

LA LUTTE CONTRE L'ENTARTRAGE DES EAUX DU FORAGE DE EL MANSOURA Etude sur site

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

* *Laboratoire de Génie des Procédés, Institut National de Recherche Scientifique et Technique,
BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie.*

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

(Soumis en novembre 1997, accepté en septembre 1998)

ABSTRACT: The chemical inhibition of calcium carbonate precipitation was found to be an effective method to fight against scaling in the Tunisian geothermal water. A semi pilot test was effected in EL MANSOURA area using the sodium tripolyphosphate $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ (STPP), confirm the efficacy of this inhibitor.

Key words: Scaling tendency determination, chronoelectrogravimetry, antiscaling inhibitor: sodium tripolyphosphate.

RESUME: 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. Un essai pilote sur le site de EL MANSOURA effectuée avec le tripolyphosphate de sodium $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ (STPP) confirme l'efficacité de cette inhibition.

Mots clés: Pouvoir entartrant, chronoelectrogravimétrie, inhibiteur d'entartrage: tripolyphosphate de sodium.

INTRODUCTION

Les eaux géothermales Tunisiennes se trouvent dans les régions de GABÈS (EL HAMMA), KÉBILI et TOZEUR. Il y a plus que 30 forages artésiens dont la profondeur varie entre 800 et 2700 mètres. La température de l'eau, à la sortie des forages, varie entre 50 et 73°C. Le débit d'exploitation est généralement comprise entre 80 et 100 l.s⁻¹. Ces eaux sont utilisées principalement pour l'irrigation des oasis et pour le chauffage des serres. On trouvera de nombreuses informations sur ces forages et la composition des eaux géothermales dans une publication antérieure [1].

Un des principaux problèmes liés à l'exploitation des eaux géothermales du Sud-Tunisien est la précipitation de tartre dans les refroidisseurs et les conduites de distribution (en amiante-ciment). Dans ce cas des répercussions hydrauliques importantes ont lieu à cause de l'obstruction des

canalisations (photographie 1). On voit que le taux de bouchage peut atteindre 98,2 % au bout de quatre années d'exploitation pour une conduite de diamètre intérieur initial de 150 mm.

Dans une publication antérieure [2], nous avons étudié par chronoélectrogravimétrie l'influence de la température sur l'entartrage et nous avons déterminé en fonction de la température la quantité d'inhibiteur nécessaire pour empêcher toute précipitation du carbonate de calcium. 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) de tripolyphosphate de sodium pour avoir une inhibition totale du dépôt de carbonate de calcium.

Dans cet article, nous présentons les résultats d'une étude effectuée en vrai grandeur sur le site d'EL MANSOURA (situé à KEBILI) pour l'inhibition de l'entartrage avec le tripolyphosphate de sodium fabriqué en Tunisie.



ANALYSE CHIMIQUE DES EAUX D'EL MANSOURA

Les analyses physico-chimiques des eaux d'EL MANSOURA à la sortie du forage et après refroidissement sont données dans le tableau I.

La situation de l'eau par rapport à l'équilibre calco-carbonique est un paramètre important dans l'étude du phénomène de l'entartrage. Divers méthodes ont été utilisées pour représenter le

comportement thermodynamique des eaux. En utilisant la méthode de Legrand-Poirier-Leroy [3], nous avons déterminé les valeurs du coefficient de sursaturation δ , défini par : $(Ca^{2+})(CO_3^{2-}) = \delta K's$ ou $K's$ est le produit de solubilité du carbonate de calcium, de l'eau d'EL MANSOURA à la sortie du forage et après refroidissement.

Tableau I.- Caractéristiques physico-chimiques des eaux du forage de EL MANSOURA.

Paramètres		Eau chaude	Eau refroidie
Température	°C	62	48
pH		7,05	8,25
Conductivité	µs/cm	2510	2470
Résidu sec à 180°C	g.l ⁻¹	2,20	2,21
TAC	°f	11,95	11,65
TH	°f	94	92,60
Coefficient de sursaturation δ		1,47	16,24
HCO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	145,8	142,13
CO ₂ libre	mg.l ⁻¹	8,5	0,9
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	256,10	254
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹	72,80	70,65
Na ⁺	mg.l ⁻¹	331,60	335,7
K ⁺	mg.l ⁻¹	42,05	43,40
Fe ³⁺	mg.l ⁻¹	4,7	0,50
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	667,00	674,00
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	700,00	700,00
PO ₄ ³⁻	mg.l ⁻¹	0,47	0,45
NO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	0,60	0,5
SiO ₂	mg.l ⁻¹	20	18

Remarque

- le pH est mesuré à l'aide d'un pH mètre METRHOM modèle 691;
- la conductivité est déterminée avec un conductimètre SOLEA-TACUSSEL modèle CD 61;
- la concentration en dioxyde de carbone libre et celle des hydrogénocarbonates sont déterminées par la méthode titrimétrique (précision est de 1 mg.l⁻¹).
- le calcium et le magnésium sont analysés simultanément par la méthode titrimétrique à l'EDTA en utilisant deux indicateurs.
- les chlorures sont analysés par la méthode potentiométrique (précision: 1 mg.l⁻¹);
- nous avons utilisé la méthode gravimétrique pour le dosage des sulfates (précision: 1 mg.l⁻¹) et de la silice (précision: 0.2 mg.l⁻¹);
- le sodium et le potassium sont analysés par spectrophotométrie d'émission à flamme (précision: 0.1 mg.l⁻¹);
- Les nitrates, les orthophosphates et le fer sont analysés par spectrophotométrie d'absorption moléculaire.

On constate qu'il s'agit d'eaux riches en calcium, en magnésium, en chlorure et en sulfate mais ne contenant qu'assez peu d'anions hydrogénocarbonates. Ceux-ci sont cependant à des concentrations suffisantes pour entraîner la précipitation de carbonate de calcium. Les eaux d'EL MANSOURA sont chargées en fer (III) qui précipite rapidement au refroidissement.

Après refroidissement de l'eau d'EL MANSOURA, on constate que les paramètres qui varient de façon sensible sont la teneur en dioxyde de carbone dissous qui passe de 8,5 à 0,9 mg.l⁻¹ et le pH de l'eau qui, corrélativement, augmente de 7,05 à 8,25 puisque CO₂, H₂O est un diacide faible. Ceci est dû à la désorption du dioxyde de carbone. La pression partielle de dioxyde de carbone dans l'eau à la sortie du forage est de 2,5 10⁻² atm alors qu'elle est de 1,09 10⁻³ atm après refroidissement. On note également une augmentation du coefficient de sursaturation δ : l'eau devient plus entartrante.

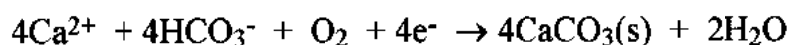
L' INHIBITION DE L'ENTARTRAGE

Pour le problème considéré, compte tenu des débits d'eau à traiter et de leur destination (l'irrigation principalement), nous avons entrepris une recherche d'un inhibiteur chimique qui permettrait de lutter contre ces phénomènes de précipitation. Le produit utilisé est disponible en TUNISIE avec des prix abordables et qui n'a pas d'effet sur l'environnement [4]. Il s'agit de tripolyphosphate de sodium (Na₃P₃O₁₀) qui est fabriqué dans le Sud-Tunisien.

Cet inhibiteur agit par effet de seuil. Ce mode d'action est différent de la complexation, qui nécessiterait une quantité d'inhibiteurs en proportions stoechiométriques avec les ions calcium, tandis que l'effet tartrifuge se manifeste à des teneurs très faibles (de l'ordre de 1 mg.l⁻¹). Cet inhibiteur s'adsorbe sur les cristaux de carbonate de calcium dès leur apparition et modifie leur morphologie au cours de leur croissance. Une fois adsorbés, les polyphosphates altèrent le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés. La déformation de la structure du cristal entraîne une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé, ce qui contribue à réduire encore le degré d'entartrage. L'ion polyphosphate possède une charge électrique élevée, et les dimensions de sa maille cristalline sont très proches de celles de la calcite (forme allotropique du carbonate de calcium); il vient se déposer sur cette dernière, s'intercaler et gêner ainsi le développement des cristaux [5-9].

La méthode utilisée pour déterminer l'efficacité d'un inhibiteur est la chronoélectrogravimétrie (CEG) qui a été décrite en détail [5]. Rappelons qu'elle consiste à réduire l'oxygène dissous à une

électrode d'or; le voisinage de l'électrode devient basique ce qui entraîne la précipitation de carbonate de calcium selon la réaction électrochimique globale.



L'électrode d'or est déposée sur le disque de quartz d'une microbalance et constitue l'électrode indicatrice d'un montage potentiostatique à trois électrodes. Elle est portée au potentiel de -1 V/ECS. On mesure la masse de carbonate de calcium déposée en fonction du temps.

Résultats obtenus au laboratoire

Les courbes chronoÉlectrogravimétriques tracées avec l'eau d'EL MANSOURA chauffée à 60°C (de l'ordre de la température de sortie de l'eau du forage) et additionnée de quantités croissantes en tripolyphosphate de sodium sont représentées fig. 1.

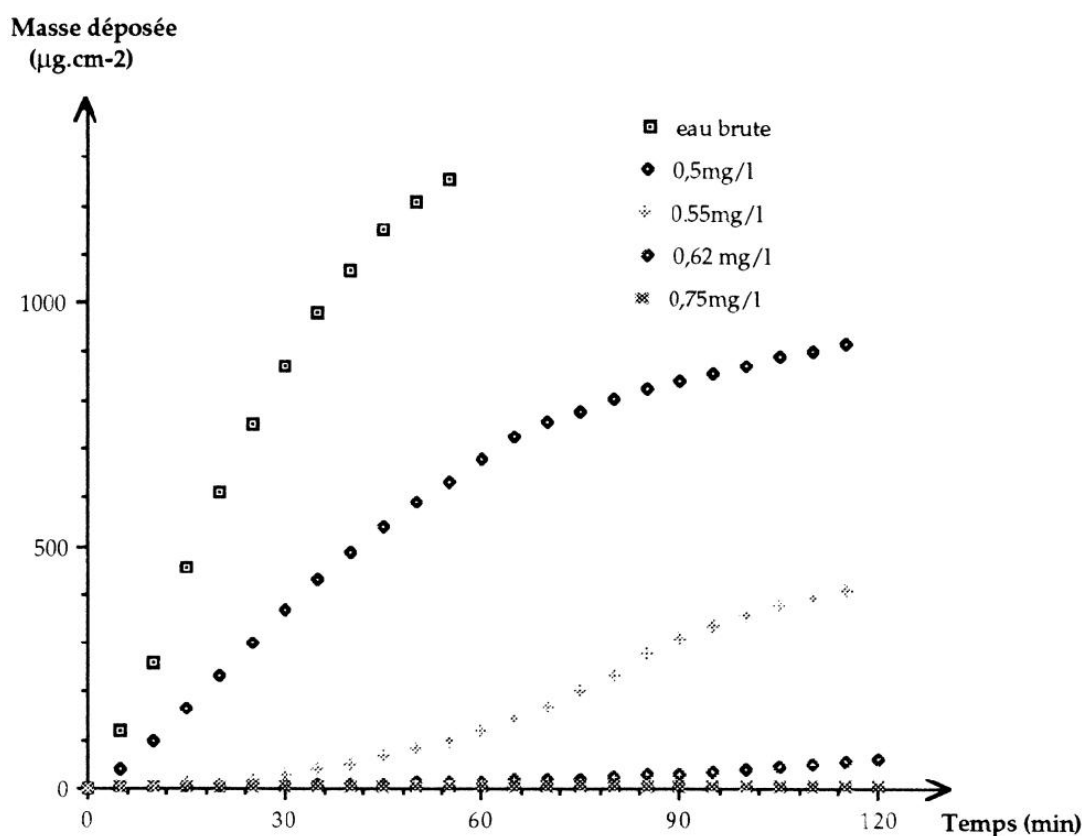
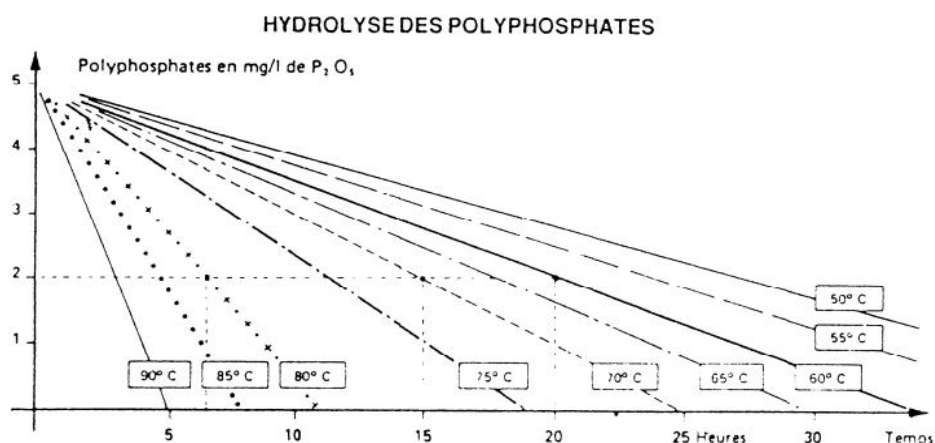


Fig. 1. – Variation de la masse de carbonate de calcium déposée à l'électrode en fonction du temps, au cours de l'électrolyse imposée, pour l'eau d'EL MANSOURA additionnée de concentrations croissantes en tripolyphosphate de sodium. Aire de l'électrode : 1,25 cm². Potentiel imposé : -1 V/ECS. Température: 60°C

On constate que lorsque la concentration en inhibiteur augmente les courbes chronoélectrogravimétriques s'écartent de plus en plus de celle relative à l'eau brute, le temps de germination (défini par l'intersection de prolongement de la partie linéaire avec l'axe des temps) augmente; l'eau devient moins entartrante. A la concentration de 0.75 mg.l^{-1} (soit $2 \text{ }\mu\text{mol.l}^{-1}$) en $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, l'effet est encore très nette: on n'observe plus de dépôt de carbonate de calcium durant une durée de 120 minutes.

Les polyphosphates s'hydrolysent à haute température en ions orthophosphates considérés comme ayant un pouvoir antitartre moins important. La figure 2 représente la diminution de la concentration des polyphosphates en fonction du temps pour différentes températures. La concentration initiale en polyphosphate est de 5 mg.l^{-1} [10].

Dans notre cas, on peut négliger l'hydrolyse des polyphosphates car d'une part, le temps de séjour des eaux est très inférieur à celui nécessaire à leur hydrolyse et, d'autre part, les eaux seront refroidies ce qui favorise encore la stabilité des polyphosphates.



Pour dosage initial de 5 mg.l^{-1} de polyphosphate (en P_2O_5)

- à 60°C , il ne reste plus que 2 mg.l^{-1} de polyphosphate actif, après 20 heures,
- à 70°C , il ne reste plus que 2 mg.l^{-1} de polyphosphate actif, après 15 heures,
- à 80°C , il ne reste plus que 2 mg.l^{-1} de polyphosphate actif, après 6 heures 30 minutes .

Fig. 2.- Durée de vie des polyphosphates en eau chaude sanitaire en fonction de la température pour dosage constant à 5 mg.l^{-1} en P_2O_5 [10].

Résultats sur site

Afin de vérifier les résultats obtenus au laboratoire, une expérience pilote a été réalisée sur le site d'EL MANSOURA. Ce dernier a une profondeur de 2200 mètres, une pression totale de 8 bars et un débit de 60 l.s^{-1} ($5148 \text{ m}^3/\text{jour}$). La température de l'eau à la sortie du forage est de 62°C .

Le refroidisseur d'EL MANSOURA comporte, à la sortie du forage, un écoulement en cascade qui alimente trois piscines d'où partent les conduites de distribution (en amiante-ciment) de l'eau refroidie. Le débit de chaque piscine est de 20 l.s^{-1} .

L'une des piscines a été alimentée, au moyen d'une pompe doseuse, par une solution de tripolyphosphate de sodium de manière que sa concentration dans l'eau du forage soit de 1 mg.l^{-1} . La teneur utilisée (de l'ordre de 0.6 mg.l^{-1} en P_2O_5) est très inférieure à la norme qui est de 5 mg.l^{-1} en P_2O_5 [11]. Les deux autres piscines n'ont subi aucun traitement, elles ont servi comme référence.

1.- Observations

Après environ 4 mois d'injection en continu d'inhibiteur ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) nous avons constaté:

- dans les piscines non traitées, la couche de tartre au fond des deux piscines a une valeur moyenne de 23 cm. Le diamètre des conduites de distribution des eaux refroidies est réduit, en moyenne, de 39%. La quantité de tartre déposée est équivalente à 4 kilogrammes par m^2 de surface.

- dans la piscine traitée on ne détecte pratiquement pas de dépôt de tartre formé à l'exemption de l'apparition d'une quantité très faible d'algue verte (eutrophisation) qui est due à l'action des polyphosphates sur les eaux chaudes et minéralisées comme le sont les eaux géothermales Tunisiennes. Le diamètre de la conduite n'a pas beaucoup diminué (diminution inférieure à 5%, on doit noter qu'une si faible diminution de diamètre est difficile à mesurer avec précision). La quantité de tartre déposée est de l'ordre de 0.4 kilogramme par m^2 de surface.

2.- Analyse du tartre

Deux dépôts de tartre ont été analysés par fluorescence X: l'un recueilli dans l'une des deux piscines non traitées et l'autre dans la piscine traitée. Les compositions chimiques des dépôts sont données Tableau II.

Dans la piscine non traitée, le carbonate de calcium représente environ 60 % du dépôt de tartre, le reste est constitué principalement d'hydroxyde de fer qui précipite en raison de l'augmentation du pH de l'eau à la sortie du forage par dégagement de dioxyde de carbone. On trouve également de la silice. Malgré la forte charge en ions sulfate des eaux d'EL MANSOURA, on remarque que le

pourcentage de sulfate de calcium dans le dépôt de tartre est très faible. En effet, la solubilité du sulfate de calcium ($\sim 2 \text{ g.l}^{-1}$ à 25°C) est très importante par rapport à celle du carbonate de calcium ($\sim 15 \text{ mg.l}^{-1}$ à 25°C).

Tableau II.- Analyse chimique des dépôts de tartre recueillis dans la piscine non traitée et dans la piscine traitée.

Elément	CaCO ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe(OH) ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	MgO (%)	CaSO ₄ (%)	P ₂ O ₅ (%)
Dépôt de tartre de la piscine non traitée	59,80	3,39	35,92	0,40	0,00	0,00	0,00	0,29	0,16
Dépôt de tartre de la piscine traitée	7,66	4,33	86,03	0,66	0,00	0,00	0,68	0,26	1,61

Dans la piscine traitée, l'analyse du dépôt révèle qu'il est majoritairement constitué d'hydroxyde de fer. On détecte des phosphates dans le dépôt de tartre ce qui est dû à l'adsorption des ions phosphates sur les cristaux peu nombreux de carbonate de calcium formés.

Dans les deux dépôts de tartre on a une pourcentage élevée en fer, ceci est dû à la forte concentration de cet élément dans l'eau du forage d'EL MANSOURA. Les germes de Fe(OH)₃ servent de sites de nucléation qui augmentent alors la précipitation du carbonate de calcium au sein de l'eau. Peters et Stevens [12] remarquent qu'en présence de fer la quantité de tartre adhérent aux parois est considérablement réduite. Le fer réduit très légèrement la vitesse de croissance mais accroît fortement la vitesse de nucléation et la densité de germes au sein de l'eau ce qui donne un dépôt non adhérent. Le fer semble être incorporé dans le réseau cristallin puisqu'en sa présence les cristaux ne sont plus blanc mais crème [12].

Les deux échantillons de tartre prélevés à partir du bassin témoin et du bassin traité sont analysés par diffraction des rayons X.

Le diffractogramme de rayons X du dépôt de tartre recueilli dans la piscine non traitée est représenté dans la figure 3. Il s'agit du carbonate de calcium bien cristallisé sous la forme aragonite. On observe une très bonne concordance entre les raies du dépôt obtenu dans le bassin témoin et celles de l'aragonite (Tableau III).

La cristallisation du tartre sous la forme aragonite est due, entre autres, à la température élevée de l'eau (l'aragonite précipite préférentiellement lorsque la température est supérieure à 60°C) et à la présence de concentrations importantes en magnésium, celui-ci induit ce type de cristallisation sans

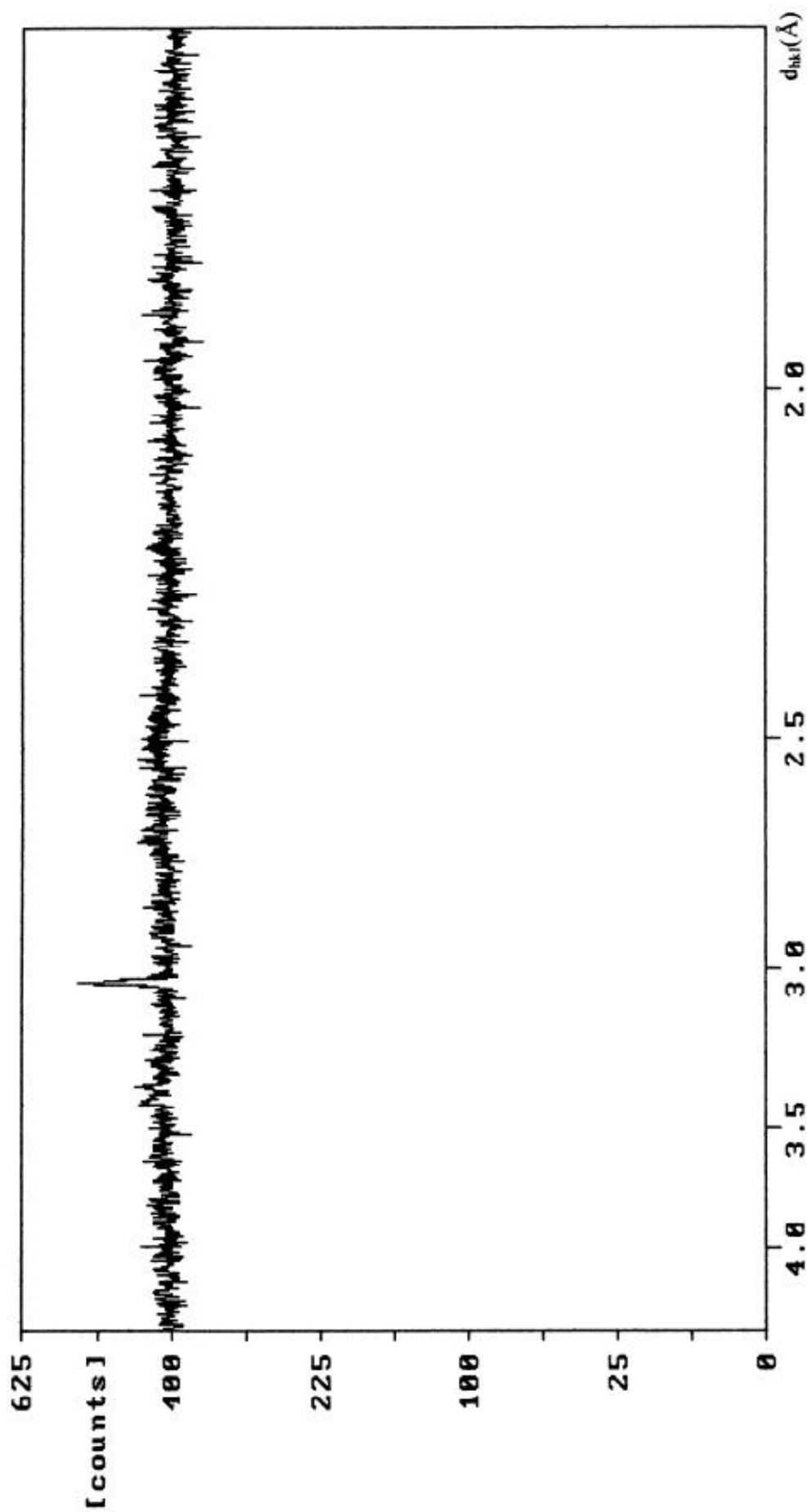


Fig.4 - Diffractogramme de rayons X du dépôt de tartre recueilli dans la piscine traitée.
Le produit est mal cristallisé: amorphe

qu'il précipite. Peters et Setvens [12] notent qu'en augmentant la quantité de fer l'aragonite devient, également, la forme prédominante du carbonate de calcium.

Tableau III.- Analyse cristallographique par diffraction X du tartre recueilli à partir du bassin témoin.

d_{hkl} Tartre récupéré dans le bassin témoin	d_{hkl} Valeurs de référence (théorique) pour l'aragonite
3.3928	3.3970
3.2711	3.2740
2.7010	2.7050
2.4790	2.4810
2.4097	2.4110
2.3717	2.3730
2.3399	2.3430
2.1883	2.1900
2.1052	2.1080
1.9769	1.9770
1.8826	1.8820
1.8142	1.8150
1.7280	1.7290

Le diffractogramme de rayons X du dépôt de tartre recueilli dans la piscine traitée est représenté dans la figure 4. On a obtenu un diffractogramme d'un composé amorphe en présence de trace de calcite (forme cristallographique du carbonate de calcium). Cela se manifeste par l'apparition du pic caractéristique de la calcite ($d_{hkl} = 3.03 \text{ \AA}$).

L'examen, par microscopie électronique à balayage (MEB), des dépôts de tartre de la piscine non traitée montre qu'il s'agit d'aragonite: cristaux en aiguilles prismatiques enchevêtrées (voir photographie 2) tandis que, dans la piscine traitée, on obtient un dépôt de tartre constitué d'amas de forme arrondie sans traces de cristallisations (photographie 3).

CONCLUSION

L'eau issue du forage d'EL MANSOURA est agressive (vis à vis du carbonate de calcium) à chaud. En passant par le refroidisseur, il y a dégagement de dioxyde de carbone et l'eau devient calcifiante. Les résultats obtenus sur site montrent que les méthodes que nous avons développées

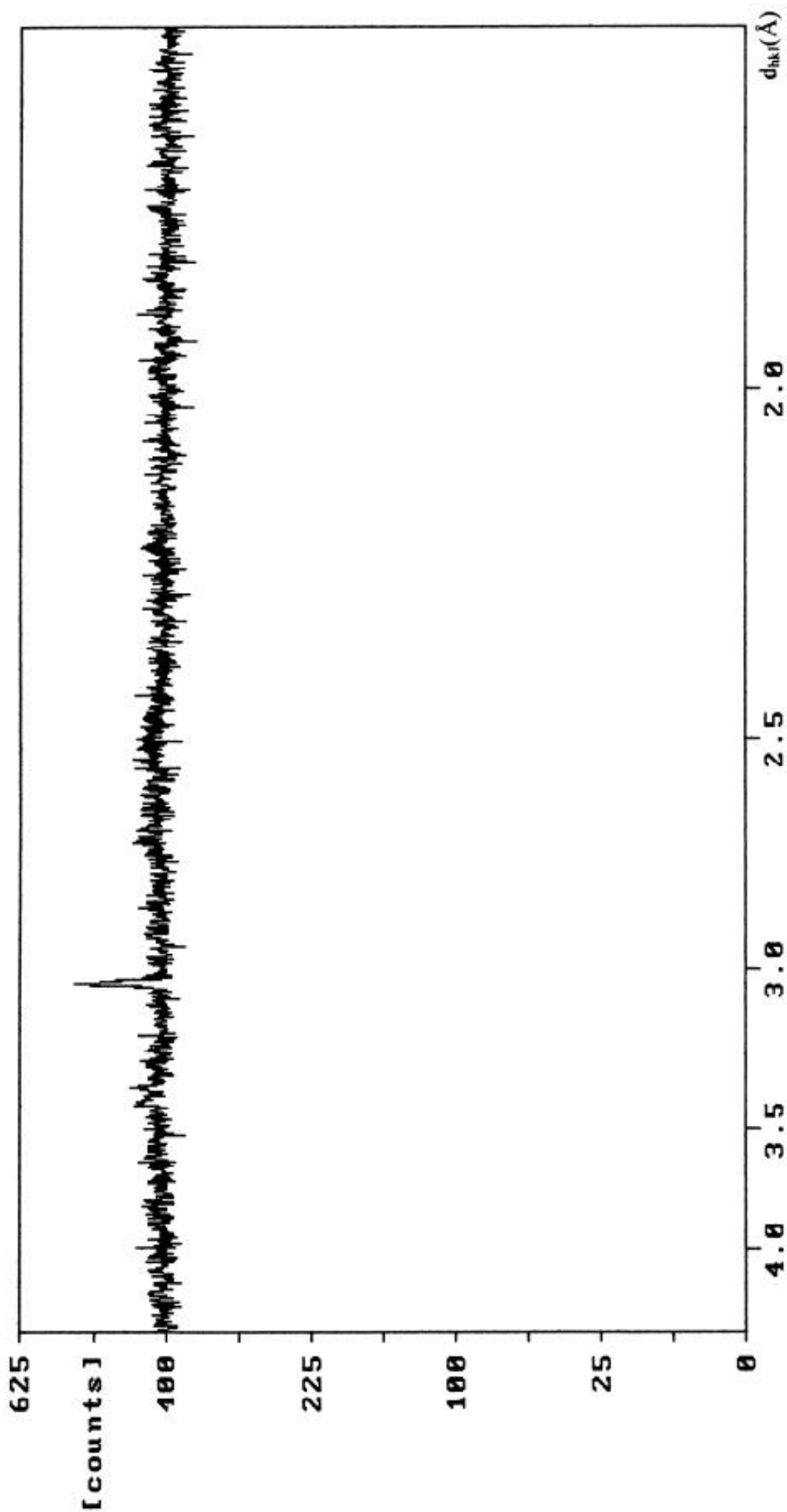
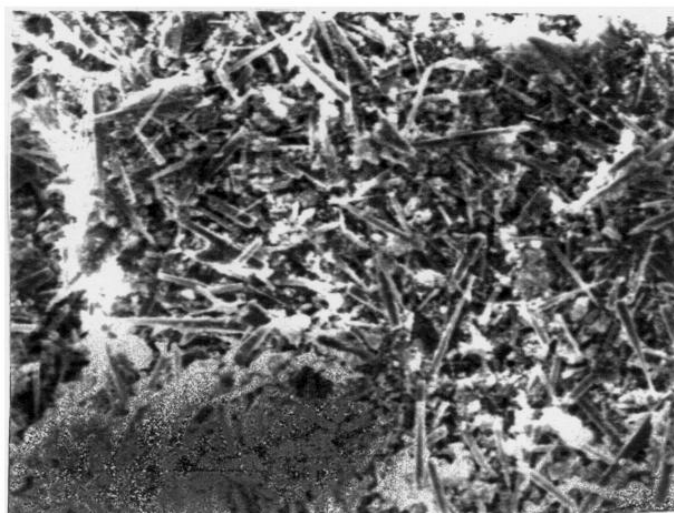
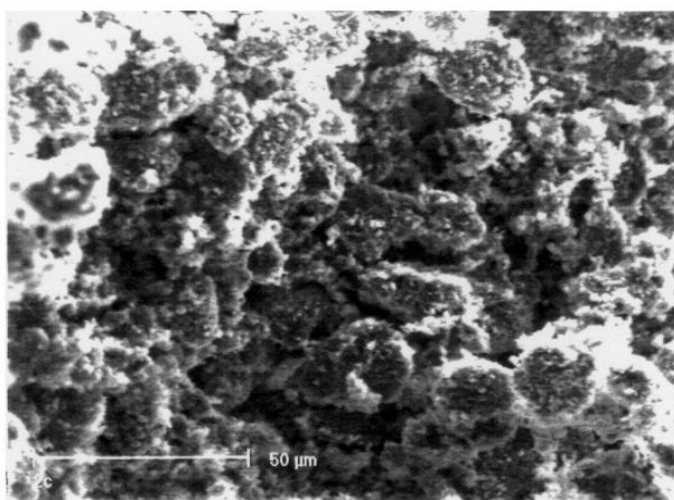


Fig.4 - Diffractogramme de rayons X du dépôt de tartre recueilli dans la piscine traitée.
Le produit est mal cristallisé: amorphe



Photographie 2.- Examen, par microscopie électronique à balayage, du dépôt de tartre recueilli dans la piscine non traitée.



Photographie 2.- Examen, par microscopie électronique à balayage, du dépôt de tartre recueilli dans la piscine non traitée.

sont applicables sur le terrain tout au moins avec les systèmes de refroidissement en piscine. En effet, l'essai sur le site de EL MANSOURA , avec le tripolyphosphate de sodium (STPP) à la concentration de 1 mg.l^{-1} , confirme l'absence de précipitation du carbonate de calcium. Le dépôt peu abondant, qui se forme néanmoins, est majoritairement constitué d'hydroxyde ferrique. Les canalisations de distribution ne sont plus obstruées.

Le choix de cet inhibiteur se justifie par plusieurs avantages:

- sa disponibilité dans le sud-Tunisien en quantité suffisante;
- son coût nettement plus faible que les autres tartrifuges (e.g les phosphonates et les polycarboxylates);
- ce produit est assimilé par les plantes comme engrais.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Walha, M. Ben Amor et R. Rosset, sous presse *J. Soc. Chim. Tunisie*.
- [2] R. Rosset, F. Ngyuen, K. Walha, M. Ben Amor et A. Daoud, *Techniques, Sciences, Méthodes, L'Eau*, **Novembre 1996**, p.67-73.
- [3] L. Legrand, G. Poirier et P. Leroy, *les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles*. Eyrolles, Paris, **1981**.
- [4] L. Colas, *1^{er} Congrès International des composés phosphorés*. Rabat, **17-21 Octobre 1977**.
- [5] R. Rosset, *L'actualité chimique*, **Janvier- Février 1992**, p.125-148.
- [6] A. Khalil, P. Sassi, C. Colin, C. Meignen, C. Garnier C. Gabrielli, M. Keddou, 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.
- [7]] A. Khalil, C. Colin, C. Gabrielli, M. Keddou, R. Rosset , *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II*, 316 , **1993**, p. 19-24.
- [8] M. Zidoune, A. Khalil, P. Sakya, C. Colin, R. Rosset, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II*, 315 **1992**, p. 795-799.
- [9] R. Rosset, M. Zidoune, C. Gabrielli, M. Keddou, G. Maurin, H.Perrot, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II b*, 322, **1996**, p. 335-341.
- [10] J. Mayet. *La pratique de l'eau*, 2^{ème} édition, le Moniteur, Paris, **1994**, p. 376.
- [11] W. J. Massechelein. *Processus unitaires de traitement de l'eau potable*, CEBEDOC, France, **1997**, p. 654.
- [12] R. Peters, J. Stevens, *Journal symp. Ser*, **1982**, 78, p. 46-67.