROT, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIb*, 322 (1996) p. 335-341.
- [7] F. NGUYEN, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 26 septembre 1996.
- [8] A. KHALIL, C. COLIN, C. GABRIELLI, M. KEDDAM et R. ROSSET, *C. Rendus Acad. Sci. Paris, Série II*, 316 (1993) p. 19-24.
- [9] K. WALHA, Contribution à l'étude de l'entartrage des eaux géothermales du Sud-Tunisien par chronoélectrogravimétrie, Diplôme d'Etudes Approfondies de Chimie, Faculté des Sciences de SFAX, 9 octobre 1995.