

## Étude de l'entartrage par les eaux géothermales : influence du bois sur la précipitation de $\text{CaCO}_3$

A. S. Manzola, H. El Fil, M. Ben Amor\*

*Laboratoire des Procédés Chimiques, Institut National de la Recherche Scientifique et Technique,  
BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunis, Tunisie*

(Reçu le 14 Juillet 2001, accepté le 20 Février 2003)

**RESUME :** Les réfrigérants atmosphériques utilisés pour le refroidissement des eaux géothermales du sud de la Tunisie sont équipés de lattes en bois. Le bois a un comportement, vis-à-vis du phénomène d'entartrage, différent des autres parois. Une étude comparative entre deux types de bois (neuf et usé) et le PVC a été effectuée. Cette étude a montré que le bois neuf a un rôle inhibiteur, sur la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ , en libérant une certaine acidité. Par contre, le bois usé, détartré mécaniquement, devient un véritable support de cristallisation. Le bois présente aussi une certaine affinité pour les ions  $\text{Ca}^{2+}$  en solution à pH supérieur à 7, permettant ainsi la réduction du pouvoir entartrant de l'eau. Alors qu'à pH acide le bois libère les ions  $\text{Ca}^{2+}$  qu'il a absorbés.

**Mot Clés :** Eaux géothermales, Entartrage, bois, Carbonate de Calcium.

**ABSTRACT:** The atmospheric cooling towers, used for the cooling of geothermal waters of the south of Tunisia, are equipped of laths in wood. Comparing to other walls, wood has a different behaviour vis-à-vis of scaling phenomenon. A comparative study between two types of wood (new and used) and the PVC has been done. This study showed that the new wood has an inhibitory role, on  $\text{CaCO}_3$  precipitation, by freeing certain acidity in the solution. Contrarily, the used wood, descaled mechanically, becomes a veritable support of crystallization. Wood has affinity to  $\text{Ca}^{2+}$  ions in solution at pH superior to 7, permitting so the reduction of the water scaling power. While at acidic pH, wood liberates  $\text{Ca}^{2+}$  ions.

**Key words:** Geothermal waters, Scaling, Wood, Calcium Carbonate.

### INTRODUCTION

L'entartrage engendre le bouchage des circuits de distribution des eaux, l'encrassement des chaudières et de certaines structures des réfrigérants atmosphériques [1]. Plusieurs études ont montré que la nature de la paroi du contenant a une influence considérable sur la cinétique de précipitation du  $\text{CaCO}_3$  surtout pour des faibles concentrations en calcium [2-4]. Pour lutter contre la désertification dans le sud de la Tunisie, une gigantesque nappe (Nappe du Continental Intercalaire) a été mise en exploitation à partir des forages dont les profondeurs varient entre 1000 et 2000 mètres. Le débit d'eau exploité dépasse dans certains forages les 100 L/s (8640 m<sup>3</sup>/jour). La température de l'eau varie entre 50 et 73 °C. Ces eaux, utilisées principalement dans l'irrigation, sont refroidies à travers des réfrigérants atmosphériques avant leur utilisation. Ces réfrigérants sont équipés de lattes en bois pour disperser l'eau en fines gouttelettes et par la suite augmenter l'échange de matière et de chaleur. Au bout de six mois de fonctionnement du réfrigérant, ces lattes en bois sont entartrées suite au dégazage du  $\text{CO}_2$ , et ne peuvent plus supporter l'énorme masse du tartre formé et par conséquent, leur remplacement est inévitable. Lorsque le bois usé est réutilisé après détartrage, le phénomène d'entartrage est observé après seulement quelques jours, alors qu'avec le bois neuf ce phénomène apparaît après quelques mois [5]. Pour cela nous avons procédé à une étude du phénomène d'entartrage en contact du bois.

Le bois semble avoir un comportement différent des autres parois tels que le PVC, l'acier inoxydable, le verre, le téflon, dont plusieurs études des phénomènes d'entartrage ont été menées [4, 6]. Peu d'études semblent être faites sur le comportement du bois vis-à-vis de la précipitation du carbonate de calcium. Par contre, il existe des travaux qui ont montré que certaines biomasses non vivantes de nature cellulosique interagissent avec les métaux en solution tout en libérant une

\* correspondant



certaine acidité [7]. Les biomasses celluloseuses (bois, fibres naturelles ...) sont essentiellement constituées de polysaccharides et de lignine [8]. Le bois est composé de 60 à 80% de polysaccharides (cellulose et hémicellulose) et de 20 à 35% de lignine [9]. Les polysaccharides et la lignine sont constituées des molécules (carboxyles, méthoxyles et hydroxyles) regroupées en groupements fonctionnels facilement ionisables [10,11]. FORSS *et al.* [9] et TORRE *et al.* [12] ont montré que la lignine présente une grande affinité pour le calcium quand le pH est élevé, alors que pour des pH acides la lignine libère des ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

## MATERIELS ET METHODES

Dans notre étude nous avons utilisé le montage (L.C.G.E.) [13]. Ce montage vise à dissocier les différentes étapes cinétiques pour isoler celle qui est le plus souvent cinétiquement limitante, c'est-à-dire le transfert de matière à l'interface liquide/solide. L'ensemble des manipulations s'effectue dans une cellule sous atmosphère gazeuse de composition connue de façon à contrôler parfaitement les variations de concentration de  $\text{CO}_2$  dissous, qui constituent le principe moteur d'une évolution du système conduisant à l'entartrage selon la réaction fondamentale :



Le dispositif expérimental de la technique L.C.G.E. a déjà été détaillé dans un récent travail [5]. Les solutions aqueuses synthétiques sont réalisées en faisant passer en solution, par barbotage du  $\text{CO}_2$  pur, une quantité connue de  $\text{CaCO}_3$  ultra pur dans l'eau désionisée. 450 ml de la solution à étudier sont placés dans un réacteur, immergé dans un bain thermostaté. L'évolution du pH et du titre calcique est suivie tout le long de l'expérience. Connaissant ces deux paramètres, la pression partielle du  $\text{CO}_2$  et la sursaturation ( $\beta$ ) sont calculées respectivement à partir des équations (1) et (2).

$$^1 p\text{CO}_2 = \frac{4.D.10^{pK1-pK2}}{K_S} [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{HCO}_3^-}^2 \quad (1)$$

$$\beta = \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_S} \quad (2)$$

avec  $(\text{Ca}^{2+}) = f_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}]$

Le coefficient d'activité ionique ( $f_i$ ) de l'ion  $i$  de valence  $z_i$  est calculé par l'équation (3) de Debye-Hückel modifiée, proposée par Truesdell et Jones (1974) [14] :

$$\log(f_i) = \frac{-Az_i^2\sqrt{\mu}}{1+Ba_i\sqrt{\mu}} + b_i\mu \quad (3)$$

Avec  $\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$

Les coefficients A, B,  $a_i$  et  $b_i$  sont donnés respectivement par :

<sup>1</sup> K1 et K2 : constantes de dissociation de l'acide carbonique.  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$  et  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ .  
Ks : produit de solubilité de la variété cristallographique du carbonate de calcium considérée.  
D : constante de Henry ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{atm}$ )

1) Robinson et Stokes (1955) [15] pour A et B donnés au tableau I

Tableau I : Valeurs des constantes A et B

| T (°C) | 30     | 40     | 50     |
|--------|--------|--------|--------|
| A      | 0,5161 | 0,5262 | 0,5373 |
| B      | 0,3301 | 0,3323 | 0,3397 |

2) Truesdell et Jones [14] pour  $a_i$  et  $b_i$  donnés au tableau II.

Tableau II : Valeurs des constantes  $a_i$  et  $b_i$

| ion                | $a_i$ | $b_i$ |
|--------------------|-------|-------|
| $\text{Ca}^{2+}$   | 5     | 0,165 |
| $\text{HCO}_3^-$   | 5,4   | 0     |
| $\text{CO}_3^{2-}$ | 5,4   | 0     |

### 3 types de cellules (contenants) sont utilisés dans cette technique :

- Cellule en PVC : cellule en Polyvinylechlorure.
- Cellule en bois neuf : Bois neuf destiné au réfrigérant atmosphérique.
- Cellule en bois usé : Bois, utilisé pendant 6 mois dans le réfrigérant atmosphérique. Ce bois est détartre mécaniquement.

Dans la fabrication de ces cellules, il n'y a eu aucune intervention d'un corps étranger susceptible d'intervenir dans la chimie des solutions étudiées. Après chaque manipulation, la cellule est lavée avec une solution de HCl 0,10 M afin de dissoudre tout germe de  $\text{CaCO}_3$  formé, ensuite elle est rincée avec de l'eau déminéralisée.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

En faisant des essais d'entartrage, par la technique LCGE, des eaux géothermales dans différentes cellules (PVC, bois neuf et bois usé), nous avons observé un comportement de l'eau (pH, TCa) fortement dépendant de la nature des parois. Le bois s'est comporté différemment des autres parois déjà testés (PVC, Téflon, Polyamide, Inox...) [4,6, 13].

Vu la complexité des eaux naturelles, nous avons choisi de travailler avec des solutions calco-carboniques pures pour comprendre le comportement du bois vis-à-vis du système calco-carbonique, en multipliant les expériences comparatives avec les différentes cellules.

### Effet de la nature des parois sur la précipitation du carbonate de calcium

Les expériences sont faites à 40 °C et avec des solutions calco-carboniques pures de 30 °f.

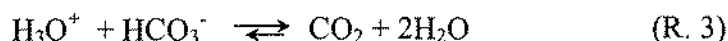
#### a – Cellule en PVC

Nous représentons comme courbes types, les résultats obtenus avec la cellule en PVC que nous utilisons comme référence dans ce travail. L'évolution du pH, représentée en figure 1, est celle que l'on observe dans le cas où la germination se produirait rapidement. Aucune évolution de  $[\text{Ca}^{2+}]$  n'est perceptible avant le temps de germination (Figure 2).

Au temps  $T_G$ , on observe une chute brusque de pH que l'on peut mettre en relation avec la libération des protons au moment de la précipitation selon la réaction (R.2) :



A ce moment la libération du proton l'emporte sur le dégazage du  $\text{CO}_2$  (R.3) :



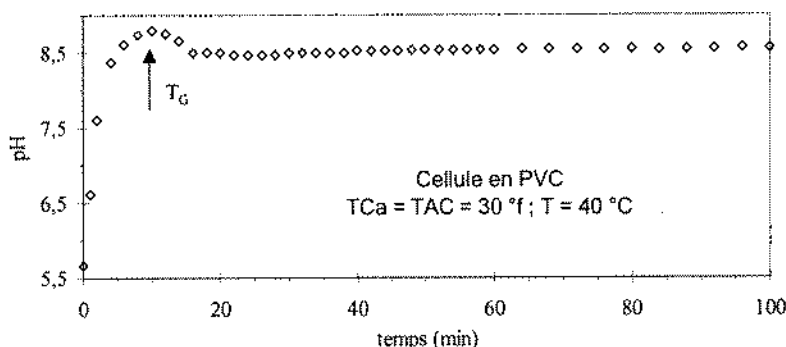


Figure 1: Variation du pH d'une solution calco-carbonique pure de 30°F, barbotée avec de l'air atmosphérique à 40 °C, dans une cellule en PVC.

Après un temps de germination de 10 minutes la précipitation se déclenche, comme le montre la figure 2 (courbe A), suivie par le déclenchement de la réponse de la micro-balance à quartz (courbe B), une minute après la germination confirmant la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ .

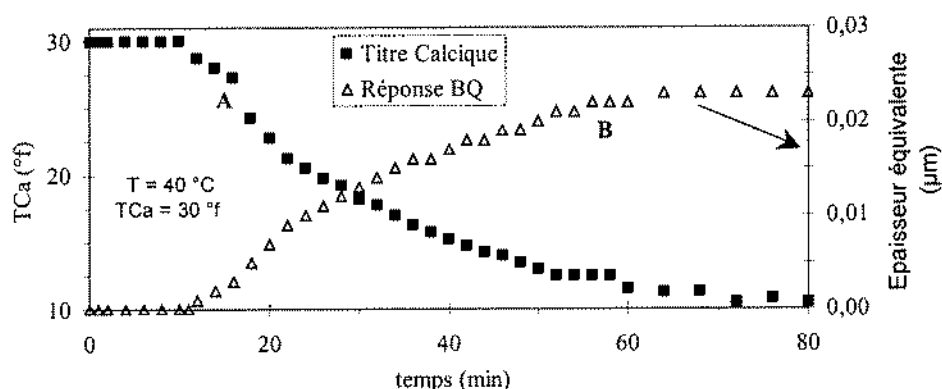


Figure 2 : Evolution du TCa et de la réponse de la balance à quartz, pour une solution calco-carbonique, dégazée avec de l'air atmosphérique, dans une cellule en PVC.

Sur la figure 3 est présentée l'évolution du Produit d'Activité Ionique (PAI). Comme le pH, le PAI passe par un maximum indiquant le début de la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ . Ce maximum dépasse légèrement le produit de solubilité du  $\text{CaCO}_3$  amorphe, indiquant une prédominance homogène de la précipitation. Dans ce cas la cinétique de précipitation est indépendante de la nature de la paroi. Il a été montré [4] que la germination du  $\text{CaCO}_3$  est de prédominance homogène quand le produit de solubilité de la forme amorphe est atteint. La germination est de prédominance hétérogène quand le PAI de la solution au moment de la précipitation est compris entre le produit de solubilité du monohydrate et celui de la forme amorphe, la précipitation dépend alors de la nature de la paroi.

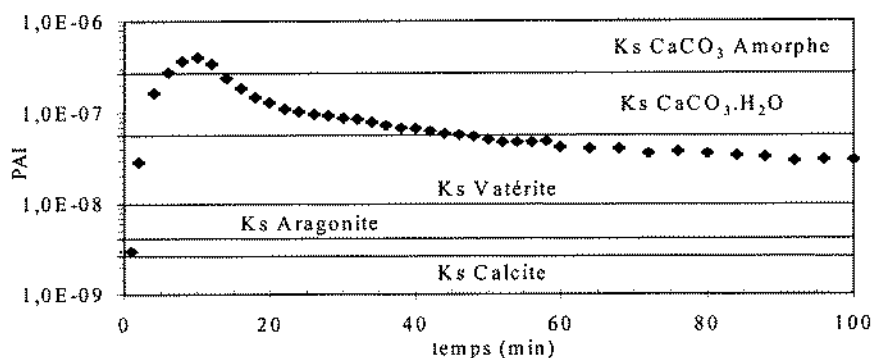


Figure 3: Evolution du PAI d'une solution calco-carbonique de 30°F, dégazée avec de l'air atmosphérique, dans une cellule en PVC à 40°C.

## b – Cellules en Bois

Un comportement différent est observé avec les cellules en bois. Une chute de 1 °f de TCa est observée dès la première minute du dégazage (Figure 4), non suivie d'une chute de pH. Cette chute du titre calcique ne peut pas correspondre à une précipitation du  $\text{CaCO}_3$ , et ceci pour deux raisons :

1. A ce moment-là, la solution est encore en sous-saturation par rapport à la calcite ( $\beta < 1$ , voir tableau III) qui est la forme la plus stable des carbonates de calcium. Dans ces conditions, une précipitation de  $\text{CaCO}_3$  est impossible thermodynamiquement.

2. La réponse de la balance à quartz est encore nulle (jusqu'au delà de 20 minutes) comme le montre la figure 4.

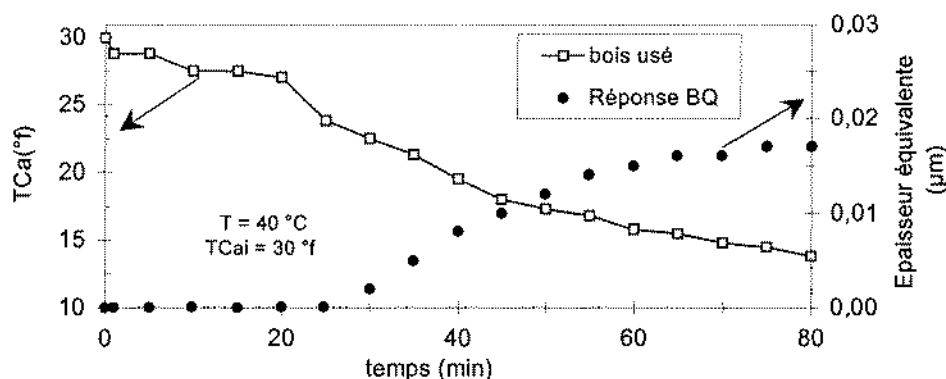


Figure 4: Evolution du TCa et de la réponse de la balance à quartz, pour une solution calco-carbonique, dégazée avec de l'air atmosphérique, dans une cellule en Bois usé.

Tableau III : Evolution du pH, du TCa et de la sursaturation après 1 minute de manipulation et au moment de la germination en fonction de la nature des cellules.

| Nature de la cellule                | PVC  | bois usé | bois neuf      |
|-------------------------------------|------|----------|----------------|
| pH (à 1 min)                        | 6,61 | 6,51     | 6,49           |
| TCa (à 1 min.)                      | 30   | 28,8     | 28,8           |
| $\beta_{\text{Calcite}}$ (à 1 min.) | 1,30 | 0,92     | 0,88           |
| $T_G$ (min)                         | 10   | 20       | -              |
| Réponse BQ (min)                    | 11   | 25       | Pas de réponse |

A partir de 5 minutes, le comportement des solutions calco-carboniques commence à se distinguer d'une cellule à une autre (Figures 5 et 6).

### 1. Bois usé

Deux chutes de TCa sont observées à 1 et 10 minutes. Ces deux chutes, de 1,5 et de 2 °f respectivement, ne sont pas suivies de réponses, soit du pH-mètre, soit de la micro-balance à quartz. Par contre, à 20 minutes le pH passe par un maximum (inférieur au pH obtenu avec la cellule PVC), suivi d'une diminution importante de TCa et une précipitation de  $\text{CaCO}_3$  moins rapide que celle de la cellule en PVC. La balance à quartz réagit à 25 minutes confirmant la précipitation (Figure 4).

### 2. Bois neuf

L'évolution du pH semble avoir un pseudo-palier au niveau de 8,3; puis une légère régression comme le montre la figure 6. Par contre, la réponse de la MBQ reste nulle tout le long de l'expérience et le TCa se stabilise à 28 °f. La précipitation n'a pas eu lieu, en contact du bois neuf, après un temps de dégazage de 80 minutes, alors que la germination a débuté à 10 minutes dans une cellule en PVC.

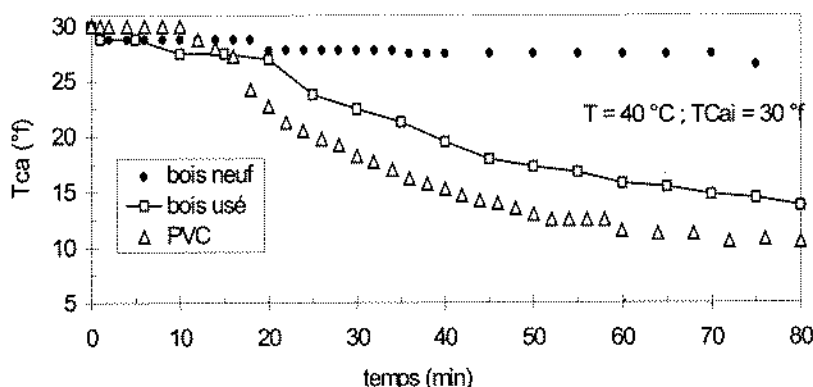


Figure 5: Variation du TCa de la solution calco-carbonique de 30 °f dégazées à l'air dans trois différentes cellules.

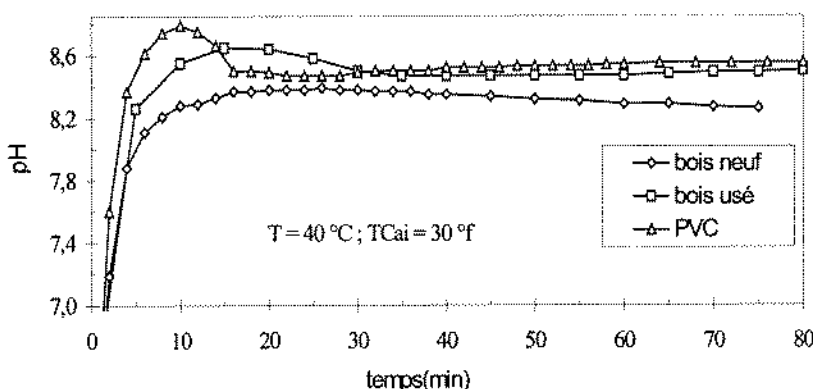


Figure 6: Evolution du pH de la solution calco-carbonique de 30 °f dégazée à l'air dans trois différentes cellules.

En conclusion, le bois semble avoir un effet retardataire sur la germination. Ce phénomène est très accentué avec le bois neuf qui a inhibé complètement la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ .

### Etude cinétique de la précipitation du carbonate de calcium

La cinétique de précipitation du  $\text{CaCO}_3$  est souvent étudiée par l'utilisation de deux modèles :

1 Modèle diffusionnel : ce modèle a été utilisé par Roques et al. [16] pour l'exploitation des résultats de la précipitation du  $\text{CaCO}_3$ .

$$\log \left( \frac{TCa - TCa_{eq}}{TCa_0 - TCa_{eq}} \right) = k.t \quad (4)$$

2 Modèle de Reddy : c'est un modèle de 2<sup>ème</sup> ordre qui a été utilisé par Reddy et al. [17], dans le domaine de précipitation de  $\text{CaCO}_3$  par ensemencement.

$$\frac{1}{TCa - TCa_{eq}} - \frac{1}{TCa_0 - TCa_{eq}} = k.t \quad (5)$$

Nous représentons sur la figure 7, l'exploitation cinétique d'un essai dans une cellule en PVC en utilisant les deux modèles par rapport à la forme la plus stable, la calcite. La cinétique de précipitation suit le modèle de Reddy avec un coefficient de corrélation de 0,987 et avec une constante cinétique de  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ °f}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Pour le bois usé, la cinétique de précipitation est plus proche du modèle de Reddy ( $R = 0,8$ ) que du modèle diffusionnel et la constante cinétique chute à  $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ °f}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Avec le bois neuf, aucun modèle n'est vérifié puisque la cinétique de précipitation de  $\text{CaCO}_3$  est quasiment nulle. Les différentes valeurs des constantes de vitesse, par rapport à la calcite, sont résumées dans le tableau IV.

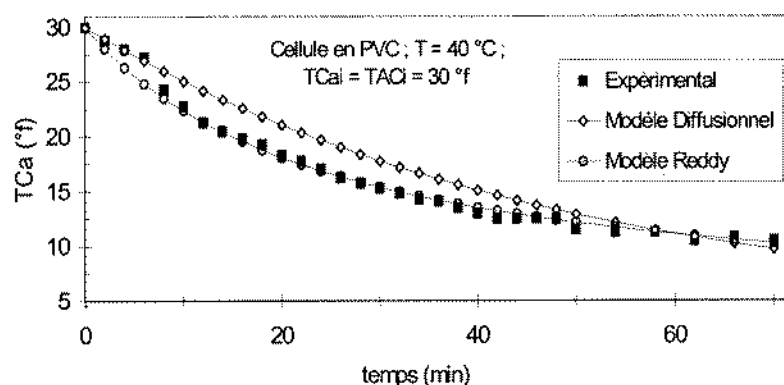


Figure 7: Cinétique de la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  à  $T = 40^\circ\text{C}$  dans une cellule en PVC.

Tableau IV : Comparaison des constantes cinétiques pour les trois types de cellules.

| Nature de la Cellule | Modèle Diffusionnel     |       | Modèle Reddy                                |        |
|----------------------|-------------------------|-------|---------------------------------------------|--------|
|                      | K ( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ | K ( $^\circ\text{f}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) | $R^2$  |
| PVC                  | 2,04E-02                | 0,955 | 1,51E-03                                    | 0,987  |
| BOIS USE             | 6,69E-03                | 0,579 | 4,77E-04                                    | 0,800  |
| BOIS NEUF            | 2,10E-03                | 0,070 | 9,11E-05                                    | -0,189 |

### Etude du comportement de bois en contact d'une solution non entartrante

Pour confirmer que le bois se comporte d'une manière différente des autres matériaux et en particulier le PVC, nous avons repris une expérience où la précipitation n'a pas eu lieu après un temps de séjour de 5 heures dans une cellule en PVC [4]. Sur les figures 8 et 9 sont présentées les comportements des solutions calco-carboniques pures de  $10^\circ\text{f}$  dégazées par l'air atmosphérique à  $40^\circ\text{C}$  dans deux cellules différentes (PVC et Bois neuf).

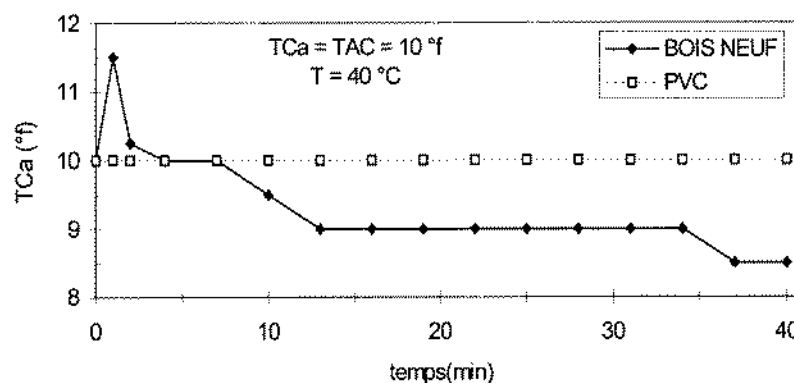


Figure 8 : Variation du TCa d'une solution calco-carbonique de  $10^\circ\text{f}$  dégazée à l'air dans la cellule en bois neuf en comparaison avec une cellule en PVC.

Le titre calcique reste constant dans la cellule en PVC, par contre il augmente de  $1,5^\circ\text{f}$  dans la cellule en bois neuf, dès la première minute de la manipulation (Figure 8). Cette augmentation du TCa est due à la libération des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par le bois en milieu acide comme l'ont remarqué Torre et al. [12] et Forss et al. [9]. Trois minutes plus tard, une chute de TCa par palier s'est déclenchée dans la cellule en bois neuf. En effet, en contact d'une solution contenant des ions calcium et pour des pH élevés, le bois retient les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Ce phénomène a été aussi observé par Torre et al. [12] et FORSS et al. [9] en travaillant toujours sur la lignine. Au niveau du pH (Figure 9), après une augmentation classique, un palier se dresse dans les deux cas, mais avec des pH beaucoup plus élevés pour le cas de la cellule en PVC. La MBQ n'a pas réagi tout le long de l'expérience.

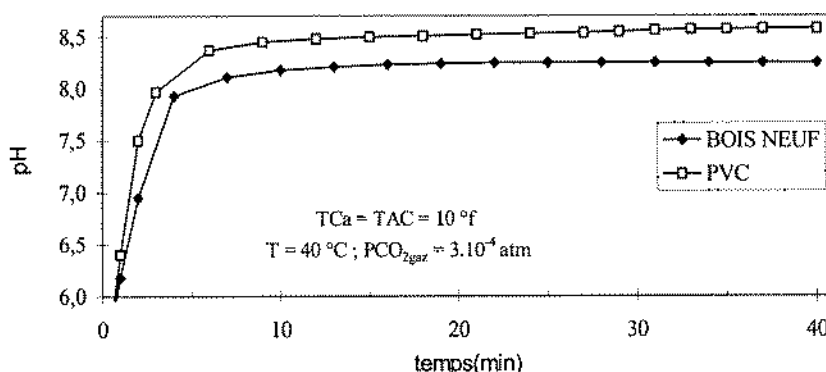


Figure 9 : Variation du pH d'une solution calco-carbonique pure de 10 °f dégazée à l'air dans la cellule en bois neuf en comparaison avec une cellule en PVC.

Il a été montré [4,18] que la germination de  $\text{CaCO}_3$  passe obligatoirement par un des précurseurs à savoir le carbonate de calcium amorphe ou le monohydrate  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Or dans ces conditions expérimentales la solution reste en état de sous-saturation par rapport à ces deux précurseurs, comme le montre le tableau V, et par conséquent il ne pourrait y avoir une germination du  $\text{CaCO}_3$ . Donc la chute du TCa observée au bout de quelques minutes de manipulation ne correspond à aucune précipitation du  $\text{CaCO}_3$ .

Tableau V : Taux de sursaturation par rapport au carbonate de calcium monohydrate (CCM) et amorphe (CCA) pour les différents types de cellules.

|                              | PVC  | Bois neuf |
|------------------------------|------|-----------|
| $\beta_{\text{CCM}}$         | 0,65 | 0,27      |
| $\beta_{\text{CCA}}$         | 0,13 | 0,05      |
| $\text{pH}_{\text{initial}}$ | 5,80 | 5,25      |

### Etude du comportement du bois en contact d'une eau déminéralisée

Pour mieux comprendre le comportement du bois d'autres expériences avec de l'eau déminéralisée, au lieu des solutions calco-carboniques, ont été menées.

#### a - Dégazage à l'air

L'expérience consiste à suivre l'évolution du pH et le TCa de l'eau déminéralisée ( $\text{TCa} \approx 0,5$  °f) dans les trois cellules. Le barbotage à l'air commence à 15 minutes. Les résultats sont représentés sur la figure 10.

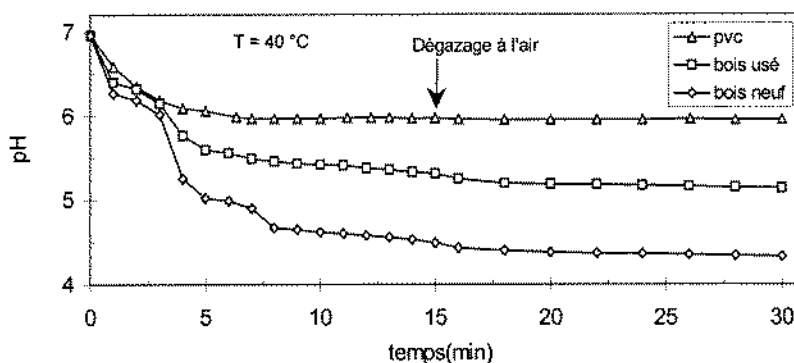


Figure 10 : Comparaison de l'évolution du pH d'une eau déminéralisée dans des cellules en bois par rapport à une cellule en PVC.

On remarque que le pH de l'eau dans la cellule en PVC chute lentement pour se stabiliser après 7 minutes vers la valeur 6. Cette valeur est très proche du pH d'équilibre à 40 °C d'une solution calco-carbonique pure de 0,5 °f dégazée avec de l'air atmosphérique dont la  $p\text{CO}_2$  est de l'ordre de 0,0003 atm. Le pH de l'eau dans la cellule en bois usé se stabilise vers 5,2 alors qu'il chute à 4,4 pour le bois neuf. Le dégazage à l'air n'apporte aucune variation significative.

Cette série d'expérience nous confirme que le bois libère une certaine acidité comme il a été déjà montré par Kratochvil *et al.* [7]. L'acidité libérée par le bois neuf est plus importante que celle libérée par le bois usé. La chute du pH observée dans toutes les cellules pendant les 3 premières minutes de la manipulation est due probablement à l'absorption du  $\text{CO}_2$  de l'air atmosphérique par cette eau déminéralisée. Le  $\Delta\text{pH}$  ( $\approx 1,5$ ) observé à la fin de la manipulation entre les deux essais (bois neuf et PVC) correspond sans doute à la quantité d'acidité libérée par le bois neuf.

### b- Dégazage par du $\text{CO}_2$ pur.

Les solutions déminéralisées ( $\text{TCa} \approx 0,5$  °f) sont barbotées avec du  $\text{CO}_2$ . L'évolution du pH et du titre calcique pour les trois types de cellules sont représentés sur les figures 11 et 12.

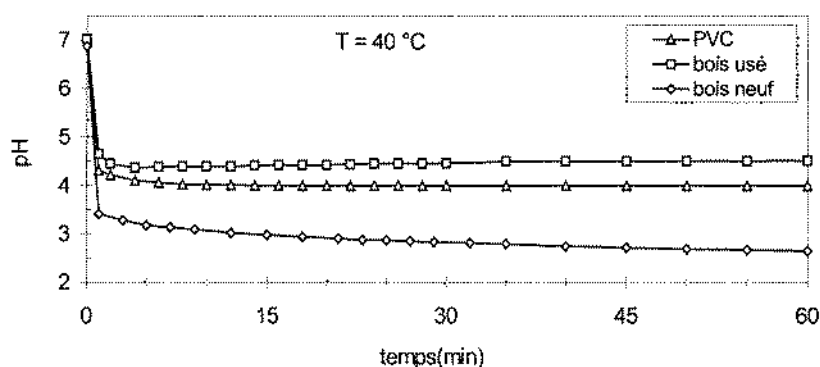


Figure 11 : Comparaison de l'évolution du pH d'une eau déminéralisée sous barbotage du  $\text{CO}_2$  pur, pour les trois types de cellules.

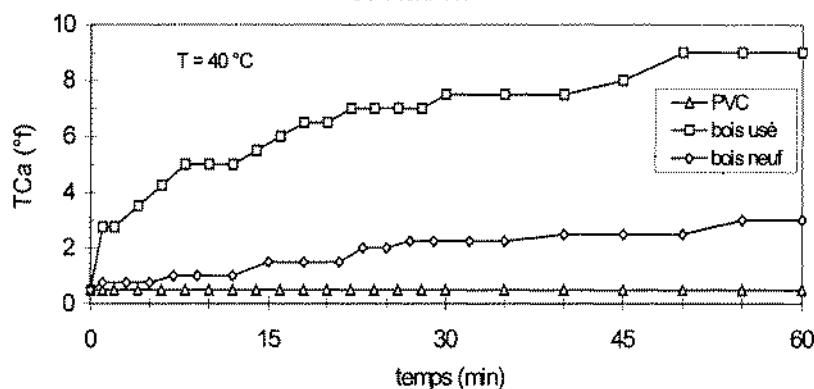


Figure 12 : Variation du TCa d'une eau déminéralisée, sous barbotage du  $\text{CO}_2$  pur, pour les trois types de cellules.

Pour l'essai de référence (cellule en PVC), le pH de l'eau déminéralisée, barbotée avec du  $\text{CO}_2$  pur, chute brusquement à 4. Cette valeur est proche du pH d'équilibre (3,96) (calculée par un code de calcul) d'une solution calco-carbonique de  $\text{TCa} = 0,5$  °f et en contact du  $\text{CO}_2$  ( $p\text{CO}_2 = 1$  atm) à 40 °C. Tout le long du dégazage, le titre calcique de l'eau déminéralisée reste constant à sa valeur initiale (0,5 °f) comme le montre la figure 12.

Dans les mêmes conditions les bois, usé et neuf, se comportent d'une manière totalement différente. Le pH chute d'une manière plus ou moins accentuée que dans le cas du PVC, par contre le taux de calcium augmente dès la première minute du dégazage. Cette augmentation du TCa correspond à des valeurs de pH inférieures à 5. Le TCa atteint 9 °f, après 60 minutes, dans le cas



d'une cellule en bois usé, alors qu'il ne dépasse pas les 3 °f avec le bois neuf. Cette manipulation a confirmé qu'à pH acide (< 5) le bois libère du calcium.

Comment peut-on expliquer la différence de comportement entre le bois neuf et le bois usé ? En travaillant sur la lignine et la cellulose qui sont les composants majeurs du bois, Torre *et al.* [12] ont trouvé que la lignine a une grande affinité avec le calcium à pH élevé. Un phénomène semblable a été observé par Forss *et al.* [8]. Ainsi, le bois usé qui a été utilisé pendant de longues périodes, dans les réfrigérants atmosphériques, en contact des eaux fortement chargées en calcium et à des pH élevés (pH  $\approx$  8) ; a pu retenir une quantité importante des ions calcium. Par la suite, en contact d'une solution acide (pH  $\approx$  5), le bois usé a pu libérer une quantité non négligeable de ces ions  $\text{Ca}^{2+}$  (9 °f). Cette concentration importante, de  $\text{Ca}^{2+}$  en solution, l'a emporté sur la libération de l'acidité, ce qui a permis de stabiliser le pH final à une valeur supérieure à celle obtenue avec la cellule en PVC. Dans ces conditions (TCa = 9 °f, T = 40°C et  $\text{pCO}_2 = 1\text{atm}$ ), le pH à l'équilibre, s'il n'y avait aucune acidité libérée, est égale à 5,2 (tableau VI).

Le bois neuf a été utilisé au laboratoire pour des courtes périodes, ce qui lui a permis aussi de retenir une quantité non négligeable de calcium. La libération de l'acidité est beaucoup plus importante que dans le cas du bois usé, ceci se traduit par un abaissement du pH au-delà de la valeur d'équilibre comme le montre le tableau VI.

Tableau VI: Valeurs finales expérimentales et théoriques des pH d'une eau déminéralisée et dégazée par du  $\text{CO}_2$  à 40 °C dans les différentes cellules.

| Cellule                                     | PVC  | Bois neuf | Bois usé |
|---------------------------------------------|------|-----------|----------|
| TCa final (°f)                              | 0,5  | 3         | 9        |
| pH final expérimental                       | 4    | 2,7       | 4,5      |
| pH <sub>eq</sub> théorique (pour TCa final) | 3,96 | 4,73      | 5,2      |

Ce tableau montre que le bois neuf libère une acidité de l'ordre de deux unités de pH, alors que le bois usé ne libère qu'une acidité de 0,7 unité de pH.

### Etude du comportement du bois en contact des eaux géothermales

Les essais sont faits à une température de 50 °C sur le site de Chott El Fejje. Ces eaux ont un TAC et un TCa de l'ordre de 10 et de 110 °f respectivement.

Dès le début du dégazage le TAC chute aussi bien dans la cellule en PVC que dans celle en bois usé (Figure 13) indiquant une précipitation instantanée avec le dégazage à l'air atmosphérique. En contact du bois neuf, l'eau d'El Hamma ne précipite qu'après quelques minutes de dégazage. Comparée à celle de la cellule en PVC, la cinétique de la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  est accélérée en contact du bois usé alors qu'elle est freinée en contact du bois neuf.

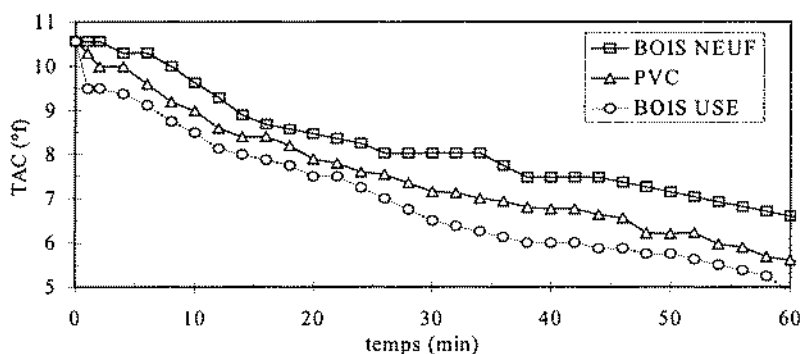


Figure 13: Variation du TCa des eaux géothermales de Chott El Fejje dégazées à l'air atmosphérique dans des cellules en PVC, bois usé, bois neuf respectivement.

Quant à l'évolution du pH (Figure 14), il passe par un maximum au moment de la germination dans le cas des parois en PVC, par contre avec des cellules en bois un pseudo-palier de pH se dresse après une dizaine de minutes de dégazage avec des valeurs nettement inférieures à celles du PVC.

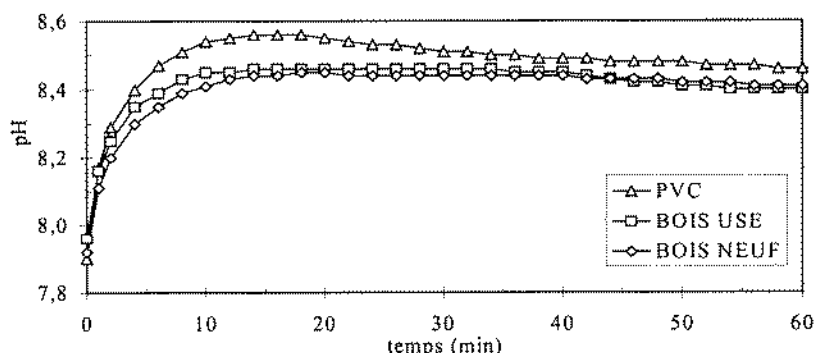


Figure 14 : Comparaison de l'évolution du pH des eaux géothermales de Chott El Fejjej dégazées à l'air dans des cellules en PVC, bois usé, bois neuf respectivement.

Au niveau du réfrigérant atmosphérique l'entartrage est observé après quelques mois de fonctionnement avec du bois neuf. Avec la réutilisation du bois, détartré mécaniquement, l'entartrage est observé après seulement quelques jours de fonctionnement de la tour du refroidissement. Ainsi la germination du  $\text{CaCO}_3$  dans les eaux géothermales d'El Hamma dépend énormément de la nature des matériaux utilisés, et par suite elle semble être hétérogène.

D'une façon générale, une germination hétérogène est plus facile donc plus rapide qu'une germination homogène. La germination hétérogène est observée donc pour des degrés de sursaturation plus faibles et peut être favorisée par la nature physico-chimique de la surface qui sert de support à une germination hétérogène (nature chimique du solide, structure cristallisée ou non, énergie de surface, etc.). Ainsi le bois usé est un véritable support de cristallisation. Ce phénomène peut être expliqué par 2 facteurs :

- Le détartrage du bois se fait mécaniquement, donc il est fort possible qu'il reste des traces de carbonate de calcium collé au bois. Ces traces de carbonate de calcium joueront le rôle d'un catalyseur et favorisent une germination hétérogène secondaire supportée par les cristaux de  $\text{CaCO}_3$ , comme le montre la figure 15 obtenue par Microscopie Electronique à Balayage [4].
- L'état de surface a une influence marquée sur le déroulement d'une germination hétérogène. Le détartrage mécanique du bois fait apparaître des discontinuités structurales servant de site préférentiel à l'apparition d'un cristal comme le montre la photo MEB (Figure 16) [19].

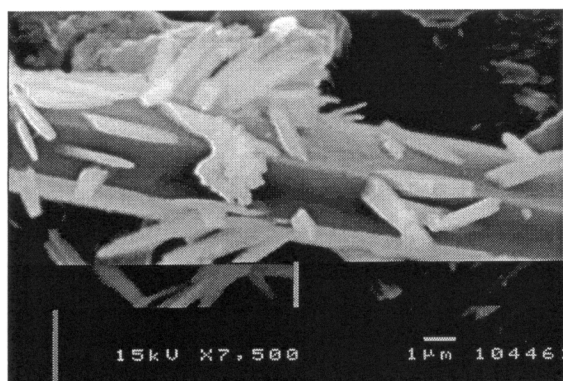


Figure 15 : Germination hétérogène secondaire supportée par les cristaux



Figure 16 : Apparition du  $\text{CaCO}_3$  sur les discontinuités structurales de l'état de surface



## CONCLUSION

Au contact d'une solution calco-carbonique, le bois libère une certaine acidité en quantité non négligeable et retient les ions calcium à des pH basiques. Avec ces deux propriétés le bois se comporte comme un inhibiteur à l'entartrage. Mais compte tenu des débits d'eau très importants qui arrivent dans la tour de refroidissement, ces deux propriétés du bois ne subsistent que pendant une période du fonctionnement de la tour de refroidissement. En effet, l'énorme quantité de tartre déposée sur les lattes en bois après 6 mois de fonctionnement, s'explique par le fait que, l'eau géothermale coule en continu dans la tour, ainsi les lattes en bois se saturent très vite en ions calcium, tout en perdant la totalité de leur acidité. De ce fait le bois perdra sa propriété inhibitrice. Le détartrage mécanique du bois usé fait changer son état de surface et ne permet l'élimination totale des traces du tartre déposé. Ainsi, la réutilisation de bois usé qui devient un véritable support de cristallisation, ne pourrait pas constituer une rentabilité économique dans le fonctionnement des tours de refroidissement.

## NOMENCLATURE :

TCa : dureté calcique exprimée en degrés français (°f)

i, éq : indice relatif aux états, initial et à l'équilibre respectivement

$\beta_C$  : sursaturation vis-à-vis de la calcite

MBQ : Micro-Balance à Quartz

T<sub>G</sub> : temps de germination exprimé en minutes

pCO<sub>2</sub> : pression partielle de CO<sub>2</sub> (atm)

K<sub>s</sub> : Produit de solubilité, PAI : Produit d'Activité Ionique «(Ca<sup>2+</sup>). (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)»

K<sub>c</sub> : constante cinétique de vitesse de précipitation de CaCO<sub>3</sub>

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. S. Manzola, M. Nefzi, M. Ben Amor, M. Maalej : Decarbonation of the geothermal waters of Chott El Fejje in an open double partition reactor without chemical additions. *Desalination* **2002**, 150, 149-154.
- [2] A. S. Manzola et M. Ben Amor : Etude des équilibres des phases du carbonate de calcium : influence des compagnons de cristallisation. *J. Phys. IV France* **2001**, 11, 175-182.
- [3] A. Driouche, A. S. Manzola, M. Ben amor, M. El Hadek et B. Tanouti : Etude de la cinétique d'entartrage des eaux potables du grand AGADIR. *Tribune de l'eau*, **2001**, 54(610), 57-61.
- [4] H. Elfil, Contribution à l'étude des eaux du Sud tunisien : Etude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage. Thèse de Doctorat, I.N.S.A. de Toulouse, N°507. **1999**.
- [5] H. Elfil et H. Roques, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie I : Etude du phénomène sur site et comparaison avec le système calco-carbonique pure ; *J. Soc. Chim. Tunisie* ; **2001**, 4 (9), 1063-1077.
- [6] C. Hort, H. Roques, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 6ème Partie: Influence des caractéristiques physico-chimiques de la paroi. *Tribune de l'Eau*, **1997**, 3(587), 3-27.
- [7] D. Kratochvil, B. Volesky, Advances in the biosorption of heavy metals. *Tibtech*, July, **1998**, 16.
- [8] R.L. Janes, R.G. Mac Douald, The pulping of wood, 2<sup>nd</sup> ed., voll. Mc Graw-Hill, New York, **1969**, p.34.
- [9] K. Forss, K.E. Fremer et M. Bailey, Symp. on enzymatic hydrolysis of cellulose, SITRA, Helsinki, **1975**, p. 41.
- [10] R. R. Selvendran, The plant cell wall as a source of dietary fiber : Chemistry and Structure. *Am. J. Clin. Nutr.*, **1984**, 30, 320-327.
- [11] P. J. Van Soest, L. H. P. Jones, Analysis and Classification of dietary fibre. In Trace Element *Analytical Chemistry in Medicine and Biology*; Eds.de Gruyter, New York, **1988**.
- [12] M. Torre, A. R. Rodriguez and F. Saura-Calixto, Study of the Interaction of Calcium Ions with Lignin, Cellulose, and Pectin. *J. Agric. Food Chem.*, **1992**, 40, 1762-1766.

- [13] L. Dedieu, C. Hort, A. Martin-Dominguez, M. Rola et H. Roques, Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, 1<sup>ère</sup> partie: Généralités et Méthodes d'étude L.C.G.E., *Tribune de l'eau*, **1994**, 5(571), 3-19.
- [14] A. H. Truesdell et B.F. Jones, WATEQ, A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters, *U.S. Géol. Survey J. Res.*, **1974**, 2, 233-248.
- [15] R. A. Robinson et R. H. Stokes, Electrolyte solutions, 2<sup>nd</sup> ed., *Butterworths*, London. (**1955**).
- [16] C. Hort, A. Martin-Dominguez, C. Rabut et H. Roques : Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage. 2<sup>ème</sup> partie : Les cinétiques de croissance cristalline, *Tribune de l'eau*, **1995**, 48(573), 31-46.
- [17] M. M. Reddy et G. H. Nancollas : The crystallisation of calcium carbonate. I. Isotopic Exchange and Kinetics. *Journal of colloid and interface science*, **1971**, 36, 166-172.
- [18] H. Elfil et H. Roques, Role of hydrates phases of calcium carbonates on the scaling phenomenon. *Desalination*, **2001**, 137, 177-186.
- [19] H. Elfil et H. Roques, Rôle de la microbalance à quartz dans l'étude de germination du carbonate de calcium ; *Entropie*, **2001**, 231, 28-37.