



HAL
open science

Effets d'additifs polymériques sur les cinétiques de précipitation de carbonate de calcium en présence de matières en suspension et de matériaux de corps d'échange thermique : applications aux circuits de refroidissement industriels

Norinda Chhim

► To cite this version:

Norinda Chhim. Effets d'additifs polymériques sur les cinétiques de précipitation de carbonate de calcium en présence de matières en suspension et de matériaux de corps d'échange thermique : applications aux circuits de refroidissement industriels. Génie des procédés. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2019. Français. NNT : 2019INPT0024 . tel-04165806

HAL Id: tel-04165806

<https://theses.hal.science/tel-04165806>

Submitted on 19 Jul 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

M. NORINDA CHHIM

le mercredi 20 mars 2019

Titre :

Effets d'additifs polymériques sur les cinétiques de précipitation de carbonate de calcium en présence de matières en suspension et de matériaux de corps d'échange thermique: applications aux circuits de refroidissement industriels

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil, Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

Laboratoire de Génie Chimique (L.G.C.)

Directeur(s) de Thèse :

MME BEATRICE BISCANS

M. SEBASTIEN TEYCHENE

Rapporteurs :

M. DENIS MANGIN, UNIVERSITE LYON 1

M. HERVÉ MUHR, CNRS

Membre(s) du jury :

M. BERNARD CABANE, ECOLE SUP. PHYSIQUE CHIMIE INDUSTRIELLE, Président

M. JEAN-FRANCOIS REGIBEAU, NALCO, Membre

Mme BEATRICE BISCANS, CNRS TOULOUSE, Membre

Mme CELINE BOUTELEUX, EDF CHATOU, Membre

M. SEBASTIEN TEYCHENE, INP TOULOUSE, Membre

M. THIBAUT NEVEUX, EDF CHATOU, Membre

« Docet omnes ubique »

Devise du CNAM

A ma famille,
A ma mère et ma marraine,
A mes enseignants,
A mes encadrants et encadrantes,
A mes collègues,
A mes anciennes et anciens collègues du Groupe Electrochimie,
A mes amis,

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée d'une part au Laboratoire de Génie Chimique de l'Institut National Polytechnique de Toulouse et d'autre part au Laboratoire National Hydraulique et Environnement de la Direction de Recherche et Développement d'Electricité de France dans le cadre d'un partenariat bipartite.

Je tiens à remercier très chaleureusement ma Directrice de thèse Madame Béatrice BISCANS de m'avoir encadré et accompagné tout au long de ces trois années. L'enthousiasme, l'intuition scientifique et la ténacité dont elle a fait preuve, ainsi que les précieux conseils et la confiance qu'elle m'a accordés au cours de ce travail de thèse, m'ont permis d'entreprendre de nombreuses expériences et ont fortement contribué à la richesse de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à mon Co-Directeur de thèse Monsieur Sébastien TEYCHENE pour son encadrement et ses précieux conseils pendant toutes ces années de thèse et en particulier pour les nombreuses discussions que l'on a pu avoir.

Je suis également reconnaissant envers Messieurs Denis MANGIN et Hervé MUHR, qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse et qui ont apporté ainsi leurs contributions à ce manuscrit. Merci pour les remarques, suggestions et critiques qui m'ont permis d'en améliorer et d'en consolider le contenu.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Bernard CABANE, l'un des précurseurs de la substitution des phosphates par des composés à faible potentiel d'eutrophisation, d'avoir accepté de faire partie du jury de ma thèse.

Je remercie également Monsieur Jean-François REGIBEAU de la Société NALCO, pour de nombreux échanges enrichissants et pour la fourniture des échantillons d'additifs polymériques, et plus particulièrement pour avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements s'adressent particulièrement à mes collègues d'EDF R&D, Céline BOUTELEUX et Thibaut NEVEUX, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu encadrer ce travail tout au long de ces années de thèse, notamment sur la modélisation et pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie l'équipe SAP tout particulièrement Marie Line DE SOLAN-BETHMALE, Christine REY-ROUCH et Marie-Line PERN pour tous les travaux de caractérisation que nous avons réalisés, ainsi que les membres du Service Technique pour leurs nombreuses interventions sur nos dispositifs expérimentaux.

Un grand merci à mes collègues du Département LNHE d'EDF R&D, plus particulièrement à mes chères et chers collègues du Groupe CME² pour leurs soutiens et leurs encouragements tout au long de ces années de thèse.

Enfin, je remercie les membres de ma famille pour leurs grands soutiens durant ces années de thèse. Je ne peux oublier d'adresser mes remerciements aux membres du Comité d'Accueil des réfugiés politiques de Saint-Julien-de-Concelles de Nantes, en particulier à Sœur Marguerite, pour m'avoir permis, lors de mon arrivée en France en 1980, de faire mon premier pas dans l'apprentissage intensif de la langue de Molière. Je me souviens !

Résumé

Ces travaux de thèse portent sur l'effet d'additifs polymériques sur les cinétiques de précipitation de carbonate de calcium en présence de matières en suspension (MES) et de surfaces de matériaux représentatifs des corps d'échange thermique mis en œuvre dans les circuits de refroidissement industriels. Pour mener cette étude à l'échelle du laboratoire un dispositif à composition constante est mis au point pour reproduire les conditions d'exploitation d'un circuit de refroidissement.

En absence d'inhibiteur, la vitesse de croissance des cristaux de CaCO_3 augmente avec l'augmentation de la concentration en MES dans l'eau circulant dans le circuit de refroidissement. Dans la gamme de températures opérationnelles du circuit de refroidissement, la vitesse de croissance cristalline augmente avec l'augmentation de la température.

La performance d'inhibition de la croissance des cristaux de CaCO_3 de cinq additifs, en présence de semences de calcite est évaluée. L'homopolymère acrylique (HA) appartenant à la famille des additifs « conventionnels » et l'acide polyaspartique (PASP) de la famille des additifs « verts » présentent les meilleures performances. Le taux d'inhibition décroît avec l'augmentation de la température. Sur les cinq additifs, quatre sont des inhibiteurs de la croissance (acide citrique, HA, copolymère carboxylique, PASP) et un est un inhibiteur de la nucléation (acide polyépoxy succinique PESA). L'utilisation d'un mélange d'inhibiteur de nucléation (PESA) et d'un inhibiteur de croissance, en particulier le PASP, a permis de rallonger le temps de latence apparent de la croissance de CaCO_3 (supérieur à 18 heures) temps que l'on peut comparer au temps de séjour de l'eau dans un circuit de refroidissement, tout en assurant un taux d'inhibition de la croissance de 85 à 89 %. Le temps de latence apparent augmente avec l'augmentation de la concentration en PESA dans le mélange. L'inhibition de la croissance résulte de l'adsorption des molécules d'additif polymérique sur les sites de croissance des cristaux suivant le modèle d'adsorption de Langmuir.

Les matériaux PVC constitutifs de corps d'échange thermique mis en contact avec la solution sursaturée en présence de semences de calcite conduisent également à des vitesses de croissance cristalline supérieures à celle observée sur les semences de calcite. La présence d'additif polymérique HA a permis d'inhiber la croissance cristalline sur la surface du PVC d'environ 90 %. L'inhibition de la croissance cristalline sur la surface du PVC résulte également de l'adsorption des molécules d'additif sur les sites actifs.

A l'échelle industrielle, des essais ont été menés sur des installations pilotes dans des conditions similaires à celles utilisées en laboratoire. Les résultats ont été simulés à l'aide du logiciel CooliSS (Cooling circuit Simulation Software) développé par EDF R&D en utilisant une loi locale d'inhibition, proposée à partir des données locales acquises en laboratoire et des mesures de dépôt sur des coupons de matériaux introduits dans les pilotes à différents endroits du circuit. Les facteurs d'efficacité de l'additif polymérique dépendent de la nature de matériau (Inox et PVC) et de la présence de MES dans le circuit de refroidissement. Une meilleure corrélation entre les résultats expérimentaux obtenus sur les installations pilotes et ceux simulés par le logiciel CooliSS est obtenue pour des facteurs d'efficacité respectifs de 0,753 pour le matériau d'inox (condenseur) et 0,785 pour le matériau PVC (garnissage dans le réfrigérant atmosphérique). Cependant, les améliorations de la sensibilité de la simulation restent à apporter en agissant sur la relation entre ces facteurs d'efficacité et la concentration en MES.

Mots-clés : Cristallisation, carbonate de calcium, cinétiques, croissance cristalline, inhibition, additifs polymériques, adsorption, modèle d'inhibition, simulation

Abstract

This thesis focuses on the effect of polymeric additives on calcium carbonate precipitation kinetics in the presence of suspended matters and material surfaces representative of heat exchange materials found in industrial cooling systems (ICS). A laboratory set-up based on constant composition method crystallisation was adapted to the operating conditions of ICS and used to determine growth kinetics of calcium carbonate crystals.

In the absence of polymeric inhibitors, the growth rate of the CaCO_3 crystals increases with increasing suspended matters concentration in the circulating water of ICS. In the operational temperature range of ICS, the crystal growth rate increases with increasing temperature.

The CaCO_3 crystals growth inhibition efficiency of five additives, in the presence of calcite seeds is evaluated. Acrylic homopolymer (AH) belonging to « conventional » additives family and polyaspartic acid (PASP) qualified of « green » polymeric additive, have revealed the best efficiency. The inhibition rate decreases with increasing temperature. Among these five additives tested, four are growth inhibitors (citric acid, AH, carboxylic copolymer, PASP) and one is a nucleation inhibitor (PESA polyepoxysuccinic acid). The synergistic effect of a mixture of nucleation inhibitor (PESA) and a growth inhibitor, in particular PASP, on inhibition of CaCO_3 has been studied. Results showed that the anti-scaling performance of PASP combined with PESA is superior to PASP or PESA used alone, for CaCO_3 and the apparent time latency of CaCO_3 crystals growth increases (greater than 18 hours). This apparent time latency could be compared to the residence time of the water in ICS, while ensuring an inhibition rate of 85 to 89 %. The apparent time latency increases with increasing concentration of PESA in the mixture. Growth inhibition results from adsorption of polymeric additive molecules onto crystal growth sites according to the Langmuir adsorption model.

The PVC materials used as heat exchanger in atmospheric refrigerant has been studied in the supersaturated solution in the presence of calcite seeds. Results showed that the crystals growth rates are higher than those obtained with calcite seeds alone in supersaturated solution. The inhibition rate of CaCO_3 crystal growth on PVC material by polymeric additive AH is evaluated to about 90%. The CaCO_3 crystal growth inhibition on PVC surface also results from adsorption of polymeric additive molecules on active sites.

At the industrial scale, experiments were carried out on pilot plants, in conditions similar to those used at the laboratory scale. The results were simulated by using the CooliSS software (Cooling circuit Simulation Software) developed by EDF R & D. Results showed that it is possible to reproduce the trends observed in the pilot plants, by introducing in the model a local inhibition law, determined by combining the acquired local data obtained in the laboratory device and the data issued from different material samples (stainless steel, PVC) introduced in different locations of the industrial pilot plants. The sensitivity of these trends seems to be related to the efficiency factors. These efficiency factors depend on the nature of the material and the presence of MES in the cooling water. The best correlation between the pilot plants experimental results and those simulated by CooliSS software is obtained, for stainless steel efficiency factors equal to 0.753 (condenser tubes) and equal to 0.785 for PVC material (packing in refrigerant atmospheric). However, the improvements of the simulation sensitivity remain necessary by working on the relationship between these efficiency factors and suspended matters concentration.

Keywords: Crystallization, calcium carbonate, kinetics, crystal growth, inhibition, polymeric additives, adsorption, inhibition model, simulation

Nomenclature

INTRODUCTION

TWh	Térawatt-heure	10^{12} Watt-heures
PVC	Polychlorure de Vinyle	
MES	Matières en suspension	
W	Watt	
MW	Méga-watt	

CHAPITRE 1

pH	Potentiel d'hydrogène	
Fcv	Facteur de concentration volumique	sans unité
K _s	Constante de solubilité	(mol.L ⁻¹) ²
Ω	Taux de sursaturation	sans unité
T	Température absolue	K
θ	Température en Celcius	°C
TH	Titre Hydrotimétrique total en degré français	°f
THCa	Titre Hydrotimétrique calcique en degré français	°f
TAC	Titre Alcalimétrique total en degré français	°f
TA	Titre Alcalimétrique en degré français	°f
pK	Constante d'acidité	sans unité
MO	Matières organiques	
pCO ₂	Pression partielle du CO ₂	Pa ou atm
PTFE	Polytétrafluoroéthylène (Téflon)	
Ra	Rugosité arithmétique	μm
ΔG	Enthalpie libre	J
r*	Rayon critique	m
V _m	Volume d'un germe cristallin	m ³
γ _{g,l}	Tension ineterfaciale ou énergie de surface	J.m ⁻²
k _B	Constante de Boltzmann = 1,3805 10 ⁻²³	J.K ⁻¹
N	Nombre de cristaux	

N_A	Nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
R_g	Constante Universelle de gaz parfaits = 8,314	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
t_{ind}	Temps d'induction	s
Da	Nombre de Damköhler	sans unité
$D_{L \text{Ca}^{2+}}$	Coefficient de diffusion des ions Ca^{2+}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{L \text{Ca}^{2+}}$	Coefficient de transfert de matière des ions Ca^{2+}	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k	Constante de vitesse de croissance cristalline	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
R	Vitesse de croissance cristalline	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
σ	Taux de sursaturation relative	sans unité
EDTA	Ethylènediaminetétraacétique	
PAA	Acides polyacryliques	
PMA	Acides polymaléiques	
PASP	Acides polyaspartiques	
CMI	Carboxyméthyl Inuline	
PESA	Acides polyépoxy succiniques	
RCP ou PCR	Précipitation Contrôlée Rapide	
t_s	Temps d'entartrage	min ou s
$i_{\text{rés}}$	Courant résiduel	μA
t_N	Temps de nucléation	min ou s
V_s	Vitesse d'entartrage	$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$
pHc	pH critique	

CHAPITRE 2

γ_j	Coefficient d'activité	
C_j	Concentration de soluté	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
a_j	Activité de soluté	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
K_j	Constantes d'équilibre chimique	
H_{CO_2}	Constante de Henry	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
$C_{\text{alc, totale}}$	Alcalinité totale	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
z_j	Valence de l'ion j	
A	Constante de Debye-Hückel	sans unité
I	Force ionique de la solution	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
log	logarithme décimale	

Ln	logarithme Népérien	
MEB	Microscope Electronique à Balayage	
ρ_{calcite}	Masse volumique de la calcite $2,71 \cdot 10^3$	Kg.m^{-3}
S_T	Surface totale disponible	m^2
$\frac{dV}{dt}$	Pente d'ajout de réactif	
R_0	Vitesse de croissance cristalline en absence d'additif	$\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$
C_R	Concentration de réactif dans les burettes automatiques	mol.L^{-1}
E_a	Energie d'activation	J.mol^{-1}
k_0	Constante pré-exponentielle	
M_{calcite}	Masse molaire de la calcite	Kg.mol^{-1}

CHAPITRE 3

PPCA	Phosphinopolyacrylates	
PBTC	2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylates	
HA	Homopolymère Acrylique	
CC	Copolymère Carboxylique	
ASTM	American Society for Testing and Materials	
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Economique	
CL_{50}	Concentration létale pour 50 % échantillon de population	mg.L^{-1}
CE_{50}	Concentration maximale efficace pour 50 % échantillon de population	mg.L^{-1}
P_{ow}	Coefficient de partage octanol/eau	
PCMA	Poly(Co-Maléique Acrylique)	
C_e	Concentration résiduelle en polymère à l'équilibre	mol.L^{-1}
Q_e	Quantité d'additif polymérique adsorbée à l'équilibre	mol.g^{-1}
Q_m	Capacité maximale d'adsorption	mol.g^{-1}
K_a	Constante d'affinité d'adsorption de Langmuir	L.mol^{-1}
R_0	Vitesse de croissance cristalline en absence d'additif	$\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$
R_a	Vitesse de croissance cristalline en présence d'additif	$\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$
C_{add}	Concentration en additif polymérique	mol.L^{-1}
$(1 - b)$	Facteur d'efficacité d'additif polymérique	sans unité

CHAPITRE 4

GC	Garnissage commercial en PVC	
l	Largeur d'immersion	cm ²
p	Profondeur d'immersion	
ε	Pourcentage des trous perforés	%
$\gamma_{\text{PVC-sol}}$	Tension interfaciale entre PVC et solution sursaturée	J.m ⁻²
$\gamma_{\text{PVC-HA}}$	Tension interfaciale entre PVC et solution contenant HA	J.m ⁻²

CHAPITRE 5

ΔCa	Bilan calcique ou perte en calcium en degré en français	°f
$\eta_{\Delta\text{Ca}}$	Taux d'inhibition à l'échelle de l'installation	%
ΔCa_0	Bilan calcique en absence d'additif en degré en français	°f
$\Delta\text{Ca}_{\text{add}}$	Bilan calcique en présence d'additif en degré en français	°f
CooliSS	Cooling Circuit Simulation Software	
kW _{th}	kilowatt thermique	
HEDP	Acide 1-hydroxyethane1,1-diphosphonique	
PBTC	Acide Phosphonobutane-tricarboxylique	
PAA	Acide polyacrylique	
PAPEMP	Acide Polyamino Polyéther Méthylène Phosphonique	
AMP	Acide Amino-tris-(methylene-phosphonique)	
R ₀ ou R _{CaCO₃}	Vitesse de croissance cristalline en absence d'additif	mol.m ⁻² .min ⁻¹
R _a ou R _{add}	Vitesse de croissance cristalline en présence d'additif	mol.m ⁻² .min ⁻¹
θ_{add}	Fraction de sites de croissance rendus inactifs par l'additif	
K _{ads} (T)	Constante d'affinité d'adsorption de Langmuir en fonction de température	L.mol ⁻¹
K _{ads} ⁰	Constante pré-exponentielle de K _{ads} (T)	L.mol ⁻¹
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier	
PVC BF	PVC immergé dans le bassin « froid » de l'installation	
PVC Tour	PVC disposé dans la tour aérorefrigérante de l'installation	
Inox	Acier inoxydable	
Coupon	Echantillon de matériau	

SOMMAIRE

Remerciements.....	4
Résumé.....	6
Abstract.....	7
Liste des figures.....	17
Liste des tableaux.....	21
INTRODUCTION GENERALE.....	1-1
CHAPITRE 1 : ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	1-6
1.1 Contexte industriel de l'entartrage.....	1-7
1.2. Le carbonate de calcium : principal constituant des dépôts.....	1-9
1.3. Influence de la qualité d'eau et des conditions d'exploitation du circuit de refroidissement industriel.....	1-10
1.3.1. Influence de la sursaturation.....	1-10
1.3.2. Influence de la température.....	1-13
1.3.3. Influence du pH de l'eau.....	1-13
1.3.4. Influence des matières en suspension (MES).....	1-15
1.3.5. Influence de certains composés chimiques présents naturellement dans l'eau d'appoint.....	1-17
1.3.5.1 Influence d'ions minéraux Cu^{2+} , Zn^{2+} et Mg^{2+}	1-17
1.3.5.2. Influence des matières organiques naturelles.....	1-18
1.3.5.3. Influence des phosphates.....	1-19
1.4. Influence de la nature des matériaux de l'installation.....	1-20
1.4.1. Nature des matériaux.....	1-21
1.4.2. Mouillabilité et rugosité des matériaux.....	1-22
1.5. Influence du régime hydrodynamique.....	1-24
1.6. Mécanismes de cristallisation du carbonate de calcium.....	1-25
1.6.1. Nucléation primaire homogène et hétérogène.....	1-26
1.6.1.1. Nucléation primaire homogène.....	1-26
1.6.1.2. Nucléation primaire hétérogène.....	1-27
1.6.2. Cinétique de nucléation et de croissance.....	1-28
1.6.2.1. Cinétique de nucléation.....	1-28
1.6.2.2. Cinétique de croissance.....	1-30
1.7. Influence d'additifs sur l'entartrage.....	1-32
1.7.1. Modes d'action des inhibiteurs polymériques.....	1-32
1.7.1.1 Inhibition par effet seuil.....	1-32
1.7.1.2 Influence sur la morphologie des cristaux.....	1-33

1.7.1.3 Effet de dispersion des cristaux.....	1-34
1.7.2. Influence sur les cinétiques de nucléation et de croissance.....	1-35
1.7.2.1. Inhibition de la nucléation	1-35
1.7.2.2. Inhibition de la croissance	1-35
1.7.3. Différents types d'inhibiteurs.....	1-36
1.7.3.1. Polyphosphates, polyphosphonates, organophosphonates.....	1-36
1.7.3.2. Inhibiteurs polymériques.....	1-37
1.8. Dispositifs utilisés pour étudier l'entartrage	1-44
1.8.1. Méthodes électrochimiques	1-44
1.8.1.1. Chronoampérométrie	1-44
1.8.1.2. Chronoélectrogravimétrie	1-45
1.8.1.3. Impédance électrochimique	1-46
1.8.2. Méthodes non électrochimiques	1-47
1.8.2.1. Méthode du pH critique.....	1-47
1.8.2.2. Méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR).....	1-48
1.8.2.3. Test dynamique du tube blocking	1-50
1.9. Positionnement de la thèse	1-51
CHAPITRE 2 : CINETIQUE DE CROISSANCE DU CARBONATE DE CALCIUM EN CONDITIONS	
CONTROLEES.....	2-53
2.1 Principe de la méthode à composition constante.....	2-54
2.1.1. Equilibres Chimiques	2-55
2.1.1.1. Constantes d'équilibre	2-55
2.1.1.2. Concentration totale en calcium et alcalinité totale de la solution de travail.....	2-56
2.1.1.3. Calculs de la force ionique et des coefficients d'activité de la solution de travail .	2-57
2.1.2. Calculs du taux de sursaturation	2-57
2.2 Dispositif expérimental à composition constante	2-59
2.2.1. Vérification de l'échange du CO ₂ de l'air avec la solution de travail.....	2-60
2.2.2. Préparation des solutions stock, des réactifs de burettes automatiques et de la solution de travail.....	2-62
2.2.2.1. Caractéristiques des produits utilisés.....	2-62
2.2.2.2. Préparation des solutions stocks.....	2-62
2.2.2.3. Préparation des réactifs de compensation.....	2-63
2.2.3. Caractéristiques des semences utilisées.....	2-63
2.2.4. Conditions d'un essai standard dans le dispositif à composition constante.....	2-65
2.3. Résultats	2-66
2.3.1. Détermination de la vitesse de croissance de carbonate de calcium.....	2-66

2.3.2. Influence de la concentration en semences de calcite sur la vitesse de croissance des cristaux	2-67
2.3.3. Influence de la température de la solution de travail sur la vitesse de croissance cristalline	2-69
2.3.4. Influence de la nature des semences dans la solution de travail sur la vitesse de croissance cristalline	2-72
2.3.5. Influence du taux de sursaturation de la solution de travail sur la vitesse de croissance cristalline	2-75
2.4. Conclusions.....	2-76
CHAPITRE 3 : INFLUENCE D'ADDITIFS SUR LA CRISTALLISATION DE CaCO₃ EN CONDITIONS	
CONTROLEES	3-78
3.1 Choix des additifs	3-79
3.1.1. Evolutions de l'utilisation des additifs : contextes environnemental et réglementaire	3-79
3.1.2. Additifs « conventionnels » : citrate, homopolymère acrylique, copolymère carboxylique	3-81
3.1.3. Additifs « verts ».....	3-81
3.1.3.1. Définition des critères de classement des additifs polymériques verts et biodégradables.....	3-82
3.1.3.2. Additifs « verts » retenus : PESA et PASP.....	3-84
3.2 Expériences préliminaires : détermination des mécanismes d'adsorption des additifs polymériques.....	3-84
3.2.1. Adsorption de HA sur les semences de calcite	3-85
3.2.2. Adsorption de PASP sur les semences de calcite	3-86
3.3. Détermination de la vitesse de croissance en présence d'additifs	3-87
3.3.1. Additifs « conventionnels » : citrate, homopolymère acrylique, copolymère carboxylique	3-87
3.3.1.1. Influence de la nature d'additifs « conventionnels » sur la vitesse de croissance de carbonate de calcium.....	3-87
3.3.1.2. Influence de la température sur la performance des additifs « conventionnels » .	3-89
3.3.1.3. Influence de la concentration en additif polymérique sur la vitesse de croissance	3-93
3.3.2. Additifs « verts » : PASP, PESA	3-95
3.3.2.1. Influence de la nature d'additifs « verts » sur la vitesse de croissance de carbonate de calcium	3-95
3.3.2.2. Influence de la concentration en PESA et PASP sur le temps de latence apparent	3-99
3.3.2.3. Influence de la température sur la performance de PESA et PASP.....	3-100

3.3.2.3. Influence de la concentration en additif polymérique sur la vitesse de croissance	3-103
3.3.3. Mélange d'additifs – Effet synergique du mélange sur la croissance des cristaux	3-104
3.3.3.1. Influence de la concentration en PESA dans le mélange à concentration en PASP constante	3-105
3.3.3.2. Influence de la concentration en PESA dans le mélange à concentration en HA constante	3-108
3.4. Conclusions	3-110
CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA NATURE DES SURFACES EN CONTACT AVEC LA SOLUTION	
SURSATUREE	4-113
4.1. Adaptation du dispositif expérimental à composition constante	4-114
4.1.1. Caractéristiques des échantillons de matériau	4-114
4.1.2. Conditions d'évaluation de la vitesse de croissance cristalline sur la surface des matériaux	4-116
4.2. Résultats	4-116
4.2.1. Influence de la nature de matériau PVC sur la vitesse de croissance cristalline	4-116
4.2.2. Influence de la température sur la vitesse de croissance cristalline sur la surface du PVC	4-118
4.2.3. Influence de la présence de semences sur la vitesse de croissance cristalline sur la surface du PVC	4-121
4.2.3.1. Semences de calcite sur la vitesse de croissance cristalline sur la surface du PVC	4-121
4.2.3.2. Mélange de semences	4-123
4.2.4. Influence d'additif polymérique sur la vitesse de croissance cristalline sur la surface des matériaux	4-125
4.2.4.1. En absence de semences	4-125
4.2.4.2. En présence de semences de calcite	4-130
4.2.4.3. En présence d'un mélange de semences	4-132
4.3. Conclusions	4-134
CHAPITRE 5 : ESSAIS A L'ECHELLE PILOTE : VALIDATION DES LOIS LOCALES ET MODELISATION DE L'EFFICACITE	5-137
5.1. Evaluation de l'efficacité à l'échelle industrielle	5-138
5.1.1. Inhibition à l'échelle locale et efficacité à l'échelle système	5-138
5.1.2. Facteurs d'influence de l'entartrage à l'échelle système	5-139
5.1.3. Présentation des pilotes et du logiciel <i>CooliSS</i>	5-141
5.1.3.1. Installation pilote	5-141
5.1.3.2. Logiciel <i>CooliSS</i>	5-142
5.1.4. Connaissances acquises	5-143
5.1.5. Méthodologie	5-146

5.2. Campagne d’essais sur pilotes	5-147
5.2.1. Objectifs des essais	5-147
5.2.2. Protocole	5-149
5.2.3 Résultats obtenus.....	5-151
5.2.3.1. Phase 1 : Bilans calciques de croissance de carbonate de calcium sur les surfaces de coupons et dans les installations pilotes	5-151
5.2.3.2. Phase 2 : Influence de la concentration en additif polymérique à concentration en MES constante.....	5-152
5.2.3.3. Phase 3 : Bilans calciques dans les installations pilotes et les vitesses de croissance de carbonate de calcium sur les surfaces de coupons.....	5-158
5.2.3.4. Phase 4 : Influence de la concentration en MES à concentration en additif polymérique constante	5-159
5.3. Proposition d’une loi locale d’inhibition.....	5-165
5.4. Validation à l’échelle système	5-166
5.4.1. Modélisation à l’aide du logiciel CooliSS	5-166
5.4.2. Comparaison des résultats	5-167
5.4.2.1. Comparaison des bilans calciques sur les installations pilotes et simulés par CooliSS en absence d’additif polymérique et de MES	5-167
5.4.2.2. Effet d’additif polymérique sur l’inhibition de la croissance du dépôt – Comparaison des résultats expérimentaux et simulés par CooliSS	5-168
5.5. Conclusions.....	5-175
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	5-179
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	5-190
ANNEXES	5-207
Liste des annexes.....	5-208

Liste des figures

Figure 1-1 : Schéma de principe d'un circuit de refroidissement industriel semi-fermé muni d'un réfrigérant atmosphérique [2].....	1-7
Figure 1-2 : Clichés obtenus au microscope électronique à balayage (MEB) pour les trois formes cristallines du carbonate de calcium : (a) calcite, (b) aragonite et (c) vatérite [23].....	1-9
Figure 1-3 : Diagramme de répartition du potentiel de précipitation en fonction du taux de sursaturation [16].....	1-11
Figure 1-4 : Répartition des différentes espèces carbonatées en fonction du pH [10].....	1-14
Figure 1-5 : Effet du matériau en contact avec la solution sur les temps de nucléation de CaCO ₃ . THCa correspond à la dureté calcique de la solution exprimée en degré français (1 °f = 0,004 g Ca ²⁺ .L ⁻¹ = 10 ⁻⁴ mol Ca ²⁺ .L ⁻¹) [82]	1-21
Figure 1-6 : Schéma de la nucléation primaire homogène (haut) et hétérogène (bas).....	1-26
Figure 1-7 : Aires et énergies libres interfaciales mises en jeu dans le cas de la germination hétérogène d'un germe réalisant un angle de contact avec le substrat [17]	1-27
Figure 1-8 : Illustration de la barrière énergétique de la nucléation homogène et hétérogène.....	1-28
Figure 1-9 : Schéma de la croissance cristalline avec diffusion, adsorption et réaction des ions en solution.....	1-30
Figure 1-10 : Schéma de principe d'adsorption de molécules d'additif polymérique sur un germe...1-32	
Figure 1-11 : Schéma de principe de l'inhibition de la croissance par effet de distorsion des cristaux 1-33	
Figure 1-12 : Schéma de principe de dispersion des MES et/ou des cristaux par les molécules d'additif polymérique.....	1-34
Figure 1-13 : Effet des polymères sur la nucléation homogène (haut) et hétérogène (bas) [103]	1-35
Figure 1-14 : Surface d'un cristal de CaCO ₃ , bloquant des sites (milieu) ou empêchant leur accès aux ions par répulsion électrostatique (droite) [103].....	1-36
Figure 1-15 : Représentation schématique de la molécule d'acide polyacryliques (PAA).....	1-38
Figure 1-16 : Représentation schématique de la molécule d'acide polymaléique (PMA).....	1-39
Figure 1-17 : Représentation schématique de la molécule d'acide polyaspartique (PASP)	1-40
Figure 1-18 : Clichés de MEB obtenus après des essais en conditions statiques en absence de PASP (cliché A).....	1-41
Figure 1-19 : Représentation schématique de la molécule de carboxyméthyl inuline (CMI)	1-42
Figure 1-20 : Représentation schématique de la molécule d'acide polyepoxysuccinique (PESA)	1-43
Figure 1-21 : Clichés de MEB de l'effet de PESA sur la morphologie des cristaux formés - (A) en absence et (B) en présence de PESA [150]	1-43
Figure 1-22 : Effet de la concentration en PESA sur le taux d'inhibition de CaCO ₃ à différentes duretés calciques [151]	1-44
Figure 1-23 : Courbe type de la chronoampérométrie où t _s représente le temps d'entartrage et i _{res} correspond au courant résiduel résultant de la porosité de la couche de tartre formée [152].....	1-45
Figure 1-24 : Courbe chronoélectrogravimétrique (variation de la masse de CaCO ₃ en fonction du temps) [27]	1-46
Figure 1-25 : Diagramme d'impédance électrochimique. RHF : pseudo résistance à haute fréquence [27].....	1-47
Figure 1-26 : Méthode du pH critique : variation du pH en fonction de l'addition de NaOH [153] .1-48	
Figure 1-27 : Montage expérimental de la méthode PCR [156].....	1-49
Figure 1-28 : Schéma de principe du système dynamique de test blocking tube	1-50
Figure 2-1 : Dispositif à composition constante destiné aux études de cinétique de croissance cristalline en conditions contrôlées représentatives des conditions d'exploitation d'un circuit de refroidissement industriel	2-60

Figure 2-2 : Variation de la pression partielle et de concentrations en espèce carbonée en fonction du pH de la solution à 25 °C correspondant à une solution de travail de taux de sursaturation initial de 7,6	2-61
Figure 2-3 : Morphologie des particules de semences caractérisées au MEB : (A)-calcite, (B)-silice, (C)-illite.....	2-64
Figure 2-4 : Variations du volume de réactif de compensation et du pH de la solution de travail ($\Omega = 7,6$) à 25 °C en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹ en fonction du temps	2-67
Figure 2-5 : Influence de la concentration en semences de calcite sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium - $\Omega = 7,6$ à la température de 25 °C	2-68
Figure 2-6 : Variation de la vitesse de formation de carbonate de calcium en fonction de la surface totale de semences de calcite - Sursaturation de 7,6 à la température de 25 °C et à pH = 8,5.....	2-69
Figure 2-7 : Variation du temps d'induction en fonction de la température à taux de sursaturation constant de 7,6 - Détermination expérimentale de la tension interfaciale de la calcite	2-72
Figure 2-8 : Influence de la nature de semences sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium dans une solution de taux de sursaturation de 7,6 à la température de 25 °C	2-73
Figure 2-9 : Clichés MEB après des semences de calcite, de silice et d'illite après les essais dans une solution sursaturée à 25 °C.....	2-74
Figure 2-10 : Influence du taux de sursaturation sur la vitesse de croissance cristalline en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹ à 35 °C.....	2-76
Figure 3-1 : Evolution des teneurs en phosphates dans le Rhône pendant plusieurs décennies en amont du circuit de refroidissement industriel [19]	3-80
Figure 3-2 : Représentation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir des molécules de HA en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹ dans une solution de travail à sursaturation de 7,6 à 25 °C (A) et à 35 °C (B)	3-85
Figure 3-3 : Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir correspondant à l'utilisation de PASP à différentes masses molaires considérées	3-87
Figure 3-4 : Effet de la nature d'additif à concentration égale (0,5 mg.L ⁻¹) sur la formation de CaCO ₃ dans la solution de travail à sursaturation de 7,6 en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹ à la température de 35 °C	3-88
Figure 3-5 : Influence de la concentration en additif HA sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium à taux de sursaturation de 7,6 à la température de 35 °C avec des semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹	3-94
Figure 3-6 : Effet d'additif HA sur la morphologie des cristaux de carbonate de calcium.....	3-95
Figure 3-7 : Influence d'additifs PESA (A) et PASP (B)"verts" sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium à taux de sursaturation de 7,6 à la température de 35 °C avec des semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹ et concentration en additif de 0,5 mg.L ⁻¹	3-96
Figure 3-8 : Clichés MEB correspondant aux essais avec PESA (B) et PASP (C) et en absence d'additif (A).....	3-98
Figure 3-9 : Influence de la concentration en PESA et PASP sur le temps de latence apparente – (A) PESA et (B) PASP.....	3-99
Figure 3-10 : Détermination expérimentale de la tension interfaciale calcite-PASP (A) et calcite-PESA (B) dans une solution de taux de sursaturation de 7,6	3-103
Figure 3-11 : Influence de la concentration en PASP sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium à taux de sursaturation de 7,6 à la température de 35 °C en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹	3-104
Figure 3-12 : Influence de la concentration en PESA dans le mélange sur le temps de latence.....	3-105
Figure 3-13 : Evolution du temps de latence apparent en fonction de la concentration en PESA dans le mélange à concentration en PASP constante (0,5 mg.L ⁻¹)	3-106

Figure 3-14 : Clichés pris au MEB sur les échantillons issus des essais avec le mélange de PESA et PASP à taux de sursaturation de 7,6 à 35 °C en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹	3-107
Figure 3-15 : Caractérisation DRX de l'échantillon de cristaux issu de l'essai en présence de mélange de PESA et PASP (PESA 0,5 mg.L ⁻¹ + PASP 0,5 mg.L ⁻¹)	3-108
Figure 3-16 : Influence de la concentration en PESA dans le mélange avec HA à 0,5 mg.L ⁻¹ dans une solution sursaturée de 7,6 en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹	3-109
Figure 4-1 : Dimensions (A) et positionnement de l'échantillon dans le réacteur de précipitation (B) 4-	114
Figure 4-2 : Garnissage commercial en PVC	4-115
Figure 4-3 : Caractérisation au MEB du PVC (A) et de garnissage commercial en PVC (B) - Clichés de référence.....	4-116
Figure 4-4 : Influence de la nature de matériau PVC sur la vitesse de croissance cristalline dans une solution sursaturée de 7,6 à 35 °C	4-117
Figure 4-5 : Clichés MEB des cristaux déposés sur la surface du PVC et sur la surface de garnissage commercial en absence de semences	4-118
Figure 4-6 : PVC - Influence de la température sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium-Solution sursaturée à 7,6.....	4-119
Figure 4-7 : Détermination expérimentale de la tension interfaciale du PVC et solution sursaturée ... 4-	120
Figure 4-8 : Clichés MEB des cristaux déposés sur le PVC immergé dans la solution sursaturée à 7,6 à différentes températures, sans semences.....	4-121
Figure 4-9 : Vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du PVC en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹ dans une solution sursaturée de 7,6 à 35 °C.....	4-122
Figure 4-10 : Clichés MEB des cristaux de carbonate de calcium sur filtre et sur la surface du PVC en présence des semences de calcite à 35 °C	4-123
Figure 4-11 : Influence du mélange de semences sur la vitesse de croissance de carbonate de calcium sur la surface du PVC- $\Omega = 7,6$ à 35 °C.....	4-124
Figure 4-12 : Clichés MEB de surfaces du PVC exposées à la solution de travail contenant des semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹ et du mélange de semences à 100 mg.L ⁻¹ à 35 °C	4-124
Figure 4-13 : Influence d'additif HA sur la vitesse de croissance cristalline sur PVC et garnissage commercial en PVC en absence de semences	4-126
Figure 4-14 : Influence de la température sur la performance d'inhibition de croissance cristalline de l'additif HA sur la surface du matériau PVC (A) - Energie d'activation du PVC en présence de HA (B) et Tension interfaciale du PVC en présence de HA (C).....	4-128
Figure 4-15 : Clichés MEB-Influence de la température sur la morphologie des cristaux sur la surface du PVC en présence d'additif	4-129
Figure 4-16 : Influence de la concentration en additif HA sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du PVC à taux de sursaturation de 7,6 à la température de 35 °C 4-	130
Figure 4-17 : Vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur le matériau PVC en présence de semences de calcite et d'additif HA à 0,5 mg.L ⁻¹	4-131
Figure 4-18 : Clichés MEB de l'influence d'additif sur les cristaux formés sur la surface de matériau PVC en présence de semences de calcite	4-132
Figure 4-19 : Performance d'inhibition de l'additif de la croissance cristalline sur le matériau PVC en présence du mélange de semences.....	4-132
Figure 4-20 : Clichés MEB du matériau PVC en absence et présence d'additif HA dans une solution sursaturée de 7,6 à 35 °C avec un mélange de semences à 100 mg.L ⁻¹	4-133
Figure 5-1 : Représentation schématique d'une installation pilote sur site EDF [2]	5-142

Figure 5-2 : Représentation schématique de la méthodologie des essais à l'échelle locale du laboratoire et des installations pilotes (prise de masse de coupons) et à l'échelle globale du système.....	5-147
Figure 5-3 : Schéma de principe des essais sur les installations pilotes– bassin chaud bipassé.....	5-150
Figure 5-4 : Vitesses de croissance du dépôt de CaCO ₃ sur les surfaces de différents coupons	5-152
Figure 5-5 : Influence de la concentration en additif polymérique : bilans calciques de formation du dépôt de CaCO ₃ à l'échelle des installations pilotes en absence et en présence de MES	5-153
Figure 5-6 : Influence de la concentration en additif polymérique sur le flux de MES sortant de l'installation pilote 3 – Dispersion de MES par la présence des molécules d'additif.....	5-154
Figure 5-7 : Influence de la concentration en additif polymérique sur les vitesses locales de croissance cristalline à l'échelle des coupons – Adsorption des molécules d'additif sur les sites de croissance du dépôt	5-155
Figure 5-8 : Influence de la concentration en additif sur les vitesses de croissance du dépôt de CaCO ₃ sur les surfaces propres de différents coupons – Détermination des caractéristiques d'adsorption des molécules polymériques.....	5-157
Figure 5-9 : Vitesses de croissance du dépôt de CaCO ₃ et taux d'inhibition à l'échelle locale des coupons – (A) coupons Inox, (B) coupons PVC dans bassins « froids », (C) coupons PVC dans les réfrigérants atmosphériques et (D) coupons de garnissage commercial (GC).....	5-161
Figure 5-10 : Vitesses de croissance du dépôt et taux d'inhibition à l'échelle locale des coupons en présence de différentes concentrations en mélange de MES à concentrations en additif polymérique constantes.....	5-163
Figure 5-11 : Comparaison des bilans calciques sur les installations pilotes (A) et simulés à l'aide du logiciel CooliSS (B) en absence d'additif polymérique et en absence de MES – 1 ^o f CaCO ₃ = 10 mg CaCO ₃ .L ⁻¹	5-168
Figure 5-12 : Effets de la concentration en additif polymérique sur l'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO ₃ en présence de MES – Bilans calciques suivis sur les installations pilotes (A) et simulés par le logiciel CooliSS à différents facteurs d'efficacité (B)	5-170
Figure 5-13 : Comparaison de bilans calciques suivis dans les installations pilotes (A) avec les bilans calciques simulés avec les facteurs d'efficacité d'additif (1 – b) Inox = 0,753 et (1 – b)PVC = 0,785 (B)	5-172
Figure 5-14 : Comparaison de bilans calciques suivis dans les installations pilotes (A) avec les bilans calciques simulés avec les facteurs d'efficacité d'additif (1 – b) Inox = 0,781 et (1 – b)PVC = 0,978 (B)	5-174

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Synthèse des conditions d'exploitation d'un circuit de refroidissement industriel semi-fermé.....	1-8
Tableau 1.2 : Constantes caractéristiques et domaine de température de prédominance des trois formes allotropiques de carbonate de calcium anhydre.....	1-10
Tableau 1.3 : Bilan des données relatives à l'impact des matières organiques (MO) sur la formation de tartre (CaCO ₃ , CaSO ₄)	1-19
Tableau 1.4 : Paramètres d'étude concernant l'inhibition de l'entartrage par les phosphates (masse molaire de PO ₄ ³⁻ = 94,974 g. mol ⁻¹)	1-20
Tableau 1.5 : Comparaison des temps de latence et des cinétiques de croissance des cristaux pour les différents matériaux par la méthode LCGE (THCa = 20 °f) [82].....	1-21
Tableau 2.1 :Différentes constantes d'équilibre chimiques [161, 23]	2-57
Tableau 2.2 : Composition de la solution de travail à différents taux de sursaturation (Ω) et à différentes températures, simulée par le programme PHREEQC [162, 23], à pH et à force ionique constants (pH = 8,5 et I = 4,240 10 ⁻² mol.L ⁻¹)	2-58
Tableau 2.3 : Caractéristiques des produits commerciaux utilisés comme les semences "modèles" dans le dispositif à composition constante	2-64
Tableau 2.4 : Influence de la concentration en semences de calcite sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium - Taux de sursaturation de 7,6 à 25 °C.....	2-68
Tableau 2.5 : Influence de la température de la solution de travail sur la vitesse de croissance cristalline à sursaturation de 7,6 en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹ - Energie d'activation (E _a)..	2-70
Tableau 2.6 : Influence de la température en présence de semences de silice et d'illite - Energies d'activation (E _a) correspondantes.....	2-73
Tableau 2.7 : Tension interfaciale des semences de silice et d'illite en contact de la solution de travail à taux de sursaturation de 7,6 de pH = 8,5.....	2-74
Tableau 2.8 : Influence du taux de sursaturation de la solution de travail sur la vitesse de croissance cristalline en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹ à température de 35 °C.....	2-75
Tableau 3.1 : Caractéristiques des additifs "conventionnels" utilisés dans nos expériences.....	3-81
Tableau 3.2 : Additifs polymériques "verts et biodégradables"	3-83
Tableau 3.3 : Caractéristiques des additifs polymériques "verts et biodégradables" retenus pour les essais d'évaluation de la performance d'inhibition de la croissance de carbonate de calcium	3-84
Tableau 3.4 : Caractéristiques expérimentales d'adsorption de HA sur les semences de calcite à 25 °C et à 35 °C.....	3-85
Tableau 3.5 : Constantes caractéristiques d'adsorption de PASP dans une solution de travail de taux de sursaturation de 7,6 à la température de 25 °C en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹	3-87
Tableau 3.6 : Effet de la nature d'additifs sur les vitesses de croissance cristalline et les taux d'inhibition à 35 °C	3-88
Tableau 3.7 : Influence de la température sur la performance des additifs inhibiteurs de la croissance des cristaux de carbonate de calcium en présence des semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹ à taux de sursaturation de 7,6.....	3-90
Tableau 3.8 : Influence de la température sur les taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium	3-90
Tableau 3.9 : Constante d'affinité d'adsorption des additifs utilisés à différentes températures à taux de sursaturation constante de 7,6 – pH = 8,5	3-91
Tableau 3.10 : Influence de l'additif sur la tension interfaciale dans une solution de taux de sursaturation de 7,6.....	3-92

Tableau 3.11 : Influence de la concentration en HA sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium dans la solution de travail de taux de sursaturation de 7,6 à 35 °C avec des semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹	3-93
Tableau 3.12 : Evolution de la concentration en Ca ²⁺ libre dans la solution de travail à taux de sursaturation de 7,6 à 35 °C en présence de PESA à 0,5 mg.L ⁻¹	3-97
Tableau 3.13 : Temps de latence apparent de PESA et PASP en fonction de la concentration	3-99
Tableau 3.14 : Influence de la température sur la performance d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium par PESA et PASP à 0,5 mg.L ⁻¹ en présence de semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹	3-100
Tableau 3.15 : Influence de la température sur le taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium de PESA et PASP à 0,5 mg.L ⁻¹	3-101
Tableau 3.16 : Influence de la température sur la constante d'affinité d'adsorption de PASP	3-102
Tableau 3.17 : Influence de la concentration en PASP sur le taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium à taux de sursaturation de 7,6 à 35 °C en présence des semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹	3-103
Tableau 3.18 : Influence du mélange de PESA et PASP sur le temps de latence et la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium.....	3-105
Tableau 3.19 : Influence de la concentration en PESA dans le mélange sur le temps de latence apparente, la vitesse de croissance et le taux d'inhibition de croissance des cristaux de carbonate de calcium.	3-109
Tableau 4.1 : Vitesse de croissance de carbonate de calcium sur les surfaces du PVC et de garnissage commercial en PVC dans une solution sursaturée à 35 °C	4-117
Tableau 4.2 : Influence de la température sur la vitesse de croissance cristalline sur PVC-Energie d'activation, Tension interfaciale.....	4-119
Tableau 4.3 : Caractéristiques cinétiques de croissance de carbonate de calcium en présence d'additif polymérique sur les matériaux PVC et garnissage commercial en absence de semences.....	4-126
Tableau 4.4 : Influence de la température sur la performance d'inhibition de croissance cristalline de l'additif HA sur la surface du PVC	4-127
Tableau 4.5 : Vitesses de croissance cristalline sur la surface du PVC en présence d'additif HA à différentes concentrations dans une solution sursaturée de 7,6 à 35 °C	4-130
Tableau 4.6 : Influence d'additif sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur le matériau PVC en présence de semences de calcite.....	4-131
Tableau 5.1 : Synthèse des travaux proposant des modèles d'efficacités des polymères pour la prévention ou le ralentissement de l'entartrage, extrait des travaux de T. Neveux [103].....	5-145
Tableau 5.2 : Conditions expérimentales des essais réalisés sur les installations pilotes d'EDF	5-151
Tableau 5.3 : Caractéristiques d'adsorption à l'échelle locale obtenues sur les différents coupons disposés dans les installations pilotes 3 et 4	5-155
Tableau 5.4 : Caractéristiques d'adsorption des molécules d'additif polymérique sur la surface propre de différents coupons.....	5-157
Tableau 5.5 : Comparaison des facteurs d'efficacité de l'additif polymérique à l'échelle locale et à l'échelle des installations pilotes avec les travaux antérieurs.....	5-165

INTRODUCTION GENERALE

Afin d'assurer son indépendance énergétique, la France a effectué le choix stratégique de la production d'électricité par voie nucléaire, en l'absence de ressources fossiles suffisantes. Cette industrie assure aujourd'hui 73,3 % de la production d'électricité française, soit 403,8 TWh en 2013 [1]. Considéré comme l'un des meilleurs exploitants mondiaux, EDF se doit de renforcer continuellement la maîtrise de son parc pour améliorer sa compétitivité dans un secteur de l'énergie hautement concurrentiel.

La production d'électricité par voie nucléaire nécessite une source chaude (le réacteur) et une source froide (le fleuve ou la mer). Dans le cas d'une centrale nucléaire dite à circuit de refroidissement semi-fermé, l'eau brute est prélevée directement de la rivière à un débit de $2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et subit un réchauffement jusqu'à une température de 35 à 45 °C, après son passage à très haut débit dans les tubes métalliques du condenseur (30 à $50 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Elle est ensuite partiellement évaporée à un débit de $0,8 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, à la suite du contact avec l'air ascendant, dans les réfrigérants atmosphériques. Afin d'augmenter la performance de refroidissement de l'eau après son utilisation et avant son rejet, l'eau à refroidir ruisselle sur la surface de corps d'échange (garnissage commercial en PVC « packing ») présents dans les réfrigérants atmosphériques à la rencontre de l'air ascendant. L'eau refroidie à environ 25 °C tombe dans un bassin de transit situé en dessous du réfrigérant atmosphérique avant d'être restituée au milieu naturel à un débit de $1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

L'apparition du phénomène d'encrassement chimique (dépôt de tartre) et physique (dépôt de tartre associé aux matières en suspension) sur la surface des corps d'échange thermique est due à l'évaporation d'eau dans les réfrigérants atmosphériques résultant des conditions d'exploitation des circuits de refroidissement. Cette évaporation entraîne l'augmentation de la concentration en certains sels dissous, en particulier le calcium et le bicarbonate, mais également d'autres matériaux présents naturellement dans l'eau de rivière telles que les matières en suspension (MES), les matières organiques. L'augmentation de la concentration de ces principaux éléments a pour conséquence la modification des équilibres chimiques conduisant à favoriser la cristallisation des sels dissous et les dépôts de MES sur des surfaces de corps d'échange (tubes métalliques du condenseur, packings en PVC). Par ailleurs, l'élévation de température de l'eau, en sortie du condenseur, favorise cinétiquement (par l'augmentation de la cinétique réactionnelle) et thermodynamiquement (par la diminution de la solubilité) la précipitation du carbonate de calcium.

Dans les conditions d'exploitation des circuits de refroidissement des centrales de production d'électricité, le dépôt cristallin adhérent à la surface des corps d'échange est essentiellement constitué de carbonate de calcium CaCO_3 . Ce dernier peut s'associer aux MES présentes naturellement dans l'eau de rivière alimentant les circuits de refroidissement pour former aussi des dépôts encrassant.

Il s'agit d'un sujet important couramment rencontré dans de nombreuses industries telles que la production d'énergie, en particulier dans les systèmes de refroidissement des centrales thermiques et nucléaires [2, 3], les procédés membranaires de dessalement de l'eau de mer [4, 5], les procédés de distillation [6, 7], les procédés utilisés dans les champs pétrolifères [8]. Par ailleurs, l'exploitation des gisements géothermiques est également confrontée à ce problème d'encrassement sous forme de dépôts de CaSO_4 .

Au niveau domestique, les circuits de distribution d'eau potable, en particulier les machines à laver, le lave-vaisselle et le chauffe-eau portant l'eau à des températures élevées sont les plus concernés par ce problème d'entartrage et parfois par le problème d'encrassement résultant de l'association du tartre avec des produits de corrosion (oxydes métalliques).

Si chacun d'entre nous a pu constater les effets néfastes du dépôt de tartre ou des boues de produits de corrosion dans le chauffe-eau domestique conduisant à la surconsommation d'énergie et au renouvellement fréquent de l'appareil, il y a des situations où les surcoûts et le manque à gagner dus à l'entartrage et/ou l'encrassement sont plus spectaculaires. C'est le cas rencontré dans les circuits de refroidissement industriels, notamment dans les circuits de refroidissement des centrales de production d'électricité. Dans les circuits de refroidissement semi-fermés, l'entartrage et/ou l'encrassement se localisent et se manifestent plus particulièrement au niveau des condenseurs (surfaces des tubes métalliques) et aux réfrigérants atmosphériques à soutirage naturel (les packing en PVC).

Quant aux conséquences de ce problème d'entartrage et/ou d'encrassement, elles sont de deux ordres : technique et économique.

Sur le plan technique, l'entartrage et/ou l'encrassement peut causer des problèmes tels que l'obstruction partielle ou totale des tubes métalliques de condenseurs avec l'affaiblissement des débits de circulation de l'eau de refroidissement [9], la réduction de l'efficacité du transfert de chaleur des systèmes de refroidissement résultant de l'augmentation de la résistance à l'échange thermique due à la formation des dépôts du carbonate de calcium (tartre), le grippage des dispositifs d'arrêt (vannes, robinets,...). A titre d'information, le dépôt de tartre présente une très faible conductibilité thermique de $1,5 \text{ à } 1,8 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ alors qu'un métal comme le cuivre est de l'ordre de $340 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [10]. Ce dépôt sur la paroi des tubes métalliques du condenseur au travers desquels s'opère un échange thermique va accroître la résistance de cet échange conduisant à une réduction substantielle du rendement thermique. A ce titre, il est rapporté dans la littérature qu'une épaisseur de dépôt de tartre de 0,11 mm conduirait à une perte d'efficacité d'échange thermique de 7 %, et pour une épaisseur de 1 mm, cette perte pourrait atteindre les 41 % [11].

Sur le plan économique, il est rapporté dans la littérature que les dépenses non productives liées au problème d'entartrage et/ou d'encrassement, tous secteurs industriels confondus, sont estimées à 1,5 milliard d'euros par an en France. Les mêmes dépenses sont estimées à environ 0,8 milliard \$ US en

Grande-Bretagne, 3 milliards de \$ US au Japon et 9 milliards de \$ aux Etats-Unis [12]. A l'échelle des circuits de refroidissement semi-fermés des centrales de production d'énergie, il est estimé une perte moyenne de 10 MW par condenseur correspondant à un manque global financier à gagner pouvant atteindre quelques millions d'euros par an pour certaines centrales. A ces pertes de productivité, il faut également ajouter le coût de maintenance et les dépenses de rénovations fréquentes des corps d'échange (packing et condenseurs).

Pour lutter contre ce phénomène d'entartrage et/ou d'encrassement, induisant des pertes de productivité parfois importantes, EDF a déployé des moyens techniques et cherche sans cesse à augmenter leur efficacité par la mise en place des traitements à l'acide et/ou par les traitements utilisant des antitartres et/ou dispersants à base de polymères.

Les traitements à l'acide consistent le plus souvent en une injection d'acide fort (acide chlorhydrique ou sulfurique) en quantité plus ou moins importante suivant l'intensité du phénomène. Cependant, le traitement à l'acide reste limité par les arrêtés de rejet et n'est donc pas toujours suffisant pour empêcher l'encrassement des surfaces d'échange thermique de circuits de refroidissement, en particulier pendant les périodes de l'année où des pics de teneurs en MES sont relevés. Par conséquent, l'utilisation des additifs polymériques à très faible concentration en complément aux traitements à l'acide fort s'avèrent nécessaires afin d'assurer la performance thermique des corps d'échange thermique. Le traitement complémentaire par l'utilisation d'un antitartre et/ou d'un dispersant à base de polymère à effet de seuil est retenu d'autant plus qu'il a été noté que les MES contribuent largement au phénomène d'encrassement des corps d'échange thermique. Ce type de traitement permet, en plus de l'effet antitartre, la dispersion de ces MES contrairement au traitement acide seul. Cependant, il y a peu de connaissance concernant les modes d'action de ces additifs polymériques sur la formation de dépôts de carbonate de calcium associés aux MES sur les surfaces des corps d'échange thermique.

Compte tenu des enjeux technico-économiques industriels liés à cette problématique, il est proposé, dans le cadre des travaux de thèse, d'appréhender la connaissance sur les modes d'action de ces additifs polymériques commerciaux et d'évaluer leur performance d'inhibition de la formation de dépôts minéraux adhérents, en interaction avec la qualité physico-chimique de l'eau des circuits (MES, dureté, pH,...), les conditions d'exploitation (températures, sursaturation,...) et les surfaces de corps d'échange thermique (tubes de condenseur, packings,...).

En abordant ce travail, plusieurs questions scientifiques sont donc posées :

- Les mécanismes de formation de dépôts de carbonate de calcium sur les surfaces industrielles peuvent-ils être reproduits à l'échelle du laboratoire ? Si oui, quels sont les paramètres clés ?
- Quelle est l'influence des additifs « conventionnels » sur les mécanismes de formation de dépôts ? Les lois de croissance des cristaux de carbonate de calcium en présence d'additifs sont-elles transposables à l'échelle industrielle ?

- Peut-on alors tester d'autres types d'additifs « verts » en laboratoire et comparer leur performance et leur efficacité aux additifs « conventionnels » ?
- Les modèles cinétiques de croissance des dépôts avec ou sans additifs obtenus à l'échelle du laboratoire sont-ils pertinents pour modéliser le pilote industriel ? Quelle est alors l'influence de l'hydrodynamique du système sur la formation de ces dépôts ?

Afin de tenter d'apporter les éléments de réponse à ces questions scientifiques et d'atteindre les objectifs industriels, il est proposé d'organiser ce présent travail de thèse en cinq principaux chapitres.

Dans le chapitre 1 de ce manuscrit, il s'agit de faire un point sur les éléments bibliographiques relevant de notre étude. Trois sujets principaux sont traités. Le premier concerne la compréhension des mécanismes de cristallisation du carbonate de calcium et les facteurs influençant sa cinétique de formation en regard des conditions d'exploitation, de la qualité physico-chimique de l'eau et des matériaux de corps d'échange du circuit de refroidissement industriel. Nous consacrons le second thème aux actions possibles de réduction ou de limitation de la formation des dépôts cristallins adhérent, en nous focalisant plus particulièrement sur l'utilisation d'additifs inhibiteurs, tout en tenant compte des contraintes réglementaires et environnementales. Enfin, le troisième sujet est consacré aux moyens expérimentaux et techniques couramment rencontrés dans les travaux antérieurs permettant de mesurer l'entartrage.

Le chapitre 2 du manuscrit sera consacré à la mise au point d'un dispositif expérimental à composition constante. Il s'agit d'un dispositif permettant de maintenir constant le taux de sursaturation, le pH de la solution et de travailler dans des conditions les plus proches des conditions d'exploitation des circuits de refroidissement industriels (températures, pH, matières en suspension MES). Les résultats des mesures permettront de calculer la cinétique de croissance des cristaux de carbonate de calcium en fonction de différents paramètres tels que le niveau de sursaturation, la quantité de MES représentée par les semences de calcite et la température.

Le chapitre 3 concerne l'influence d'additifs préalablement sélectionnés, sur la croissance des cristaux de carbonate de calcium. La mise au point du dispositif à composition constante, en conditions contrôlées, permet de tester et comparer différents additifs, conventionnels et « verts » et d'évaluer l'efficacité d'inhibition de ces additifs.

Le chapitre 4 présente la mise en œuvre d'expériences de croissance de cristaux de carbonate de calcium sur des surfaces représentatives des matériaux présents dans l'installation industrielle. En effet, les différents matériaux tels que le PVC ou les métaux constitutifs du condenseur en contact avec la solution sursaturée chargée en MES, constituent des surfaces de dépôt disponibles. Dans ce chapitre, les effets d'additifs sur la vitesse de dépôts sur ces différents matériaux seront également mesurés.

Le chapitre 5 présente des essais réalisés sur un pilote industriel sur le site d'EDF à Chatou. Les conditions de ces essais ont été définies à partir des résultats obtenus en laboratoire dans les chapitres précédents. Le pilote semi-industriel est à l'échelle 1/140000^{ème} des circuits de refroidissement industriels. Cette échelle permet en particulier de prendre en compte l'influence du régime hydrodynamique. Les résultats obtenus permettront d'alimenter un modèle de prédiction de l'encrassement en présence d'un additif associé, et en présence de MES.

Enfin dans un chapitre conclusion générale et perspectives, des éléments de réponse au mode d'actions des additifs et leur efficacité sur la cinétique de croissance de carbonate de calcium associée à la présence de MES seront proposés. Au-delà de ces travaux de thèse, les pistes de travail supplémentaires seront présentées en perspective.

CHAPITRE 1 : ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

1.1 Contexte industriel de l'entartrage

Le type de circuit de refroidissement semi-fermé de volume total 15 000 à 49 000 m³ [13, 14] utilisé dans l'industrie de production d'électricité, est schématiquement représenté sur la **figure 1.1**. Il est constitué principalement de trois parties :

- un réfrigérant atmosphérique dans lequel l'eau à refroidir tombe en pluie à contre-courant de l'air et qui est muni de garnissages en PVC pour augmenter la surface d'échange air-eau,
- un bassin « froid » dans lequel l'eau refroidie est récupérée,
- une pompe de recirculation par laquelle une partie d'eau du bassin « froid » est réinjectée dans le faisceau de tubes du condenseur.

Une autre partie d'eau correspondant à un débit de 1,2 à 1,25 m³.s⁻¹ est purgée du bassin « froid » vers le milieu naturel afin d'assurer la déconcentration des espèces chimiques accumulées dans le circuit de refroidissement. Afin de compenser l'évaporation d'eau correspondant à un débit de 0,75 à 0,8 m³.s⁻¹ et d'assurer une composition chimique acceptable dans le circuit de refroidissement, un appoint en eau de rivière correspondant à un débit de 2 m³.s⁻¹ est réalisé [13, 14, 15].

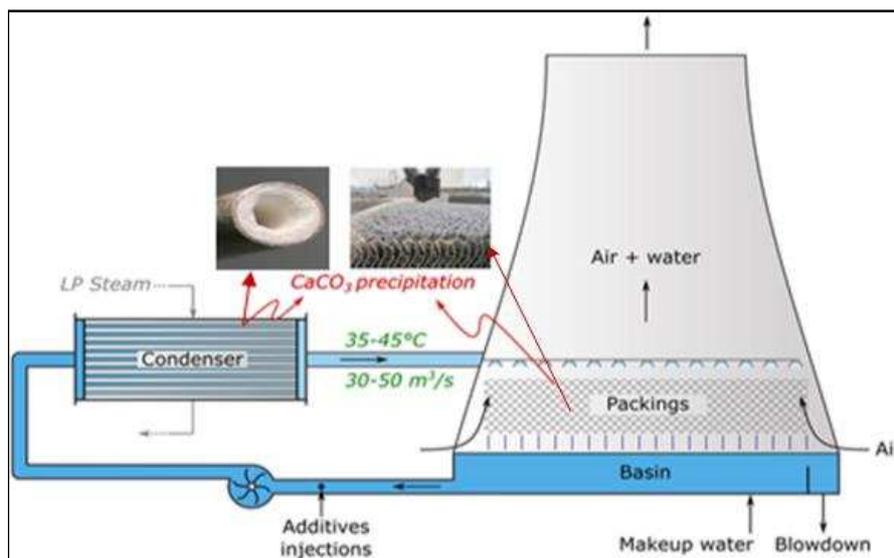


Figure 1-1 : Schéma de principe d'un circuit de refroidissement industriel semi-fermé muni d'un réfrigérant atmosphérique [2]

Il est usuel de considérer le rapport du débit d'eau d'appoint sur le débit de purge pour représenter le facteur de concentration volumique (F_{CV}) qui caractérise le phénomène de surconcentration des espèces chimiques entrant dans le circuit de refroidissement. Par ailleurs, une autre manière d'évaluer le F_{CV} est le rapport de la concentration d'une espèce chimique inerte tel que le chlorure (Cl^-) dans l'eau du circuit de refroidissement, sur la concentration de la même espèce chimique dans l'eau d'appoint. Les concentrations en Cl^- sont couramment utilisées pour le calcul du F_{CV} . Le F_{CV} des circuits de refroidissement industriels se situe entre 1,2 et 1,75 avec une valeur moyenne de 1,5 [16].

Dans ce type de circuit de refroidissement, lorsque les conditions de concentrations des espèces chimiques sont réunies, des dépôts cristallins apparaissent préférentiellement au niveau des tubes de condenseurs et des surfaces de garnissage, qui présentent des surfaces d'échange importantes. Par ailleurs, il a été constaté que certains autres matériaux constitutifs du circuit de refroidissement (ouvrage en béton, pompe de recirculation,...) peuvent accélérer la formation de dépôts cristallins [17]. Les matières en suspension (MES) présentes naturellement dans l'eau de rivière d'appoint (particules de silice, d'illite ou matière organique) dont les concentrations fluctuent selon les saisons contribuent également à la formation de dépôts cristallins [18].

Pour toutes ces raisons, la maîtrise de l'entartrage constitue un enjeu industriel majeur. Les pertes de production que peut entraîner l'accumulation de dépôts cristallins sur les surfaces, si rien n'est fait, ou bien la perte de disponibilité d'une ou plusieurs tranches du circuit, est un risque difficilement supportable pour un pays comme la France assurant 80 % de ses besoins en électricité par la voie nucléaire.

Des traitements ainsi que des techniques de nettoyage et de maintenance existent. Cependant ceux-ci ont un coût, mobilisent des moyens opérationnels importants. Tous ces aspects pris en compte, l'industriel met l'accent sur la prévention pour limiter les coûteuses opérations de nettoyage et ne met en œuvre que les traitements chimiques strictement nécessaires.

Les mécanismes de formation de tartre dans un circuit de refroidissement industriel semi-fermé sont complexes car ils résultent du couplage de nombreux paramètres physico-chimiques et opératoires : **qualité d'eau entrante** (espèces chimiques contenues dans l'eau brute de rivière, MES, matières organiques, pH) [16, 19], **conditions d'exploitation** (gamme de températures, hydrodynamique des écoulements, temps de séjour), **matériaux de corps d'échange** (nature, état de surface,...) [20]. Le **tableau 1.1** reporte certains de ces facteurs et les valeurs associées couramment rencontrées.

Facteur de concentration volumique	pH de l'eau dans le circuit	Température d'exploitation	Concentration en MES	Surface de contact
1,20 à 1,75	8 à 8,5	25 à 45 °C	10 à 300 mg/L	Packing, tubes de condenseur, ouvrage en béton,....

Tableau 1.1 : Synthèse des conditions d'exploitation d'un circuit de refroidissement industriel semi-fermé

Parmi les sels présents dans l'eau, les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} sont susceptibles de s'associer pour former un composé solide, le carbonate de calcium CaCO_3 , dont la précipitation est particulièrement favorisée aux températures rencontrées dans un circuit de refroidissement industriel selon la réaction suivante :



Pour les eaux de refroidissement industriel, CaCO_3 constitue la fraction principale des dépôts chimiques désigné par le terme tartre (carbonate de calcium) et les matières en suspension (MES) constituent des dépôts physiques.

1.2. Le carbonate de calcium : principal constituant des dépôts

Le carbonate de calcium est un composé qui existe sous six formes allotropiques différentes hydratées et anhydres, classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution : la calcite, l'aragonite, la vatérite, le CaCO₃ monohydraté, le CaCO₃ hexahydraté et le CaCO₃ amorphe [21]. Dans ce qui suit, seules les trois formes cristallines anhydres de carbonate de calcium sont présentées.

Les trois polymorphes de carbonate de calcium cristallisent dans des systèmes différents, rhomboédrique pour la calcite (cf. **figure 1.2** (a)), orthorhombique pour l'aragonite et hexagonal pour la vatérite [22]. La calcite est la forme la plus stable d'un point de vue thermodynamique et la vatérite la moins stable. L'aragonite dont le faciès le plus fréquemment rencontré est constituée par des aiguilles, plus ou moins allongées, rassemblées en amas (cf. **figure 1.2** (b)). L'aragonite est souvent formée à température supérieure à 50 °C. La vatérite présente des faciès, dits en « lentilles », en « fleurs » et en « rose de sables » qui est un groupement de lentilles (cf. **figure 1.2** (c)). Il est facile d'observer la transformation de la vatérite en aragonite ou en calcite par le fait que la vatérite est la moins stable des trois formes anhydres.

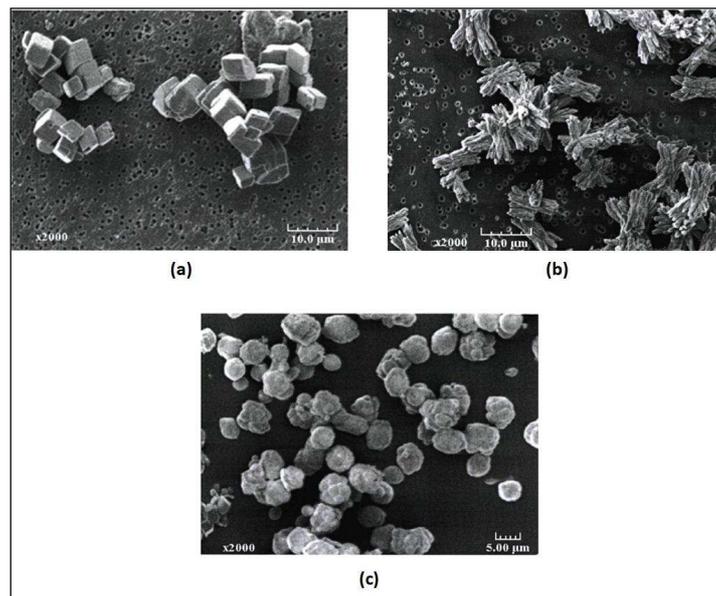


Figure 1-2 : Clichés obtenus au microscope électronique à balayage (MEB) pour les trois formes cristallines du carbonate de calcium : (a) calcite, (b) aragonite et (c) vatérite [23]

Le **tableau 1.2** résume quelques données disponibles dans la littérature sur ces trois polymorphes. La constante de solubilité K_s est définie par le produit des activités des ions Ca²⁺ et CO₃²⁻ à l'équilibre (noté *) :

$$K_s = a_{Ca^{2+}}^* a_{CO_3^{2-}}^* \quad (\text{Eq. 1-1})$$

Les valeurs sont issues des travaux de L. N. Plummer *et al.* [23]. Les corrélations utilisées sont détaillées dans le paragraphe suivant.

Les données de masses volumiques, et de sursaturations correspondant à la condition nécessaire pour l'apparition de germes de carbonate de calcium, ont été obtenues par C. Tarits [24]. La sursaturation est définie par l'expression :

$$\Omega = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_s} \quad (\text{Eq. 1-2})$$

Le domaine de températures pour lequel chaque forme est apparue à plus de 50 % est rapporté dans les travaux de T. Ogino *et al.* [25].

Variété allotropique de CaCO ₃ anhydre	Formes cristallines	Constante de solubilité à 25 °C (mol ² .L ⁻²)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Sursaturation d'apparition spontanée de germes de CaCO ₃	Domaine de prédominance à pression atmosphérique
		[23]	[26]	[24]	[25]
Calcite	rhomboèdres	3,31 10 ⁻⁹	2,71	52	de 10 à 25
Aragonite	aiguilles	4,61 10 ⁻⁹	2,93	37	de 48 à 80 °C
Vatérite	en « lentilles, en « fleurs » ou en « rose de sables »	1,22 10 ⁻⁸	2,67	50	de 25 à 48 °C

Tableau 1.2 : Constantes caractéristiques et domaine de température de prédominance des trois formes allotropiques de carbonate de calcium anhydre

Compte tenu de la gamme de températures opérationnelles relevées dans le circuit de refroidissement industriel (25 à 45 °C) et en s'appuyant sur les données reportées dans le **tableau 1.2**, les cristaux de carbonate de calcium sont susceptibles de se présenter sous deux formes allotropiques : la calcite et la vatérite.

1.3. Influence de la qualité d'eau et des conditions d'exploitation du circuit de refroidissement industriel

1.3.1. Influence de la sursaturation

La force motrice de la formation de dépôts de tartre est le taux de sursaturation (Ω) lequel est défini par le rapport du produit des activités des ions Ca²⁺ et CO₃²⁻ sur le produit de solubilité K_s (Eq. 1-2).

D'un point de vue thermodynamique, lorsque le produit des activités des espèces ioniques Ca²⁺ et CO₃²⁻ est supérieur à K_s, la précipitation du carbonate de calcium est possible.

Le produit de solubilité K_s défini par l'équation (Eq. 1-1) dépend de la température de la solution. L. N. Plummer et E. Busenberg ont proposé différentes relations pour les trois formes cristallines anhydres de carbonate de calcium dans la gamme de températures de 0 à 90 °C [23] :

- $\log(K_s \text{ Calcite}) = -171,9065 - 0,077993 T + 2839,319/T + 71,595 \log(T)$
- $\log(K_s \text{ Aragonite}) = -171,9773 - 0,077992 T + 2903,293/T + 71,595 \log(T)$
- $\log(K_s \text{ Vatérite}) = -172,1295 - 0,077993 T + 3074,688/T + 71,595 \log(T)$

où T représente la température absolue exprimée en K : $T (K) = 273,15 + \theta (^{\circ}C)$

Le produit de solubilité K_s diminue quand la température augmente, conduisant, d'après l'équation (Eq. 1-2), à une augmentation du taux de sursaturation Ω .

Selon la valeur du taux de sursaturation (Ω), le potentiel de précipitation du carbonate de calcium $CaCO_3$ peut être plus ou moins important. La **figure 1-3** illustre cette influence. Pour la calcite, il peut être nécessaire d'avoir un taux de sursaturation supérieur à 40 pour observer une précipitation spontanée [27, 28]. En dessous de cette valeur, le potentiel de précipitation varie en fonction du pH, de la présence des impuretés, de la nature et de l'état de la paroi et on observe une cinétique beaucoup plus lente.

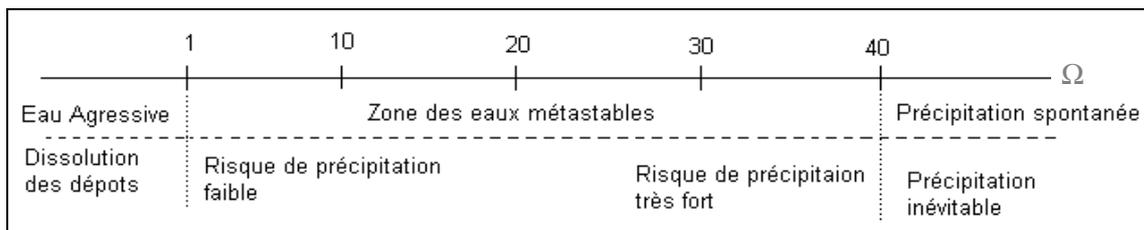


Figure 1-3 : Diagramme de répartition du potentiel de précipitation en fonction du taux de sursaturation [16]

T. Chen *et al.* [29] ont étudié les effets du taux de sursaturation sur le temps d'induction (temps nécessaire à l'apparition des premiers germes lorsque l'état de sursaturation est établi) et la croissance des cristaux dans la solution et à la surface des équipements. Ils ont constaté que le taux de sursaturation a un impact important sur le temps d'induction, la croissance, la morphologie des cristaux et la formation de tartre : en présence de surface d'acier inoxydable immergée dans la solution et à forte sursaturation ($\Omega = 17,8$), les temps d'induction à la surface du matériau et de formation des germes dans la solution sont courts et accompagnés d'une vitesse de croissance de $CaCO_3$ rapide alors qu'à faible taux de sursaturation ($\Omega = 1,1$) le temps d'induction de formation des germes dans la solution est long avec une vitesse de croissance réduite et le temps d'induction sur la surface du matériau reste court avec une réduction de la vitesse de croissance pour les germes nucléés dans la solution.

Les effets du taux de sursaturation sur le temps d'induction ont été confirmés par les travaux de Ben Armor *et al.* [30] au cours desquels plusieurs types de matériau (Polyamide, PVC, chrome, acier inoxydable) sont mis en contact avec les solutions à différentes duretés. Cette étude centrée sur la nucléation hétérogène et sur l'influence de différents paramètres, a montré que le mécanisme de nucléation (hétérogène ou homogène) dépend fortement du taux de sursaturation : la nucléation hétérogène se produit à faible taux de sursaturation.

De plus, le taux de sursaturation influence non seulement la cinétique de la formation des cristaux de $CaCO_3$ mais aussi la morphologie des cristaux. La diminution du taux de sursaturation conduit à une augmentation de la fraction aragonite et dans une certaine mesure à la réduction de la fraction calcite

dans le dépôt formé [31, 32, 33]. Il faut noter qu'en général, en condition d'exploitation du circuit de refroidissement industriel, le potentiel d'entartrage d'une eau d'appoint provenant de la rivière est associé aux concentrations en calcium et en sels anioniques, non par le calcul d'un niveau de sursaturation mais par une estimation des valeurs de dureté et d'alcalinité. L'usage veut qu'on utilise deux types de dureté : la dureté totale (Titre Hydrotimétrique totale : TH) et la dureté calcique (Titre Hydrotimétrique calcique : THCa) :

- Dureté totale $\mathbf{TH} = (\text{Ca}^{2+}) + (\text{Mg}^{2+})$
- Dureté calcique $\mathbf{TH Ca} = (\text{Ca}^{2+})$

L'alcalinité d'une eau représente la concentration d'ions HCO_3^- , CO_3^{2-} et OH^- qu'elle contient. Cette alcalinité est également exprimée en degré français (°f) et est caractérisée par les grandeurs suivantes :

- Titre Alcalimétrique Complet : $\mathbf{TAC} = (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-)$
- Titre Alcalimétrique : $\mathbf{TA} = \frac{1}{2} (\text{CO}_3^{2-}) + (\text{OH}^-)$

Le degré français est le degré hydrotimétrique. Un degré français correspond à la dureté d'une solution contenant 10 mg. L^{-1} de CaCO_3 .

Les valeurs initiales de concentration en Ca^{2+} et en CO_3^{2-} caractérisées respectivement par THCa et TAC correspondent donc à un taux de sursaturation initial Ω_{initial} . L'eau d'appoint entrant dans le circuit de refroidissement, compte tenu du facteur de concentration volumique F_{CV} , aura un taux de sursaturation dans le circuit Ω_{circuit} relié au taux de sursaturation initial Ω_{initial} par la relation (3) :

$$\Omega_{\text{circuit}} = F_{\text{CV}}^2 \Omega_{\text{initial}} \quad (\text{Eq. 1-3})$$

Dans l'exploitation du circuit de refroidissement industriel, les caractéristiques THCa et TAC sont souvent exprimées en degré en français (°f) alors que, dans les calculs du taux de sursaturation Ω_{initial} (Eq. 1-3) les concentrations en Ca^{2+} et en CO_3^{2-} sont exprimées en mol. L^{-1} . Les théories de cristallisation faisant intervenir la valeur de sursaturation, nous avons établi, ci-dessous, les facteurs de conversion du degré français (°f) en mol. L^{-1} permettant les calculs du taux de sursaturation initial de l'eau d'appoint Ω_{initial} .

- CaCO_3 : $1^\circ f_{\text{CaCO}_3} = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$
- Ca^{2+} : $1^\circ f_{\text{Ca}^{2+}} = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$
- OH^- : $1^\circ f_{\text{OH}^-} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$
- CO_3^{2-} : $1^\circ f_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$
- HCO_3^- : $1^\circ f_{\text{HCO}_3^-} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

1.3.2. Influence de la température

La gamme de températures de l'eau du circuit de refroidissement industriel en exploitation varie de 25° à 45 °C. L'eau en sortant du condenseur ayant une température de 35 à 45 °C arrive dans le réfrigérant atmosphérique, elle présente une température d'environ 35 °C. Après refroidissement, l'eau est récupérée dans un bassin « froid » à la température de 25 °C. Ces différentes températures ont d'une part, un effet sur la solubilité du carbonate de calcium (K_s) laquelle conduit à la variation du taux de sursaturation (Ω) et d'autre part, sur le polymorphisme des cristaux de carbonate de calcium formés.

S.J. Dyer *et al.*, [34], ont rapporté que la température augmente le taux de sursaturation du carbonate de calcium CaCO_3 car elle agit sur sa solubilité, entraînant un potentiel d'entartrage plus élevé à haute température, alors qu'elle diminue le taux de sursaturation de sulfate de baryum BaSO_4 rencontré dans le domaine d'extraction pétrolière conduisant à une diminution de la précipitation de BaSO_4 .

Les travaux de M. Ben Amor *et al.* [30] ont rapporté que la cinétique de dépôt sur une surface est ralentie lorsque la température augmente alors que la nucléation homogène (au sein de la solution) est favorisée.

La morphologie des cristaux de carbonate de calcium peut être modifiée en fonction de la température de l'eau dans le circuit de refroidissement car l'augmentation de la température entraîne une diminution de la solubilité de l'aragonite et de la calcite [35]. Il est également rapporté, dans les travaux de N. Andritsos *et al.* [36], que les cristaux de calcite sont les plus stables à 30 °C alors que l'aragonite est observée à plus haute température (35 °C). Ces constats sont confirmés par les travaux de A. J. Karabelas sur l'encrassement des échangeurs de chaleur tubulaires [37].

1.3.3. Influence du pH de l'eau

Dans les conditions opérationnelles du circuit de refroidissement industriel alimenté par l'eau de rivière, le pH relevé se situe entre 8 et 8,5 [38].

La **figure 1-4** fournit le diagramme de répartition des différentes espèces carbonées dans l'eau en fonction du pH [10].

Pour $\text{pH} = \text{pK}_1$, la concentration en dioxyde de carbone en solution, $\text{CO}_{2\text{aq}}$ est égale à celle en ions hydrogénocarbonates, HCO_3^- ; de même, pour $\text{pH} = \text{pK}_2$, les concentrations en ions hydrogénocarbonates, HCO_3^- et en ions carbonates, CO_3^{2-} sont égales. Les points notés 1 et 2 correspondent à ces égalités de concentrations. En dessous de la valeur $\text{pH} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$, l'espèce carbonate est minoritaire.

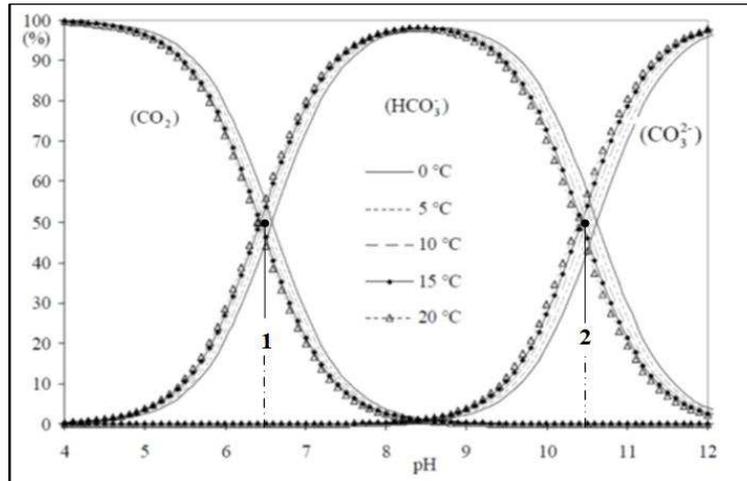


Figure 1-4 : Répartition des différentes espèces carbonatées en fonction du pH [10]

Pour l'eau naturelle de pH situé entre 6 et 8, dans une zone de pH = 6 à pH = 6,5 (point 1), les formes HCO_3^- et $\text{CO}_{2\text{aq}}$ sont présentes avec une prédominance de $\text{CO}_{2\text{aq}}$. A partir de pH > 6,5 à pH = 8, la forme HCO_3^- est devenue majoritaire par rapport à la forme $\text{CO}_{2\text{aq}}$.

Dans les conditions d'exploitation d'un circuit de refroidissement industriel, le pH de l'eau varie de 8 à 8,5. Dans cette gamme de pH, la forme HCO_3^- est l'espèce carbonée majoritaire par rapport aux deux autres formes ($\text{CO}_{2\text{aq}}$ et CO_3^{2-}). Par ailleurs, dans la gamme de températures d'exploitation du circuit de refroidissement (25-45 °C), la température n'a pratiquement pas d'effet sur l'espèce majoritaire identifiée dans la gamme de pH du circuit.

L'espèce HCO_3^- étant majoritaire dans l'eau du circuit de refroidissement industriel, la formation du dépôt de carbonate de calcium devrait suivre la réaction :



Cette formation est accompagnée de la libération des protons H^+ lesquels devraient entraîner la diminution de pH de l'eau dans le circuit. Cependant, l'appoint en eau de rivière dans le circuit pour compenser l'évaporation et la purge permet d'atténuer la diminution de pH due au pouvoir tampon (alcalinité) de l'eau entrante.

C. Y. Tai *et al.* [39] ont réalisé des travaux dans une gamme restrictive de pH (8,5 à 9,5) et ont rapporté que la croissance du dépôt de carbonate de calcium augmente avec l'augmentation du pH dans la gamme étudiée, en maintenant constant le taux de sursaturation.

Il est rapporté par E. Ruiz-Agudo *et al.* [40], qu'à un taux de sursaturation constant ($\Omega = 6,5$) dans une gamme de pH de 7,5 à 10, les vitesses de croissance des cristaux de calcite diminuent avec l'augmentation de pH de la solution sursaturée.

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'effet du pH de la solution sur le polymorphisme et la morphologie des cristaux de carbonate de calcium. C'est le cas des travaux réalisés en 1998 par C. Y. Tai *et al.* [33] sur l'influence du pH de la solution de travail dans la gamme 9,6 à 12. Ces auteurs ont observé, qu'à température ambiante et pour des conditions de pH fixé à une sursaturation constante située entre 2,5 et 5,5, la vaterite pure est obtenue à pH inférieur à 10 et que la calcite pure est obtenue pour un pH autour de 11. En revanche, à haute température (> 58 °C), l'aragonite devient majoritaire même si le pH est inférieur à 11 alors que la calcite demeure toujours majoritaire à pH supérieur à 12. Ces observations sont confirmées par des travaux récents menés en 2016 de C. Ramakrishna *et al.* [41] cherchant à favoriser la formation d'aragonite en travaillant dans une gamme de pH de 10 à 12 pour une température de 25 à 50 °C. Dans ce dernier travail, le pH de la solution est un facteur clé dans la formation d'aragonite : l'aragonite pure est obtenue à pH égal à 10 alors que la calcite est obtenue à un pH supérieur à 12. Cependant, ces différents travaux ont été menés dans la gamme de pH ne correspondant pas à celle rencontrée dans le circuit de refroidissement industriel (8-8,5). Il est difficile de faire une corrélation entre le polymorphisme des cristaux de carbonate de calcium révélé dans ces travaux avec celui attendu dans les conditions d'exploitation du circuit de refroidissement industriel.

1.3.4. Influence des matières en suspension (MES)

La présence de matières en suspension (MES) dans le circuit de refroidissement industriel est apportée par l'eau de rivière d'appoint. Associée aux conditions d'exploitation du circuit de refroidissement (évaporation), la concentration maximale en MES peut atteindre 300 mg. L⁻¹ pendant la période de fortes crues et la vidange de barrage situé en amont du site industriel. La période de fortes pluies (lessivage des berges de rivières) constitue aussi un apport important de MES avec des concentrations avoisinant les 100 mg. L⁻¹ dans le circuit de refroidissement. En temps normal, la concentration en MES dans le circuit de refroidissement reste relativement faible : 10 à 20 mg. L⁻¹.

Les travaux de caractérisation minéralogique menés sur les dépôts solides prélevés à la surface de corps d'échange ont révélé la présence de calcite avec un pourcentage massique de 90,3 % en moyenne, suivie de la silice (SiO₂) à 6,7 % et de l'illite (argile) à 3 % [42, 43, 44].

A notre connaissance, les études de l'effet de la concentration en MES sur la vitesse de formation de dépôt de carbonate de calcium sont peu nombreuses. Les premiers travaux sur l'effet de particules en suspension sur la formation du tartre de CaCO₃ sont ceux de S. H. Lee *et al.* [45] dont les résultats ont été obtenus en utilisant des solides en suspension constitués d'argile issue de la rivière avec une concentration de 25 mg. L⁻¹. Il apparaît que l'addition de ces particules a conduit à une augmentation significative d'encrassement. De même, A.P. Watkinson [46] rapporte que la présence de particules de CaCO₃ dans le milieu engendrerait l'augmentation de la vitesse de formation du dépôt de CaCO₃ sur la surface de corps d'échange, même à des concentrations aussi faibles que 6 mg. L⁻¹, en comparaison avec

l'essai mené avec de l'eau filtrée. En outre, il semble que la vitesse d'entartrage augmente avec l'augmentation de la concentration en particules dans l'eau.

Dans une revue technique sur d'autres aspects d'encrassement, D. Hasson [47], rapporte que le rôle des particules dans la croissance de la couche de tartre est assez complexe et il note que les données disponibles correspondant aux dépôts de CaSO_4 et CaCO_3 suggèrent que la présence de particules en suspension dans le milieu pourrait soit renforcer, soit réduire le processus de formation du dépôt de tartre.

N. Andritsos *et al.* [48] dans leurs travaux ont rapporté que la présence de 40 mg. L^{-1} de fines particules d'aragonite en suspension augmente significativement les vitesses du dépôt de CaCO_3 dans des tubes, en particulier lorsque ces derniers sont parcourus par le fluide à de faibles vitesses d'écoulement. D'autre part, la même concentration de particules de silice ne présentait aucun effet sur les caractéristiques de précipitation.

La synergie entre le dépôt de carbonate de calcium et les matières particulaires de nature différente de la solution contenant des sels précurseurs de dépôt tels que le limon et l'hématite a également été rapportée par Mc Garvey *et al.* [49]. La présence de ces particules ne semble pas affecter la vitesse de formation de tartre de CaCO_3 . Toutefois, la vitesse de dépôt en présence de ces deux types de particules a augmenté de manière significative jusqu'à 715 fois, après une certaine période de latence. Ils ont évoqué, pour expliquer cette augmentation de la vitesse de formation de dépôt, l'hypothèse de l'incorporation de ces particules pendant la croissance de dépôt de calcite conduisant à un mécanisme de fixation de particules qui aurait modifié la barrière d'énergie particule/acier inox.

R.L. Webb *et al.* [50] ont réalisé des expériences sur une longue durée combinant l'encrassement par précipitation et la présence de particules dans des tubes en utilisant de l'eau de la tour de refroidissement. Ils ont rapporté que la présence de particules telles que la silice, les oxydes de cuivre et de fer, phosphate/silicate) a entraîné la formation de dépôts amorphes lesquels peuvent être facilement enlevés par brossage.

Il est bien connu que la présence de particulesensemencées en suspension induit la précipitation dans une solution sursaturée [51, 52]. Lors de l'addition des semences de CaCO_3 à une solution métastable de carbonate de calcium, la précipitation est spontanée, et est accompagnée d'une diminution du pH et de concentration totale en calcium. W. A. House *et al.* [53] rapportent que l'ajout de particules de calcite commerciales dans une solution sursaturée de carbonate de calcium tend à augmenter la vitesse de précipitation lorsque la concentration en particules dans la solution augmente. L'effet est plus prononcé lorsque les particules de calcite ayant une grande surface spécifique sont ajoutées. En revanche, la situation reste peu concluante dans le cas où les cristaux de pyrex ont étéensemencés en faible concentration dans la solution. Par ailleurs, ils rapportent aussi que la vitesse de précipitation augmente également lorsque la concentration en particules de pyrex augmente dans la solution (600-1800 mg. L^{-1}

¹), mais cette augmentation reste néanmoins plus faible comparée à celle observée en présence de particules de calcite.

N. Andritsos *et al.* [54], ont réalisé des travaux sur les effets de particules en suspension sur l'entartrage d'un échangeur à plaque en suivant la variation de la pression différentielle pour caractériser la vitesse de formation de dépôt de carbonate de calcium. Dans leur investigation, ils ont utilisé des particules d'aragonite à différentes concentrations (0 à 100 mg. L⁻¹) dans une solution de taux sursaturation, de température et de vitesse d'écoulement constantes. Ils rapportent que l'augmentation de la concentration en particules d'aragonite dans la solution sursaturée conduit à une augmentation de la pression différentielle laquelle caractérise l'augmentation de la masse de dépôt sur les plaques de l'échangeur. Ils ont également étudié les effets de la nature des particules sur la variation de la pression différentielle en utilisant le dioxyde de titane (TiO₂), la calcite et l'aragonite à la concentration de 35-40 mg.L⁻¹ dans une solution sursaturée de carbonate de calcium à la température de 40 °C. Cependant, il n'est pas évident de distinguer les effets de la nature de particules en suspension sur l'entartrage, en comparant la variation de la pression différentielle obtenue en absence de particules et en présence de particules de calcite et de TiO₂ suivie dans l'échangeur thermique.

1.3.5. Influence de certains composés chimiques présents naturellement dans l'eau d'appoint

1.3.5.1 Influence d'ions minéraux Cu²⁺, Zn²⁺ et Mg²⁺

Outre ces caractéristiques principales, de nombreuses autres substances présentes naturellement dans les eaux de rivière pourraient avoir des effets sur la cinétique de croissance du dépôt de carbonate de calcium et également sur la morphologie des cristaux déposés. A titre d'exemple, il est possible de citer le cuivre (Cu²⁺) ou le zinc (Zn²⁺) dont l'effet inhibiteur est reconnu tant dans la littérature que de par de nombreuses observations sur site industriel, notamment lors du remplacement de condenseur laiton par des condenseurs en acier inoxydable [55, 56, 57]. Une diminution de l'entartrage est constatée à partir de concentrations de l'ordre de la dizaine de µg. L⁻¹ en cuivre dissous ou 5 µg. L⁻¹ en zinc dissous.

Une inhibition quasi-totale est observée pour des concentrations [Cu²⁺] = 500 µg. L⁻¹ ou [Zn²⁺] = 50 µg. Notons toutefois que la concentration en Zn²⁺ présente naturellement dans les eaux de surface est en moyenne de 6 µg. L⁻¹ [58] et que celle du cuivre, est de 3 à 4 µg. L⁻¹ [59]. Compte tenu de ces faibles concentrations en Zn²⁺ et en Cu²⁺ disponibles dans les eaux de rivière (l'eau d'appoint), il est peu probable qu'ils contribuent d'une manière significative à l'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium dans le circuit de refroidissement industriel.

Certains travaux antérieurs ont également mentionné l'influence des ions magnésium Mg^{2+} sur la formation des cristaux de carbonate de calcium. Le magnésium (Mg^{2+}) est adsorbé sur les surfaces de la calcite et incorporé dans le réseau cristallin conduisant à la formation de calcite magnésienne plus soluble que la calcite pure, ce qui entraîne une inhibition de la formation de calcite [60, 61]. En revanche, la présence des ions Mg^{2+} n'affectent pas la nucléation et la croissance de l'aragonite par le fait qu'ils ne sont pas incorporés dans le réseau cristallin d'aragonite [62]. L'effet d'inhibition de Mg^{2+} sur la formation de la calcite est plus important à basse température [63]. Notons que ces travaux ont été menés avec des concentrations en ions Mg^{2+} largement supérieures à celles rencontrées dans les eaux de rivière. Par conséquent, les actions de Mg^{2+} citées sont peu probables dans l'eau d'appoint du circuit de refroidissement industriel (faible concentration en Mg^{2+}).

1.3.5.2. Influence des matières organiques naturelles

Les matières organiques naturelles (MON) sont constituées d'un grand nombre d'espèces carbonées. La matière humique issue de la décomposition de la faune et de la flore en représente la plus grande partie. La matière humique est elle-même composée de plusieurs familles telles que les acides humiques, les acides fulviques et les acides tanniques. Les structures de ces molécules sont complexes et sont encore sujettes à débat. A ce jour, de nombreuses études ont été réalisées pour mieux comprendre les interactions entre la matière organique et l'entartrage, notamment dans le cas du colmatage de membranes de filtration dans les procédés de dessalement de l'eau de mer.

De nombreuses études ont rapporté que les matières organiques naturelles (MON) présentes dans les eaux de surface pourraient inhiber la nucléation et/ou la croissance de carbonate de calcium [64, 65, 66, 67].

Plusieurs études [68, 69, 70, 71] ont été menées pour établir l'influence de la matière humique sur l'entartrage et comprendre le mode d'action de ces composés. A la lumière des résultats de ces différents travaux, il apparaît clairement que la matière humique est un inhibiteur d'entartrage à des concentrations de l'ordre de 0,05 à 10 mg. L^{-1} . Cette propriété inhibitrice de la matière humique concerne aussi bien l'étape de nucléation [70, 72] que l'étape de croissance cristalline par adsorption ou complexation des ions Ca^{2+} . Le **tableau 1.3** ci-après résume quelques résultats de la littérature.

Les propriétés physiques et chimiques de la MON ayant une influence sur l'inhibition de carbonate de calcium comprennent l'hydrophobicité, la fonctionnalité et la taille moléculaire [65].

Une autre propriété importante de MON influençant l'inhibition de la précipitation de la calcite, est la taille moléculaire.

Auteur	Système	Résultats
S. Lee <i>et al.</i> [69]	Petit réacteur avec membrane T = 20 – 25°C Q = 60 – 70 L.m ⁻² .h ⁻¹ Suivi de Ca, conductivité 1 < [AH] < 10 mg. L ⁻¹	Diminution de la croissance cristalline en présence de MO Comparaison de différentes MO : MO hydrophobes plus inhibitrices Effet des MO sur le faciès des cristaux de CaSO ₄
A. Martin – Dominguez [72]	Bécher par méthode LGCE Eau synthétique 0 < [AH] < 10 mg. L ⁻¹ 15 < THCa < 30 °f Suivi du pH, conductivité	Avec acide humique, augmentation du temps de germination et ralentissement de la croissance cristalline. Complexation du calcium négligeable Adsorption confirmée : modèle de Freundlich, mesure XPS Groupements salifiés (ex : COONa) favorise l'inhibition
D. Vogel <i>et al.</i> [70]	Petit réacteur avec membrane 8 < pH < 11 Scanning Electron Microscopy	Prolongation du temps de germination en présence d'acides humiques Modification du faciès des cristaux
Z. Amjad <i>et al.</i> [71]	Bécher, semences Suivi de CaCO ₃ formé Différentes 0,015 < [MO] < 5 mg. L ⁻¹ T = 30°C pH = 8,5	Différents acides humiques testés ¹ : • Inhibiteur AP >> ABHC ≈ AF >> ABTC ≈ AS Cinétique de croissance cristalline divisée par 2 à : • [TA] = 0,3 mg. L ⁻¹ , [FA] = 0,2 mg. L ⁻¹ , [PAC] = 0,0175 mg. L ⁻¹ Modèle de Langmuir cohérent avec les résultats : adsorption des acides humiques sur les sites de croissance cristalline.
P. Zuddas <i>et al.</i> [68]	Bécher, semences Suivi du pH, calcium et carbonate 0 < [AH] < 1000 µg. L ⁻¹ I = 0,7 mol. L ⁻¹ T = 298 K P _{CO2} = 40 Pa 1,3 < Ω < 11 [Ca ²⁺] = 10,5 10 ⁻³ mol. L ⁻¹	La constante cinétique de croissance cristalline diminue d'un log quand [AH] passe de 0 à 1000 µg. L ⁻¹ Complexation négligeable pour [AH] < 100 µg. L ⁻¹ Modification du faciès des cristaux Adsorption sur les sites de croissance

Tableau 1.3 : Bilan des données relatives à l'impact des matières organiques (MO) sur la formation de tartre (CaCO₃, CaSO₄)

1.3.5.3. Influence des phosphates

Les effets des phosphates sur la croissance de carbonate de calcium et les modes d'actions ont été étudiés à de nombreuses reprises lors des 30 dernières années. Au travers de méthodes et de conditions d'essais très diverses, l'effet d'inhibition des ions phosphates (PO₄³⁻) a été mis en évidence [73, 74, 75, 76, 77, 78] de manière systématique. Cependant, seule l'inhibition de la croissance cristalline a été mise en avant car les auteurs ont constamment eu recours à une étape d'ensemencement (introduction d'une quantité connue de germes de carbonate de calcium) pour initier l'entartrage. A noter que les phosphates et autres dérivées phosphatés sont déjà utilisés industriellement pour limiter l'entartrage dans les circuits de distribution [79, 80].

Un effet inhibiteur de tartre réduisant la cinétique de plus de 40 % se manifeste à des concentrations de l'ordre de 1.10⁻⁶ M (95 µg. L⁻¹) en phosphates [73, 74, 78], concentrations caractéristiques des teneurs en phosphates dans les rivières. E. K. Giannimarias [76] a observé une forte inhibition à des concentrations de l'ordre de 1.10⁻⁸ M (1 µg. L⁻¹) et un effet inverse pour des concentrations en phosphates supérieures à 1.10⁻⁷ M (9,5 µg. L⁻¹). Ce dernier résultat semble en contradiction avec les

¹ Acides humiques (AH), acide fulviques (AF), acides tanniques (AT), acide polyacrylique (AP), acide benzène hexacarboxylique (ABHC), acide benzène 1,3,5-tricarboxylique (ABTC), acide salicylique (AS)

autres études qui ont été menées. En réalité, bien que dans la plupart des cas le pouvoir inhibiteur des phosphates soit observé à des concentrations de l'ordre de 1.10^{-6} M en phosphates, les nombreux paramètres (pH, taux de sursaturation Ω , ratio Ca/CO₃, température) entrent en ligne de compte et font qu'à une concentration donnée, les phénomènes observés peuvent varier considérablement. Quelques résultats obtenus dans les différents travaux de l'inhibition de la croissance cristalline par les phosphates sont présentés dans le **tableau 1-4**.

T (°C)	Taux de sursaturation	pH	I (mol. L ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ /Ca	PO ₄ ³⁻ (M)	Taux d'inhibition (%)	Auteurs
25	≈ 25	8,8	/	/	2.10 ⁻⁶	50	M.M. Reddy [73]
25	/	8,50	/	/	8. 10 ⁻⁸	0	E. K. Giannimaras [76]
25	/	8,50	/	/	1. 10 ⁻⁸	60	
25	3,08	/	/	/	3,18.10 ⁻⁶	50	W.A. House [74]
25	3,34	/	/	/	6,11.10 ⁻⁶	40	
25	3,71	/	/	/	6,23.10 ⁻⁶	75	
25	5,6	7,68	0,1	0,0022	3.10 ⁻⁶	15	Y-P Lin [78]
25	5,6	7,95	0,1	0,0086	3.10 ⁻⁶	15	
25	5,6	8,67	0,1	0,2312	3.10 ⁻⁶	60	
25	5,6	9,01	0,1	0,9997	3.10 ⁻⁶	60	

Tableau 1.4 : Paramètres d'étude concernant l'inhibition de l'entartrage par les phosphates (masse molaire de PO₄³⁻ = 94,974 g. mol⁻¹)

Le mode d'action précis des phosphates sur la cinétique d'entartrage est encore incertain. La théorie communément admise pour expliquer le mode d'action des phosphates sur la croissance cristalline est un mécanisme d'inhibition par adsorption des phosphates en surface des cristaux. Ainsi, les sites actifs de croissance cristalline sont bloqués et la croissance ralentie voire inhibée. Ce mécanisme est actuellement privilégié dans la mesure où de nombreux modèles faisant intervenir la surface cristalline sont concordants avec les mesures réalisées.

Un autre mode d'action est parfois évoqué dans la littérature : il s'agit de la complexation de Ca²⁺ libres par les ions PO₄³⁻ ; de cette manière, en formant des paires d'ions ou d'autres dérivés phosphatés, la solubilité du carbonate de calcium serait augmentée. Cependant, cette hypothèse a été infirmée par les travaux de M.M. Reddy [73] et de E.K. Giannimaras *et al.* [76] en raison de constantes de formation défavorables de ces composés d'une part et des concentrations relatives [Ca²⁺] >> [P] qui laissent à penser qu'une fraction négligeable du calcium serait complexé d'autre part.

1.4. Influence de la nature des matériaux de l'installation

Selon la théorie de la nucléation hétérogène, tout matériau mis en contact avec la solution sursaturée de carbonate de calcium, telle que l'eau du circuit de refroidissement, a une influence majeure sur la phase de germination. Or, les matériaux de corps d'échange présents dans les circuits de refroidissement industriels sont de nature différente (garniture en PVC et tubes de condenseur en acier inoxydable) et il est rapporté dans de nombreuses études, en particulier sur l'encrassement des échangeurs de chaleur,

que les matériaux de faible énergie de surface, atténuent la formation de dépôt encrassant [81]. De nombreux travaux ont été menés pour modifier la surface du matériau sans altération de ses autres propriétés telle que la conductibilité thermique pour les échangeurs de chaleur.

1.4.1. Nature des matériaux

L'effet du matériau a été mis en évidence par C. Hort [82] à l'aide de tests d'entartrage accéléré L.C.G.E (Laboratoire de Chimie et Génie de l'Environnement – du nom du laboratoire développeur de la méthode). Cette méthode, qui consiste à dégazer le CO₂ d'une solution sursaturée de carbonate de calcium, a permis de comparer les temps d'induction et les cinétiques d'entartrage du CaCO₃ sur des parois de différents matériaux (PVC, Téflon, Inox, verre, cuivre). Les principaux résultats de ses travaux sont représentés sur la **figure 1.5**.

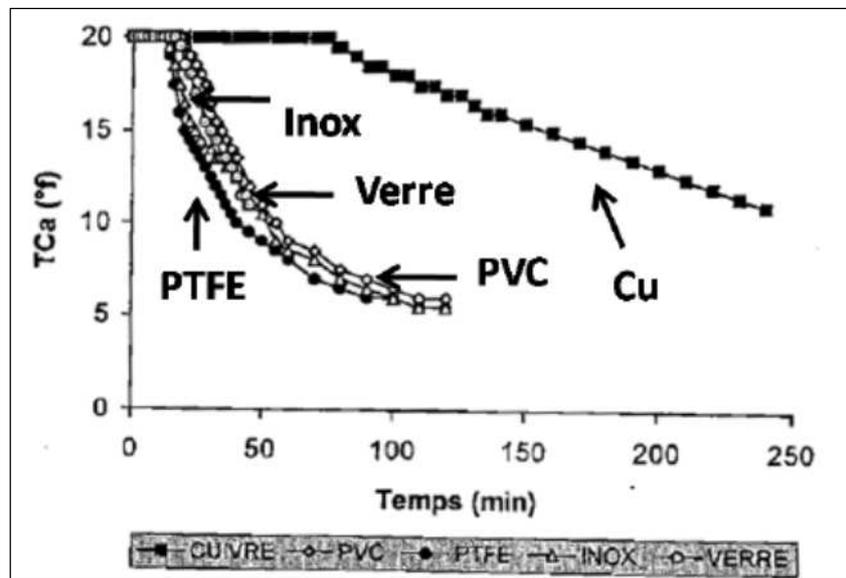


Figure 1-5 : Effet du matériau en contact avec la solution sur les temps de nucléation de CaCO₃. THCa correspond à la dureté calcique de la solution exprimée en degré français ($1\text{ }^{\circ}\text{f} = 0,004\text{ g Ca}^{2+}\cdot\text{L}^{-1} = 10^{-4}\text{ mol Ca}^{2+}\cdot\text{L}^{-1}$) [82]

Il est à noter que la dureté calcique de la solution décroît, après une phase latente caractérisée par un plateau plus ou moins long (temps d'induction), selon les différents matériaux. Sur les 5 matériaux étudiés, quatre matériaux (PTFE, PVC, Inox et verre) présentent un temps de latence relativement proche (11 à 19,3 minutes) alors que seul le cuivre se distingue par un temps de latence plus long (> 72 minutes). Quant à la cinétique de croissance des cristaux correspondant à chacun des matériaux, elle est reportée dans le **tableau 1-5**.

Matériau	t_{latence} (min)	k_R ($^{\circ}\text{f}\cdot\text{min}^{-1}$)	k_D (min^{-1})
Cuivre	72,3	0,43	5,07
PVC	19,3	2,33	19,0
Verre	15,3	2,30	24,3
PTFE	12,3	3,67	23,7
Inox	11	4,77	26

Tableau 1.5 : Comparaison des temps de latence et des cinétiques de croissance des cristaux pour les différents matériaux par la méthode LCGE (THCa = 20 °f) [82]

Il est à noter, dans le **tableau 1-5**, que k_R représente la constante de cinétique de croissance cristalline en présence de semences de calcite, selon le modèle de MM. Reddy et al. [83]. Dans ce modèle, les auteurs ont considéré que la précipitation en présence de semences de calcite suit une cinétique du 2^{ème} ordre par rapport à la concentration en Ca^{2+} . La constante k_R représente le produit de la constante de vitesse de la cinétique du 2^{ème} ordre (k) et la masse de semences de calcite utilisée (m) : $k_R = k \cdot m$. Elle est exprimée en $mol^{-1}.L.min^{-1}$. Dans les travaux de C. Hort, la constante k_R est directement exprimée en $^{\circ}f^{-1}.min^{-1}$ sachant que $1^{\circ}f$ est équivalent à $10^{-4} mol.L^{-1}$. La vitesse de formation de dépôt de $CaCO_3$ consiste à suivre l'évolution de la concentration en Ca^{2+} dans la solution. k_D reporté dans ce tableau représente la constante obtenue en considérant que la cinétique de croissance cristalline est contrôlé par le modèle de diffusion.

1.4.2. Mouillabilité et rugosité des matériaux

La mouillabilité est l'une des propriétés les plus importantes associées à une surface solide et est régie par la composition chimique de la surface et sa rugosité. Cette propriété est généralement obtenue par la mesure d'angle de contact.

La mouillabilité d'une surface donne une indication de son énergie de surface [84], et il est bien connu que sa rugosité joue un rôle important, comme expliqué par R. N. Wenzel [85]. Un grand angle de contact est généralement associé à une faible énergie de surface qui se traduit par des faibles forces d'adhérence permettant au dépôt du tartre d'être plus facilement cisailé par un écoulement de fluide.

C. Hort [82] a modifié l'énergie de surface d'un acier inox et du cuivre par traitement au plasma afin de réduire la tension de surface eau/paroi (pour l'inox de $1000 mJ.m^{-2}$ à $22,7 mJ.m^{-2}$), autrement dit augmenter la mouillabilité² du matériau et a permis :

- une augmentation significative du temps d'induction,
- un ralentissement de la cinétique de croissance cristalline,
- un changement de modèle cinétique de croissance.

Il semble que la variété allotropique du tartre a également été affectée par ce type de traitement en favorisant la formation de calcite.

La mouillabilité des matériaux apparaît donc comme un paramètre influant sur l'entartrage. Un matériau de faible mouillabilité aura tendance à s'entartrer plus facilement en raison de son énergie de surface (appelée également tension de surface) requise pour que l'interface eau/paroi subsiste. Le dépôt de tartre aux parois réduira l'interface eau/paroi et donc abaissera cette énergie de surface [82].

² La mouillabilité est caractérisée par une capacité d'une goutte d'eau à s'étaler sur une surface plane. Celle-ci peut être calculée en observant une goutte posée sur une surface et plus précisément la courbure de cette goutte (angle de contact) avec cette surface.

Q. Yang *et al.* [86] ont réalisé des essais de l'encrassement de CaCO_3 sur les surfaces modifiées de matériau : cuivre et SAM (self assembled monolayers). Ils ont constaté, sur la surface des SAMs, à une température de surface initiale de $78,8\text{ }^\circ\text{C}$, qu'une période d'induction d'environ 1 h apparaît, alors qu'il n'y a pas eu de période d'induction sur la surface de cuivre dans les mêmes conditions expérimentales. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu sur le cuivre et les surfaces ELP (surfaces par électrodéposition) à faible énergie [87]. Sur la surface à faible énergie, la vitesse de nucléation est plus faible et l'effet de détachement résultant de la force de cisaillement existe pendant la période d'induction, ce qui entraînera une vitesse de croissance de l'encrassement plus faible et donc un temps d'induction plus long.

Certains auteurs ont étudié l'impact de la rugosité sur la mouillabilité du matériau. Il est généralement reconnu que la rugosité va exacerber le comportement hydrophile ou hydrophobe d'une surface [88]. Autrement dit, pour un angle de contact $\theta < 90^\circ$ (surface hydrophile), quand la rugosité augmente, θ diminue (la mouillabilité augmente). Au contraire, si $\theta > 90^\circ$, θ augmente avec la rugosité. Ce comportement a été confirmé par S. Veeramasueni *et al.* [89] dans le cas de surfaces hydrophobes.

La rugosité est un facteur reconnu comme favorisant l'entartrage, en réduisant le temps de nucléation et en augmentant la cinétique de croissance cristalline. Cet impact de la rugosité sur la cinétique d'entartrage a notamment été mis en évidence par A. Fathi *et al.* [90] par modification de la rugosité d'un tuyau en PVC.

D.J. Gunn [91] et S. Keysar *et al.* [92] ont montré l'influence de la rugosité sur l'entartrage des aciers. Dans les tubes de condenseur, le premier a observé une germination plus rapide et une cinétique de croissance cristalline accrue lorsque la rugosité augmente. Cela serait lié à la présence de bulles d'air piégées qui servent de sites de croissance préférentiels. Dans une approche différente, D.J. Hasson *et al.* ont observé une multiplication par 30 des forces de cisaillement nécessaire au décrochage du tartre sur des coupons de différentes rugosités (Rugosité moyenne Ra comprise entre $0,1$ et $21\mu\text{m}$). Le tartre devenant beaucoup plus difficile à décrocher sur les surfaces rugueuses, la cinétique d'entartrage devrait augmenter. La rugosité serait également responsable d'une densification du dépôt de tartre. Ils expliquent que l'augmentation de la surface de contact d'un facteur 2 ne suffit pas à justifier le changement de forces de cisaillement.

A. Herz *et al.* [93] ont étudié l'influence de la rugosité de la surface d'un acier inoxydable sur l'encrassement des échangeurs de chaleur. Les résultats de leurs travaux montrent que le coefficient de transfert thermique de surfaces très rugueuses ($1,55\ \mu\text{m}$) diminue plus rapidement que celui d'une surface de rugosité $0,54\ \mu\text{m}$. Ils ont expliqué cette observation par :

- l'augmentation de la vitesse de nucléation primaire hétérogène sur les surfaces;

- la réduction de la contrainte locale de cisaillement dans les vallées et la réduction du taux d'élimination (ou réentraînement du dépôt) des cristaux de la surface où les éléments de rugosité sont saillis au-delà de la sous-couche visqueuse.

1.5. Influence du régime hydrodynamique

L'écoulement de l'eau est un paramètre à prendre en compte lors de l'évaluation du potentiel d'entartrage d'un circuit de refroidissement industriel. Les deux paramètres d'écoulement les plus représentatifs sont d'une part le nombre de Reynolds et d'autre part la vitesse d'écoulement. Ces deux paramètres sont bien évidemment liés puisque plus la vitesse d'écoulement est rapide, plus le nombre de Reynolds est grand.

Dans les tubes de condenseur, l'écoulement de l'eau de refroidissement est très turbulent caractérisé par un nombre de Reynolds allant de 10000 à 20000 alors que sur la surface de garnissage en PVC l'écoulement est laminaire avec un nombre de Reynolds inférieur à 1000.

La vitesse d'écoulement de l'eau de refroidissement peut intervenir sur l'entartrage selon 3 modes d'action :

- 1) plus la vitesse est grande, plus les quantités d'ions susceptibles de précipiter seraient importantes (promoteur de l'entartrage) ;
- 2) plus la vitesse est grande, plus les forces de cisaillement sont importantes, ce qui augmenterait le décrochage des germes et du dépôt ;
- 3) plus la vitesse est grande, plus la température de peau est basse, ce qui réduirait le taux de sursaturation Ω à proximité de la paroi.

L'encrassement cristallin résultant de la formation des cristaux de carbonate de calcium dans les systèmes à convection forcée peut être contrôlé par le mécanisme de diffusion à la surface des cristaux ou bien par l'intégration du dépôt sur cette surface ou bien par les deux en fonction de l'évolution du système [94]. Le transfert de masse des ions jusqu'à la surface de dépôt est un préalable à l'encrassement cristallin. Le transfert de masse peut contrôler le processus d'encrassement, en particulier lorsque l'encrassement cristallin a lieu sur une surface d'échangeur de chaleur et qu'une couche limite laminaire se crée. Dans les régions plus éloignées de la surface de l'échangeur, le transfert de masse augmente en raison de la turbulence et l'étape contrôlant la vitesse peut être l'intégration à la surface des cristaux [95].

D.J. Hasson *et al.* [92] ont réalisé des essais dans l'eau du robinet non filtrée sursaturée et ont constaté que le dépôt de CaCO_3 dans des conditions de flux thermique constant et en régime turbulent est contrôlé

par le mécanisme de diffusion. La vitesse d'encrassement augmente avec l'augmentation du nombre de Reynolds à température de surface de l'échangeur de chaleur constante. En revanche, W. Augustin *et al.* [96] ont rapporté que l'encrassement cristallin de CaCO_3 dans une conduite annulaire est contrôlé par le mécanisme d'intégration à la surface. A. Helalizadeh *et al.* [97] ont montré que, dans la conduite annulaire avec des faibles vitesses d'écoulement de la solution, le mécanisme d'encrassement cristallin est contrôlé par la diffusion alors que le processus est contrôlé par le mécanisme d'intégration à la surface avec l'augmentation de la vitesse d'écoulement. F. Fahimia *et al.* [98] ont suggéré que le processus d'encrassement cristallin pourrait être contrôlé soit par le transfert de masse à faibles vitesses d'écoulement, soit par l'intégration à la surface avec des vitesses croissantes. Cette conclusion a également été proposée par S.H. Najibi *et al.* [99] pour l'encrassement cristallin de carbonate de calcium dans des conditions de transfert de chaleur.

1.6. Mécanismes de cristallisation du carbonate de calcium

La précipitation du carbonate de calcium comporte deux phases successives : la nucléation (ou la germination) et la croissance des cristaux de carbonate de calcium.

Dans ce paragraphe, nous nous concentrerons sur les deux mécanismes principaux : la nucléation primaire homogène (nucléation dans le volume de la solution) et la nucléation primaire hétérogène (nucléation sur des surfaces comme les parois, ou des matières en suspension). Ces deux mécanismes sont illustrés et schématisés sur la **figure 1-6**.

La phase de nucléation constitue la première étape de la précipitation du carbonate de calcium au sein d'une eau initialement exempte de phase solide de carbonate de calcium.

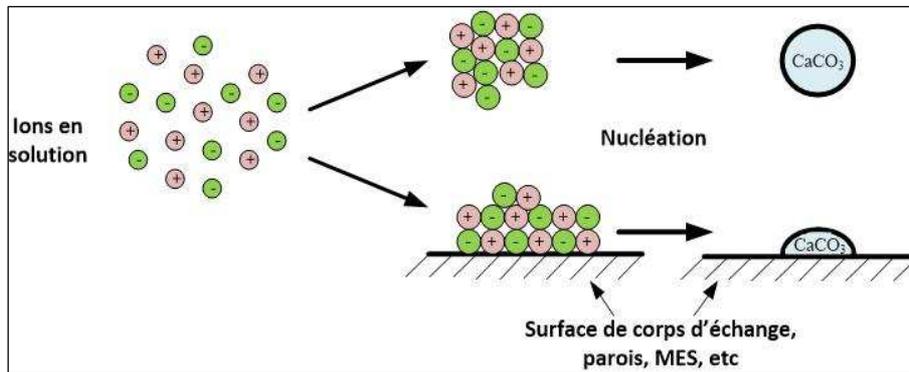


Figure 1-6 : Schéma de la nucléation primaire homogène (haut) et hétérogène (bas)

Cette formation de la phase solide peut se produire spontanément au sein d'une phase liquide exempte de tout composé solide (poussières, semences, matières en suspension). Dans cette situation d'absence de cette phase solide, la nucléation est dite « nucléation homogène ». Lorsque ces composés solides sont présents naturellement ou introduits intentionnellement dans la phase liquide ou à l'interface séparant la phase liquide et l'atmosphère, la nucléation dans ces conditions est dite « nucléation hétérogène ».

La précipitation de carbonate de calcium n'est thermodynamiquement possible que lorsque la solution est sursaturée, c'est-à-dire que le taux de saturation Ω est supérieur à 1. En milieu sursaturé, chaque germe doit avoir un rayon supérieur à un rayon critique pour que les ions ne se redissocient pas spontanément. L'existence de ce rayon critique est liée à la barrière énergétique à franchir (analogue à une énergie d'activation pour une réaction chimique) que l'on peut exprimer à l'aide de la variation d'enthalpie libre ΔG de la formation du germe à partir de la solution.

1.6.1. Nucléation primaire homogène et hétérogène

1.6.1.1. Nucléation primaire homogène

La nucléation homogène se produisant en l'absence de phase solide (particules étrangères, cristaux déjà formés dans la solution), la barrière énergétique ΔG_{hom}^* à franchir ainsi que le rayon critique du germe r_{hom}^* sont donnés par les relations de la théorie classique de nucléation [100] :

$$\Delta G_{hom}^* = \Phi_v \frac{V_m^2 \gamma_{g,l}^3}{(kT \ln \Omega)^2} \quad ; \quad r_{hom}^* = \frac{2V_m \gamma_{g,l}}{kT \ln \Omega} \quad (\text{Eq. 1-4})$$

ΔG_{hom}^* représente l'enthalpie libre d'activation critique exprimée en Joule (J), r_{hom}^* est le rayon critique exprimé en mètre (m), T est la température absolue exprimée en Kelvin (K), V_m correspond au volume d'un germe cristallin exprimé en m^3 , $\gamma_{g,l}$ représente la tension interfaciale ou l'énergie de surface entre le germe et le liquide exprimée en $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, Ω est le taux de sursaturation sans unité, k la constante

de Boltzmann exprimée en $J.K^{-1}$, Φ_v représente le facteur de forme du germe ($16\pi/3$ pour une sphère, 32 pour un cube).

Le nombre de cristaux N formés au cours de la nucléation homogène peut être déterminé par la relation suivante [101] :

$$\log N = D - \frac{p_N}{(\log \Omega)^2} \quad (\text{Eq. 1-5})$$

Où D représente une constante, p_N correspond à la pente de la droite représentative de $\log N = f[(\log \Omega)^2]$.

1.6.1.2. Nucléation primaire hétérogène

En nucléation hétérogène, le germe ne se forme pas de façon sphérique en solution mais sur un substrat. Le germe va adhérer à la surface en question selon un angle α comme représenté sur la **figure 1-7**. La présence d'une surface (matière en suspension, parois) modifie les forces interfaciales et le germe n'est plus une sphère mais une calotte sphérique, mais supposée plane localement, dont la surface et la tension interfaciale vont dépendre de l'angle de contact.

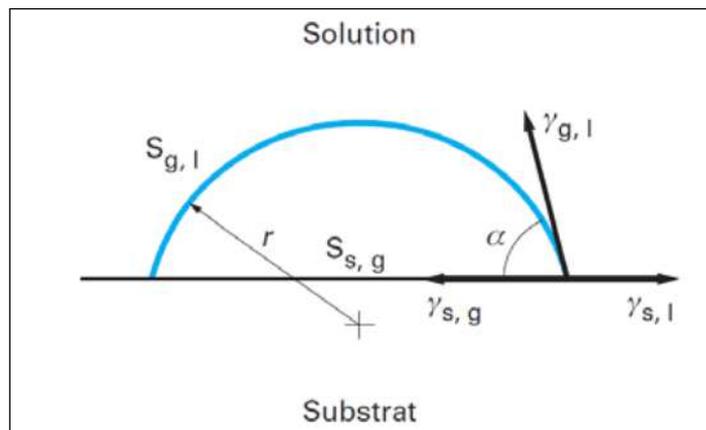


Figure 1-7 : Aires et énergies libres interfaciales mises en jeu dans le cas de la germination hétérogène d'un germe réalisant un angle de contact avec le substrat [17]

On peut montrer que dans ce cas, la barrière énergétique est modifiée et est égale à celle de la germination homogène multipliée par un facteur de forme [100] :

$$\Delta G_{\text{hétéro}}^* = F(\alpha) \Delta G_{\text{homo}}^* \quad ; \quad F(\alpha) = \frac{(1 - \cos \alpha)^2 (2 + \cos \alpha)}{4} \quad (\text{Eq. 1-6})$$

$F(\alpha)$ variant entre 0 (pour un angle α de 0° , c'est-à-dire un mouillage total) et 1 (angle de 180° , pas d'affinité entre germe et substrat). Il est à souligner que plus les angles de contact sont faibles, plus les énergies de surface sont faibles et plus les taux de nucléation sont importants. Par ailleurs, une surface complètement mouillée par la solution sursaturée favorise la nucléation.

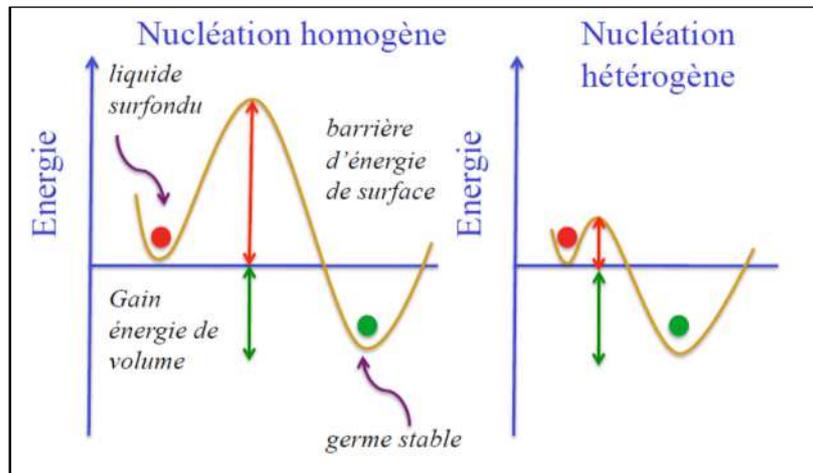


Figure 1-8 : Illustration de la barrière énergétique de la nucléation homogène et hétérogène

Selon C. Gabrielli *et al.* [27], pour le carbonate de calcium, une nucléation homogène se produit lorsque la sursaturation locale est d'environ 40 alors qu'une sursaturation beaucoup plus faible est suffisante pour provoquer une nucléation hétérogène. En termes d'énergie, comme le montre la **figure 1-8**, la barrière énergétique de nucléation hétérogène est toujours inférieure à celle de nucléation homogène pour former un noyau stable. Cette différence est due à la présence de surface ou de particules étrangères dans la solution sursaturée, qui induisent la nucléation.

Ce dernier point illustre l'importance de la cristallisation sur une surface nécessitant moins d'énergie pour former un précipité. La présence de nombreuses surfaces (tubes de condenseur, garniture en PVC, ouvrage en béton) dans les circuits de refroidissement industriels constitue des sites potentiels de nucléation hétérogène facilitant énergétiquement la formation d'un précipité.

1.6.2. Cinétique de nucléation et de croissance

1.6.2.1. Cinétique de nucléation

La vitesse de la nucléation, N , correspondant au nombre de noyaux formés par unité de temps et par unité de volume peut être décrite par l'équation (Eq. 1-7) :

$$N = A \text{Exp} \left(- \frac{\Delta G}{kT} \right) \quad (\text{Eq. 1-7})$$

où A est une constante de proportionnalité, ΔG représente l'excès d'enthalpie libre de la particule, k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = \frac{R_g}{N_A}$ avec R_g la constante universelle des gaz parfaits $8,314 \text{ J.mol}^{-1}$ et N_A le nombre d'Avogadro $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, soit $k_B = 1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T est la température absolue.

J.W. Mullin, en 1961, a décrit la relation entre l'excès d'enthalpie libre ΔG du cristal et le taux de sursaturation du système [102].

$$\Delta G = \frac{16\pi\gamma_{g,l}^3 V_m^2}{3(k_B^3 T \ln \Omega)^2} \quad (\text{Eq. 1-8})$$

En combinant les équations (Eq. 1-7) et (Eq. 1-8), la vitesse de la nucléation N peut s'écrire sous la forme suivante :

$$N = A \text{Exp} \left(- \frac{16\pi\gamma_{g,l}^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3 (\ln \Omega)^2} \right) \quad (\text{Eq. 1-9})$$

Où $\gamma_{g,l}$ est l'énergie de surface exprimée en J.m^{-2} , V_m représente le volume du germe exprimé en m^3 et Ω est le taux de sursaturation.

L'équation (Eq. 1-9) montre que la vitesse de nucléation dépend principalement de 3 facteurs : la tension interfaciale $\gamma_{g,l}$, la température T , le taux de sursaturation Ω .

Le temps d'induction est défini comme le temps nécessaire entre la création de l'état de sursaturation et l'apparition de cristaux. Il est à noter que le temps d'induction se déduit directement de la cinétique de nucléation puisqu'il est inversement proportionnel à celle-ci [103].

$$t_{ind} = \frac{1}{A} \text{Exp} \left(\frac{\Delta G}{k_B T} \right) \quad (\text{Eq. 1-10})$$

Ce temps d'induction est donc l'observation expérimentale de la barrière énergétique à franchir pour provoquer une nucléation et s'exprime comme l'inverse de la cinétique de nucléation [104] selon la relation suivante :

$$\log t_{ind} = \frac{16\pi\gamma_{g,l}^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3 (\log \Omega)^2} - B \quad (\text{Eq. 1-11})$$

Où t_{ind} représente le temps d'induction exprimé en s, B une constante correspondant au $\log k_{homo}$ et Ω est le taux de sursaturation.

L'équation (Eq. 1-10) est notamment utilisée pour déterminer expérimentalement l'énergie de surface (tension interfaciale), en mesurant le temps d'induction principalement par la mise en œuvre de 2 méthodes :

- à température T constante, on mesure le temps d'induction pour plusieurs sursaturations, puis on trace $\log t_{ind} = f \left[\frac{1}{(\log \Omega)^2} \right]$ et la pente de la droite expérimentale p est reliée à la tension interfaciale par la relation suivante :

$$p = \frac{16\pi\gamma_{g,l}^3 V_m^2}{3k_B^3 T^3} \quad (\text{Eq. 1-12})$$

- à un taux de sursaturation Ω maintenu constant, on mesure le temps d'induction pour plusieurs températures $\log t_{ind} = f \left[\frac{1}{T^3} \right]$ et la pente de la droite expérimentale p est reliée à la tension interfaciale par la relation suivante :

$$p = \frac{16\pi\gamma_{g,l}^3 V^2}{3k_B^3 (\log \Omega)^2} \quad (\text{Eq. 1-13})$$

1.6.2.2. Cinétique de croissance

Une fois des germes créés par l'étape de nucléation, les cristaux vont pouvoir grossir à partir des espèces ioniques dissoutes dans l'eau. Trois processus successifs conduisent à l'incrustation des carbonates et ions calcium dans le cristal :

- diffusion des réactifs du cœur du liquide vers l'interface cristalline ;
- adsorption des réactifs en surface ;
- réaction chimique pour former le carbonate de calcium.

Ces trois étapes sont représentées par la **figure 1-9**. Le processus d'adsorption étant très rapide par rapport à la réaction et à la diffusion, cette étape n'est jamais limitante et le processus se ramène à la modélisation du transfert de matière autour de cristal selon la théorie de la double couche : une couche de diffusion et une couche où se produit la réaction. R. Segev *et al.* [105] proposent un modèle prenant en compte ces deux phénomènes.

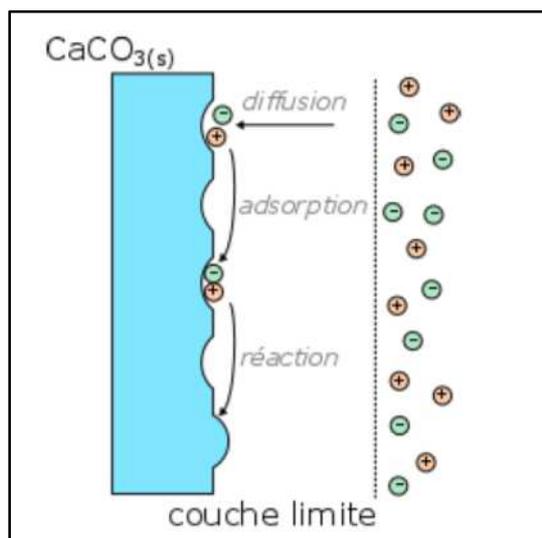


Figure 1-9 : Schéma de la croissance cristalline avec diffusion, adsorption et réaction des ions en solution

Toutefois, la réaction de formation du tartre étant lente, on peut montrer que dans le condenseur et le réfrigérant atmosphérique, la formation du tartre est limitée par la réaction chimique et non pas par la diffusion. Ce point peut se démontrer en calculant le nombre adimensionnel de Damköhler, qui est le rapport des temps caractéristiques de la diffusion τ_D et de la réaction τ_R . Les deux temps caractéristiques peuvent s'estimer par les relations [103] :

$$\tau_D = \frac{D_{L Ca^{2+}}}{k_{L Ca^{2+}}^2} \quad \text{et} \quad \tau_R = \frac{[Ca^{2+}]}{R \frac{S}{V}}$$

Le nombre de Damköhler s'écrit :
$$Da = \frac{\tau_D}{\tau_R} = \frac{R}{[Ca^{2+}]} \frac{S}{V} \frac{D_{LCa^{2+}}}{k_{LCa^{2+}}^2} \quad (\text{Eq. 1-14})$$

Où R représente la vitesse surfacique de réaction exprimée en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $[Ca^{2+}]$ est la concentration en ions calcium que l'on considérera comme le réactif limitant exprimée en mol.m^{-3} , $\frac{S}{V}$ représente le rapport surface sur volume exprimé en m^2/m^3 , $D_{LCa^{2+}}$ est le coefficient de diffusion des ions calcium dans l'eau exprimé en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ et $k_{LCa^{2+}}$ représente le coefficient de transfert de matière des ions calcium dans la couche diffusionnelle exprimé en m.s^{-1} .

Dans les gammes d'exploitation d'un circuit de refroidissement industriel ($R = 10^{-8}$ à $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $[Ca^{2+}] = 1$ à 5 mol.m^{-3} , $\frac{S}{V} = 250 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour le condenseur et $120 \text{ m}^2/\text{m}^3$ pour le garnissage dans le réfrigérant atmosphérique, $D_{LCa^{2+}} = 0,793 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, $k_{LCa^{2+}}$ de l'ordre de 10^{-4} m.s^{-1}) [103], ce rapport Da est très nettement inférieur à 1 donc le temps caractéristique de la diffusion est bien inférieur à celui de la réaction. Le processus de croissance peut alors se simplifier en ne considérant que la loi de croissance chimique.

Une approche plus générale proposée par J. W Morse [106] pour étudier la cinétique de la précipitation de la calcite, consiste à exprimer la vitesse de précipitation (R) par une expression plus empirique donnée dans l'équation (Eq. 1-15), avec le taux de sursaturation Ω comme seule variable. La constante de vitesse empirique (k) exprimée en $\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ et l'ordre apparent de la réaction (n) peuvent alors être obtenus à partir de la représentation de $\log R = f[\log(\Omega - 1)]$.

$$R = k(\Omega - 1)^n \quad (\text{Eq. 1-15})$$

Où R est la vitesse de précipitation rapportée à la surface exprimée en $\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

Par ailleurs, M. G. Lioliou *et al.*, [107] ont réalisé des précipitations de carbonate de calcium, en présence de semences de calcite et de quartz dans des solutions à faible taux de sursaturation. La présence de semences de calcite entraîne la désursaturation immédiate des solutions, sans temps d'induction. Dans leurs expériences de croissance des cristaux de carbonate de calcium en présence de semences en calcite, ils proposent de relier la vitesse de la croissance aux taux de sursaturation relative σ en réalisant la représentation de $\log R = f[\log(\sigma)]$ à partir de l'équation (Eq. 1-16) suivante :

$$R = k\sigma^n \quad \text{ou} \quad R = k\left(\Omega^{\frac{1}{2}} - 1\right)^n \quad (\text{Eq. 1-16})$$

Le taux de sursaturation relative σ utilisée dans les travaux de M. G. Lioliou *et al.*, est relié au taux de sursaturation conventionnel par la relation $\sigma = \left[\frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_s}\right]^{\frac{1}{2}} - 1$ où le terme entre crochet représente

³ <http://www.aqion.de/site/194>

le taux de sursaturation conventionnel Ω à la puissance $\frac{1}{2}$. Il est à souligner que l'ordre apparent n n'est pas un ordre au sens de la cinétique chimique. Il caractérise, selon sa valeur, l'étape déterminante du mécanisme de croissance cristalline. Dans l'ensemble de nos travaux, le taux de sursaturation conventionnel Ω défini plus haut par la relation (Eq. 1-2) sera utilisé.

1.7. Influence d'additifs sur l'entartrage

Afin de prévenir efficacement à la fois la formation de dépôt de tartre constitué de carbonate de calcium et l'encrassement résultant du dépôt de MES, des additifs sont souvent ajoutés en complément d'un traitement de l'eau à l'acide fort. En effet, le traitement par injection d'acide fort dans l'eau d'appoint est efficace vis-à-vis de la formation de dépôt de carbonate de calcium sur les surfaces des corps d'échange, en revanche il ne semble pas avoir une action efficace sur la dispersion de MES initiatrices aussi, de la formation de dépôts encrassant. Il est proposé, dans ce paragraphe, de faire un point sur les modes d'action des additifs utilisés pour prévenir l'entartrage et l'encrassement.

En général, les inhibiteurs n'éliminent pas les constituants de tartre, mais ils retardent la nucléation ou la croissance des cristaux de sels minéraux [108]. Ces inhibiteurs contrôlent la formation de tartre principalement à travers deux mécanismes d'inhibition : ils peuvent empêcher la précipitation des précurseurs de dépôt de carbonate de calcium tels que les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans la solution par l'action de complexation [109] ; l'autre mécanisme est que les inhibiteurs de tartre peuvent interagir avec les noyaux minéraux pour maintenir dispersées les particules cristallines dans la solution, les rendant moins sujettes à la sédimentation ou à l'adhérence sur les surfaces des équipements [109, 110].

1.7.1. Modes d'action des inhibiteurs polymériques

Parmi les additifs ajoutés pour limiter l'entartrage, les additifs polymériques sont souvent utilisés. Dans la suite, certaines données et images sont extraites d'un rapport d'études internes à EDF [103] :

1.7.1.1 Inhibition par effet seuil

Les polymères s'adsorbent sur les germes moléculaires n'ayant pas atteint la taille critique (taille nécessaire à la germination) et perturbent l'agrégation des ions, pouvant conduire à une redispersion des germes. Le temps d'induction (ou d'apparition des cristaux) est alors nettement rallongé (**figure 1-10**).

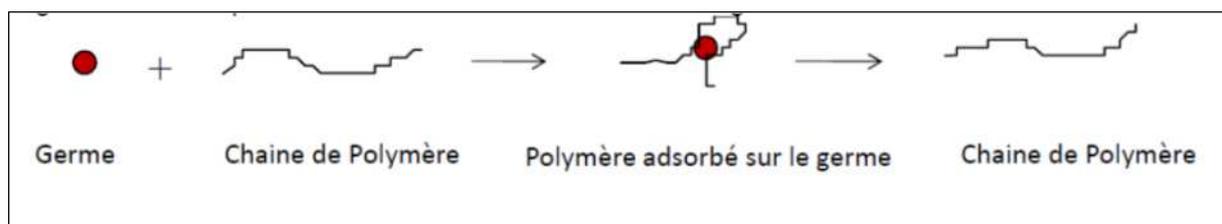


Figure 1-10 : Schéma de principe d'adsorption de molécules d'additif polymérique sur un germe

Les travaux de K.G. Cooper et al. [111] ont rapporté le principe de l'effet seuil, mis en évidence depuis 1930. Il a été constaté qu'une grande quantité de matière insoluble pouvait être retenue en solution, sans se déposer, avec seulement une petite quantité d'inhibiteurs (quelques mg. L⁻¹). L'effet seuil fait référence à cette capacité de ce type de produits chimiques, ajoutés en quantité sous-stœchiométrique, d'empêcher ou retarder la formation de tartre [112].

Dans le cas des circuits de refroidissement industriels ce type d'inhibiteur intervient pendant la croissance des cristaux, en allongeant le temps d'induction du système, avec des concentrations notablement faibles, généralement comprises entre 1 à 10 mg. L⁻¹. En effet, ce type d'inhibition à effet seuil est possible pour des concentrations d'inhibiteur 1000 fois moins importantes que celles retenues pour les réactions stœchiométriques. Cet effet seuil permet de réduire substantiellement le coût du traitement des circuits de refroidissement industriels [113].

1.7.1.2 Influence sur la morphologie des cristaux

Les polymères déstabilisent la structure cristalline des germes ayant atteint leur taille critique et empêchent leur croissance, voire brisent les germes en germes de taille inférieure à la taille critique (figure 1-11).

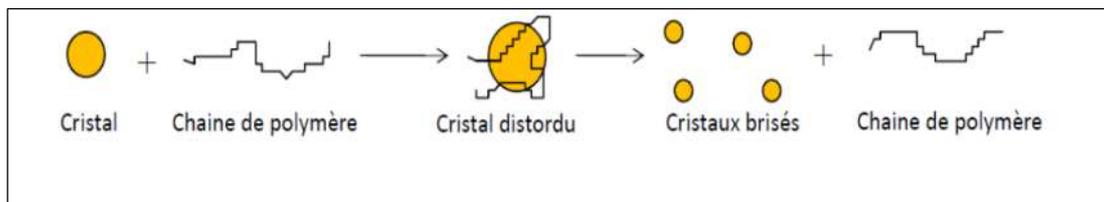


Figure 1-11 : Schéma de principe de l'inhibition de la croissance par effet de distorsion des cristaux

Lorsque les minéraux précipitent dans une solution contenant un inhibiteur de tartre, les cristaux subissent souvent une modification de morphologie. Les cristaux déformés sont moins adhérents à la surface de matériaux et ont une tendance moindre à s'agglomérer [112] [114].

W.J. Benton *et al.* [115] ont démontré que de façon générale, les additifs organiques peuvent générer de grandes modifications de la structure des cristaux. Les composés phosphonates ont été étudiés sur la formation de BaSO₄ et les cristaux formés semblaient être sphéroïdes et 15 à 20 fois plus petits que les cristaux obtenus sans additif [115]. Les résultats de W.J. Benton *et al.* sont en bon accord avec ceux obtenus par Van der Leeden *et al.* [116] qui ont justifié les variations de la morphologie de BaSO₄ avec l'ajout d'un copolymère (PMA-PVS)⁴. Davis *et al.* [114] ont montré qu'il y a des modifications drastiques de la morphologie des cristaux de CaCO₃ lorsqu'un inhibiteur à base de phosphate organique est utilisé.

⁴ PMA-PVS : Copolymère maléique-vinylsulfonique

Les polymères agissent sur la morphologie des cristaux et peuvent conduire à la distorsion des cristaux, notamment les polymères à fonctions carboxyliques, car ils interagissent avec Ca^{2+} stabilisant la suspension et empêchant ainsi la formation des cristaux de carbonate de calcium.

1.7.1.3 Effet de dispersion des cristaux

Les polymères adsorbés sur les germes ou les MES empêchent l'agglomération des ions et des particules, donc limitent la croissance cristalline, par répulsion électrostatique des groupements acrylates ou encombrement stérique (**figure 1-12**).

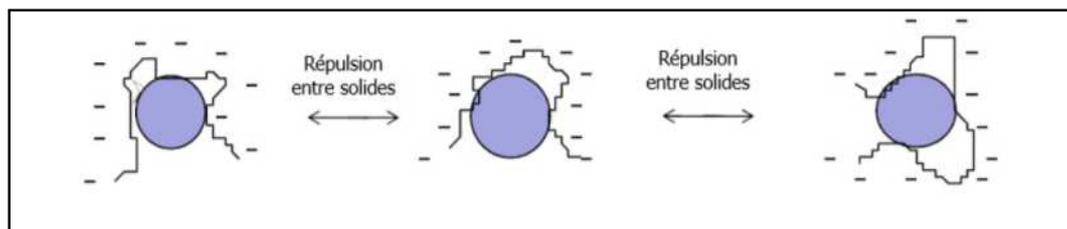


Figure 1-12 : Schéma de principe de dispersion des MES et/ou des cristaux par les molécules d'additif polymérique

La capacité d'un inhibiteur à minimiser l'agglomération et la sédimentation des solides en suspension est régie par un processus de répulsion électrostatique. La densité de charge négative à la surface des solides en suspension est augmentée par la fixation des molécules d'inhibiteur, de sorte que les particules se repoussent [112]. Les polymères portant des groupes fonctionnels sulfonate $[-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^-]$ sont adaptés pour augmenter la charge négative des cristaux en suspension, ce qui entraîne une répulsion électrostatique.

Selon M. Schwambor [117] les propriétés d'inhibition de l'acide polyaspartique permettent une dispersion des particules de carbonate de calcium. Dans son travail, quatre acides aspartiques ont été testés et il a montré que ces acides présentent de bonnes propriétés de dispersion (plus de 130 mg de CaCO_3/g). De même, Z. Amjad *et al.* [118] rapportent dans leurs travaux l'effet de dispersion sur les particules en suspension généralement rencontrées dans les systèmes d'eau industriels (dans la gamme de pH 7-9) et qui portent généralement une charge légèrement négative. Par conséquent, les polymères anioniques sont normalement les dispersants les plus efficaces car ils augmentent la charge de surface négative et permettent de maintenir les particules en suspension. Les polymères cationiques peuvent être utilisés comme dispersants, mais ceci nécessite des concentrations de polymère relativement élevées afin de neutraliser d'abord les charges de surface négatives et ensuite de transférer la charge cationique aux particules pour une dispersion efficace.

A noter que certains antitartres peuvent complexer les ions en solution qui ne sont alors plus disponibles pour former des cristaux. Cet effet est obtenu avec des chélatants comme l'EDTA⁵, les phosphates et les

⁵ EDTA : Éthylènediaminetétraacétique

citrates. Ces produits se révèlent chers à l'utilisation puisqu'un rapport stœchiométrique 1:1 est nécessaire, contrairement aux polymères.

1.7.2. Influence sur les cinétiques de nucléation et de croissance

1.7.2.1. Inhibition de la nucléation

L'ajout d'additifs polymériques dans des solutions sursaturées conduit à une augmentation du temps d'induction, c'est-à-dire une augmentation de la barrière énergétique à franchir pour la germination. Les inhibiteurs de la nucléation peuvent agir sur l'énergie de surface des germes (γ) ainsi que sur le facteur géométrique β (facteur de forme Φ_V) du germe et sur le facteur d'angle de contact (α) pour la nucléation hétérogène.

L'expression de l'augmentation du temps d'induction en présence d'inhibiteur [119] est donc donnée par l'équation :

$$\log \left(\frac{t_{ind,inh}}{t_{ind,0}} \right) = \beta \left[(\gamma_{g,l}^3)_{inh} - (\gamma_{g,l}^3)_0 \right] \quad (\text{Eq. 1-17})$$

Où $t_{ind,inh}$ et $t_{ind,0}$ représentent respectivement les temps d'induction en présence et en absence d'inhibiteur, le terme entre crochets représente la différence des énergies de surface en présence et absence d'inhibiteur et β est une constante issue de la loi classique de nucléation ($\beta = \frac{16\pi V_m^2}{3k^3 T^3 (\log \Omega)^2}$).

Cette expression est à la base de la plupart des modèles proposés dans les travaux antérieurs pour calculer la dose minimale d'inhibiteur nécessaire [103].

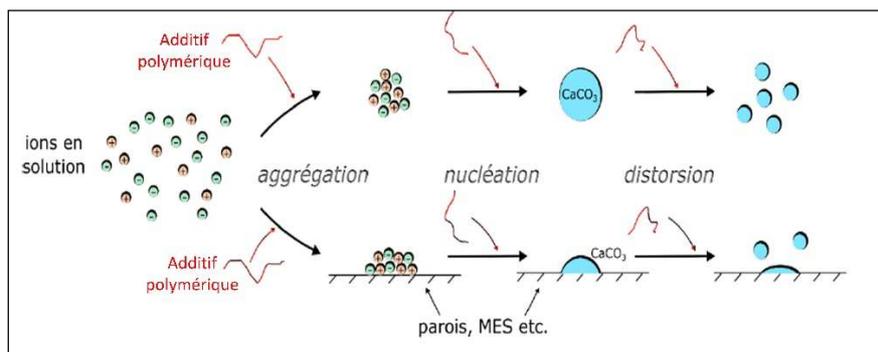


Figure 1-13 : Effet des polymères sur la nucléation homogène (haut) et hétérogène (bas) [103]

1.7.2.2. Inhibition de la croissance

L'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium a fait l'objet de nombreuses études. Le point commun à tous les concepts sur l'inhibition de la croissance cristalline est l'hypothèse selon laquelle les inhibiteurs de croissance doivent s'adsorber sur la surface cristalline afin d'inhiber la croissance cristalline. Le mécanisme proposé suppose que les molécules ou ions inhibiteurs s'adsorbent

sur les sites actifs de croissance, sur les surfaces, les matières en suspension et/ou les cristaux déjà formés, bloquant ainsi leurs sites et les rendant indisponibles pour la croissance. Cette approche est souvent utilisée par les expérimentateurs pour modéliser la vitesse de croissance ; l'isotherme d'adsorption de Langmuir est habituellement utilisée pour décrire l'adsorption de l'inhibiteur.

Il est rapporté dans les travaux de H. Li [120] que les molécules d'additif polymérique occupent alors des sites potentiels de croissance cristalline et empêchent la croissance soit par encombrement stérique, soit par répulsion électrostatique. La **figure 1-14** schématise les actions que peuvent avoir les molécules d'additif polymérique sur les sites actifs d'un cristal. Sur cette **figure 1-14** (gauche), le mécanisme de croissance de cristaux de CaCO_3 en absence d'inhibiteur polymérique est présenté et comparé avec les modes d'action de molécules d'inhibiteur polymérique. Sur cette **figure 1-14** (milieu), les molécules polymériques sont adsorbées sur 3 sites et empêchent l'accès aux ions précurseurs de CaCO_3 et limitent les sites libres à 2 sur 5. Sur cette même **figure 1-14** (droite), les molécules de polymère ne sont adsorbées que sur 1 site mais elles empêchent l'accès aux ions précurseurs par répulsion électrostatique et limitent les sites libres à 3 sur 5.

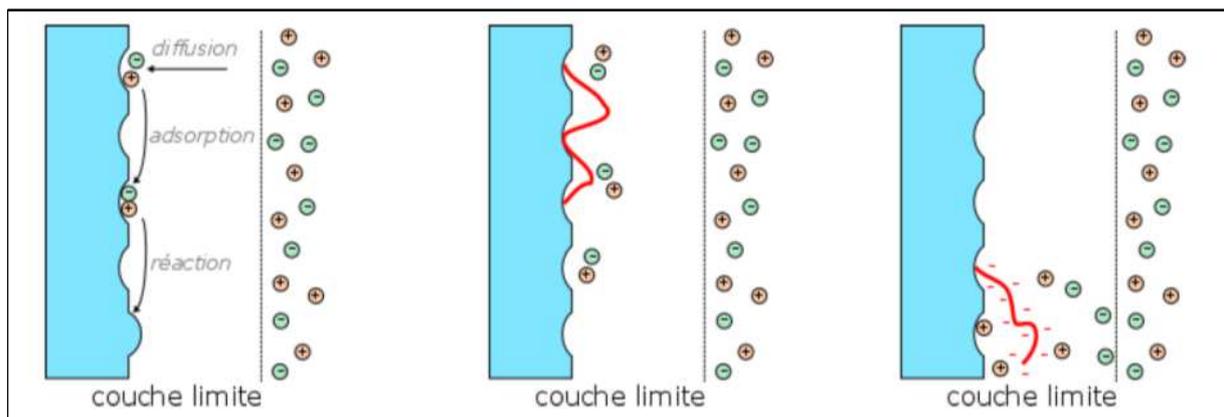


Figure 1-14 : Surface d'un cristal de CaCO_3 , bloquant des sites (milieu) ou empêchant leur accès aux ions par répulsion électrostatique (droite) [103]

Après avoir présenté les différents modes d'action des inhibiteurs polymériques de croissance des cristaux de carbonate de calcium, il est proposé dans le paragraphe suivant de passer en revue les différents inhibiteurs potentiellement utilisables dans les circuits de refroidissement industriels semi-fermés en regard des contraintes environnementales imposées à ce type de circuit.

1.7.3. Différents types d'inhibiteurs

1.7.3.1. Polyphosphates, polyphosphonates, organophosphonates

Les phosphates et polyphosphates sont des sels (généralement de sodium) d'acides ortho-phosphoriques et d'acides polyphosphoriques. Les plus communs sont le tripolyphosphate TPP $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (aussi appelé tripolyphosphate de sodium STPP) et l'hexametaphosphate $(\text{NaPO}_3)_6$ aussi appelé SHMP ou Calgon® qui a déjà fait ses preuves avec le carbonate de calcium (1 à 5 mg. L^{-1}). Ils présentent beaucoup

d'avantages, tels qu'une grande solubilité dans l'eau, un prix réduit, et une faible toxicité. Mais au-dessus de 70 °C, la liaison phosphore-oxygène s'hydrolyse, initiant la formation d'orthophosphates inefficaces dans la prévention de dépôts entartrants. De plus, les orthophosphates peuvent réagir avec les ions calcium pour former des précipités insolubles de phosphonate de calcium. Plusieurs facteurs peuvent influencer la conversion des polyphosphates tels que la température, le pH, la concentration [113].

Les polyphosphonates sont des agents complexes contenant un ou plusieurs groupes C-PO(OH)₂. Ils conduisent facilement à la formation d'orthophosphate en raison de leur propre hydrolyse ou de leur décomposition. L'orthophosphate peut réagir lui-même avec les ions calcium pour former des dépôts de tartre de phosphate de calcium relativement insoluble [121].

Les phosphonates ont fait leurs preuves comme inhibiteurs de tartre pour les eaux dites dures (avec une concentration assez importante en calcium). A de très faibles quantités (de l'ordre du mg.L⁻¹), ils agissent aussi de manière synergique avec des polymères dispersants. La plupart des phosphonates sont de bons agents inhibiteurs de tartre à effet de seuil. Ils s'adsorbent sur des sites cristallographiques spécifiques d'un cristal en croissance juste après l'étape de nucléation et limite la croissance des cristaux [113].

Les composés phosphorés et azotés ont été utilisés efficacement contre la formation de tartre [122, 123, 74]. Cependant, ces inhibiteurs inorganiques sont impliqués en tant que nutriments dans le processus d'eutrophisation du milieu aquatique. De tels traitements antitartres peuvent conduire au développement massif d'espèces biologiques et à la mort d'organismes aquatiques, en raison de la désoxygénation de l'eau [124] et la prolifération des algues vertes dans le milieu récepteur. De nos jours, les rejets de ces types de produits qui modifient les cycles biologiques sont strictement contrôlés par la législation. Il est donc primordial que les industriels trouvent des solutions alternatives, c'est-à-dire des inhibiteurs à faible impact environnemental.

Il est proposé dans le paragraphe suivant d'examiner des inhibiteurs polymériques de la troisième génération ne renfermant pas de composés phosphorés.

1.7.3.2. Inhibiteurs polymériques

Les inhibiteurs de dépôts de tartre exempts de phosphore et moins toxiques pour l'environnement tels que les polyacrylates et les dérivés d'acide polycarboxylique et divers homo- et copolymères d'acide maléique et sulfonique gagnent en importance sur le plan industriel [125, 126, 127, 128].

1.7.3.2.1. Acides polyacryliques/polyacrylates

Les acides polyacryliques dont la molécule est représentée par la **figure 1-15** ont fait l'objet de nombreuses études.

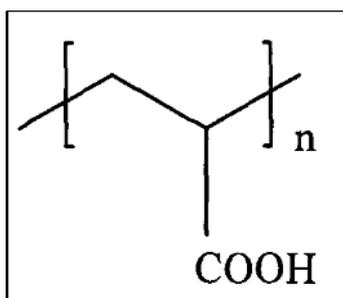


Figure 1-15 : Représentation schématique de la molécule d'acide polyacryliques (PAA)

J. Yu et al. [129], ont rapporté que les acides polyacryliques (PAA) affectent fortement la morphologie des cristaux de CaCO_3 . Cette déformation devrait rendre les dépôts de tarte moins adhérents à la surface des matériaux de corps d'échange.

Les polyacrylates ayant des poids moléculaires compris entre 500 et 6000 sont les plus utilisés en raison de leur pouvoir inhibiteur élevé et de leur compatibilité avec l'environnement [130]. A ce titre, les travaux menés par A. Jada et al., [131] sur l'effet de la masse molaire du polyacrylate de sodium (NaPA) et sa concentration ont rapporté que la croissance cristalline, la structure cristalline, la taille des particules et la morphologie des particules sont influencées par la masse molaire et la concentration du polymère. En fonction des conditions expérimentales, les polyacrylates se sont révélés retarder ou empêcher la croissance des cristaux de CaCO_3 . En outre, la proportion des formes polymorphes vaterite et calcite, s'est avérée dépendre également de la concentration en polyacrylate et de la masse molaire.

Les travaux de Z. Amjad *et al.*, [118] ont rapporté que les performances d'inhibition optimales sont obtenues avec le PAA ayant une masse molaire $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ils expliquent que le PAA à faible masse molaire présente une meilleure adsorption sur la surface des cristaux avec des fortes interactions $\text{Ca}^{2+}-\text{COO}^-$. Par ailleurs, avec des polymères ayant une masse molaire élevée, le mode d'adsorption peut être modifié résultant de la formation des boucles et des queues sur les cristaux engendrée par la conformation du polymère. Une telle conformation d'adsorption inhibe moins efficacement les sites actifs de croissance des cristaux.

A. A. Al-Hamzah *et al.* [132], dans leurs travaux, s'intéressent également à l'effet de la masse molaire et des caractéristiques de groupes fonctionnels terminaux d'acide polyacrylique sur l'inhibition de la formation de CaCO_3 . Ils ont conclu que le PAA de faible masse molaire ayant des groupes fonctionnels terminaux de taille courte et modérée (6 à 10 carbones dans la molécule) présente une efficacité d'inhibition relativement élevée avec des temps d'induction longs, dans leurs conditions expérimentales, alors que les PAA de masse molaire élevée conduisent à une efficacité d'inhibition relativement médiocre vis-à-vis de la formation du dépôt de CaCO_3 . Toutefois, pour le PAA de faible masse molaire, s'il contient de longs groupes fonctionnels terminaux hydrophobes (au-delà de 16 carbones dans la molécule) son efficacité d'inhibition est médiocre alors que s'il possède un groupe terminal hydrophile il conduit à une meilleure efficacité d'inhibition de formation du dépôt de CaCO_3 . Par ailleurs, ces

auteurs ont rapporté que la nature et la longueur des groupes fonctionnels terminaux de PAA ont également un effet majeur sur la morphologie des cristaux de CaCO_3 formés. La distorsion la plus élevée dans les polymorphes de CaCO_3 a été observée avec le PAA ayant des groupes fonctionnels terminaux hydrophobes. Cependant, lorsque le groupe fonctionnel terminal hydrophobe dans le PAA est trop long, la distorsion morphologique des cristaux de CaCO_3 devient faible. Il y a donc une longueur optimale de groupe fonctionnel terminal hydrophobe dans le PAA pour obtenir une meilleure distorsion morphologique des cristaux de CaCO_3 .

Les acides polyacryliques (PAA) sous des formes polymères comme l'acide phosphinopolyacrylique [133] peuvent être utilisés. L'efficacité de deux polymères acryliques pour prévenir la formation de dépôts de CaCO_3 a été comparée à celle du polyphosphate et des polyphosphonates dans le cadre des travaux de D. Hasson *et al.* [134]. Une efficacité similaire a été observée pour une gamme de concentrations en polymères acryliques allant de 0,2 à 0,5 mg. L^{-1} [134]. L'efficacité d'inhibition de PAA diminue quand la température augmente [132].

1.7.3.2.2. Acides polymaléiques/polymaléates

Les acides polymaléiques (PMA) dont la molécule est représentée par la **figure 1-16**, ont certaines caractéristiques similaires à celles des acides fulviques aquatiques (taille, composition élémentaire, spectres d'infrarouge à transformée de Fourier FTIR) [135].

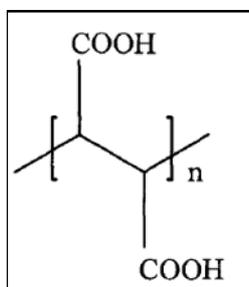


Figure 1-16 : Représentation schématique de la molécule d'acide polymaléique (PMA)

Il est rapporté dans les travaux de Z. Shen *et al.* [128] que l'acide polymaléique (PMA) peut complexer les ions Ca^{2+} avec la formation de complexe PMA-Ca conduisant à la réduction du taux de sursaturation en CaCO_3 dans la solution. Grâce à cette action de complexation, la tendance à la cristallisation du CaCO_3 est inhibée ou modifiée. En outre, la croissance cristalline de CaCO_3 est également influencée par la présence d'acide polymaléique qui modifie les morphologies des cristaux de CaCO_3 en rhomboèdres de forme irrégulière. La phase minérale de la vaterite est détectée en plus de la calcite lors de l'utilisation de PMA.

1.7.3.2.3. Acides polyaspartiques/polyaspartates

Les acides polyaspartiques (PASP) dont la molécule est représentée par la **figure 1.17** ont été développés dans les années 90.

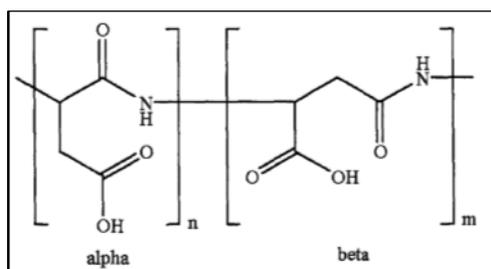


Figure 1-17 : Représentation schématique de la molécule d'acide polyaspartique (PASP)

Les travaux de B.R. Zhang *et al.* [136], en conditions statiques et dynamiques, ont rapporté que le PASP présente une bonne efficacité d'inhibition de la formation de carbonate de calcium et de sulfate de calcium. Selon les auteurs, cette efficacité est quasi similaire à celle d'un polyacrylate (PAA) de faible poids moléculaire, dans les conditions de tests appliquées.

Il est rapporté dans la littérature que les PASP agissent à la fois sur la nucléation et la croissance du carbonate de calcium. Tous les PASP sont des inhibiteurs à effet de seuil, c'est-à-dire que la concentration à laquelle ils sont efficaces est inférieure à la valeur stœchiométrique de carbonate de calcium. La morphologie du dépôt de carbonate de calcium formé en présence d'acide polyaspartique est constituée majoritairement de la vaterite laquelle devrait conduire à un dépôt plus poreux et moins adhérent sur une surface métallique [137].

La quantité de polyaspartate adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse molaire [137]. La masse molaire optimale pour une meilleure efficacité d'inhibition du polyaspartate sur le carbonate de calcium (CaCO_3) et le sulfate de baryum (BaSO_4) est située dans la gamme de 3000 à 4000 g. mol^{-1} . Une meilleure inhibition du dépôt de sulfate de calcium (CaSO_4) est obtenue avec les PASP ayant une masse molaire de 1000 à 2000 g. mol^{-1} [138].

En conditions statiques, il est rapporté, dans les travaux de Z. Quan *et al.* [139], qu'en dessous de 60 °C, l'acide polyaspartique est très efficace dans l'inhibition du dépôt de tartre, avec un taux d'inhibition supérieur à 90 %. Les clichés de MEB des cristaux de CaCO_3 indiquent que la structure cristalline se transforme d'une forme de bâtonnet compact à une forme de blocs friables de sorte qu'ils peuvent être facilement lavés [139] ou décrochés sous l'effet de la force de cisaillement (**figure 1-18**).

En conditions dynamiques dans un échangeur de chaleur (vitesse d'écoulement de 0,45 m. s^{-1} , température de surface du matériau de 60 °C et température de la solution de 30 °C), Z. Quan *et al.* [139], rapportent qu'un taux d'inhibition avoisinant les 100 % est obtenu avec une concentration en PASP de 3 mg. L^{-1} . Ils ont justifié cette efficacité par le fait que presque aucun dépôt ne se forme sur la surface de l'échangeur de chaleur et que la résistance thermique résultant de l'encrassement diminue substantiellement.

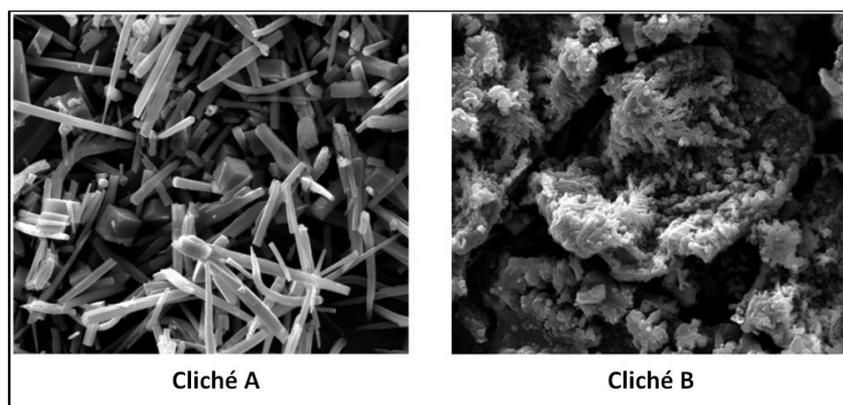


Figure 1-18 : Clichés de MEB obtenus après des essais en conditions statiques en absence de PASP (cliché A) et en présence de PASP (Cliché B) [139]

Les tests RCP (Précipitation Contrôlée Rapide) réalisés dans les travaux de D. Liu *et al.* [140] ont montré que lorsque les concentrations de PESA et de PASP sont inférieures à 0,005 et 0,01 mg. L⁻¹, respectivement, pratiquement aucun effet d'inhibition sur la formation du CaCO₃ ne peut être observé. Cependant, lorsque les concentrations de ces inhibiteurs augmentent de plus de 0,25 à 0,3 mg. L⁻¹, l'inhibition totale peut être atteinte dans les 60 minutes. Par ailleurs, ils ont rapporté que le PESA présente une meilleure efficacité que le PASP pour inhiber la précipitation du CaCO₃ avec une concentration inférieure à celle de PASP. Cependant, avec l'augmentation de la concentration de ces inhibiteurs, l'écart d'efficacité entre ces deux inhibiteurs se réduit. Les auteurs expliquent cette bonne performance par la distorsion du réseau cristallin des produits et la modification des structures cristallines compactes et régulières, retardant ainsi la formation des cristaux.

Une autre étude a montré l'influence du pH sur l'aptitude de l'acide aspartique à inhiber le tartre. Des taux d'inhibition de 100 % ont été atteints avec 3 mg. L⁻¹ de PASP à pH=3 alors qu'à pH=9 il faut 9 mg. L⁻¹ de PASP pour inhiber 97,2 % de la formation de carbonate de calcium et 98,6 % de carbonate de magnésium [141].

J. Chen *et al.* [142] ont rapporté que l'efficacité d'inhibition du PASP à cycle ouvert (Ser-PASP) est proche de 100 % pour CaCO₃ avec une concentration d'inhibiteur de 4 mg. L⁻¹ et pour Ca₃ (PO₄)₂ peut atteindre 100 % avec une concentration d'inhibiteur de 22 mg. L⁻¹, toutes meilleures que le simple PASP. Les Ser-PASP et PASP ont des performances d'inhibition similaires pour le dépôt de CaSO₄.

En résumé, l'action d'inhibition de la formation des cristaux nécessite une concentration en PASP de 0,25 mg. L⁻¹ [140] à 22 mg. L⁻¹ [142] selon la nature de cristaux à inhiber et vraisemblablement des concentrations en précurseurs présents dans les solutions testées.

1.7.3.2.4. Carboxyméthyl inuline

Le carboxyméthyl inuline (CMI) dont la molécule est représentée par la **figure 1-19**, est formé par carboxylation d'un glucide naturel obtenu à partir de certaines plantes (chicorée). Il est rapporté, dans la littérature, que le CMI a un effet sur la précipitation de d'oxalate de calcium [143] et la croissance du carbonate de calcium [144]. Par ailleurs, son comportement vis-à-vis de la formation de tartre semble similaire à l'acide polyacrylique (PAA).

Les résultats des travaux de S. Kirboga *et al.* [144] obtenus avec les CMI de masse molaire différente (M_w de 3927 à 10937 g. mol⁻¹) ont montré que le taux d'inhibition de la croissance de CaCO₃ augmente avec l'augmentation de la concentration en CMI. Pour un CMI de masse molaire de 10937 g. mol⁻¹, il faudrait une concentration de l'ordre de 0,16 mg. L⁻¹ pour obtenir un taux d'inhibition de la croissance d'environ 94,6 %. Ils ont, par ailleurs, expliqué cette inhibition par l'adsorption des molécules de CMI sur la surface des cristaux de CaCO₃ avec des constantes d'affinité d'adsorption respectives (6,68 10⁷ L. mol⁻¹ pour CMI de 3927 g. mol⁻¹, 7,94 10⁷ L. mol⁻¹ pour CMI de 3524 g. mol⁻¹ et 3,20 10⁸ L. mol⁻¹ pour CMI de 10937 g. mol⁻¹).

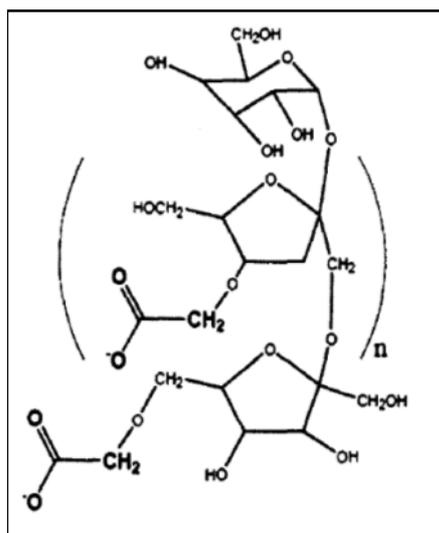


Figure 1-19 : Représentation schématique de la molécule de carboxyméthyl inuline (CMI)

De plus, le CMI a été utilisé comme agent dissolvant des dépôts de silice et de carbonate de calcium et c'est un bon séquestrant de cations [145]. Il est capable d'inhiber la croissance d'une variété de dépôts de tartre (sulfate de calcium, sulfate de baryum) [146]. Le CMI prolonge le temps d'induction de la formation de CaCO₃. Les résultats des travaux de K.D. Demadis *et al.* [147] ont montré que l'ajout de 300 mg. L⁻¹ de CMI retarde la précipitation de 50 minutes et de 20 minutes pour une addition de 100 mg. L⁻¹. Par ailleurs, il est également rapporté que l'injection de CMI à 10 mg. L⁻¹ a un effet de nettoyage spectaculaire du dépôt de CaCO₃ déjà formé et très rapide (en 6 minutes) [147].

1.7.3.2.6. Acides polyépoxy succiniques/polyépoxy succinates

Les acides polyépoxy succiniques (PESA) dont la molécule est représentée par la **figure 1-20** ont été développés dans les années 90 par US Betz laboratory and Co. Prector & Gamble [148, 149].

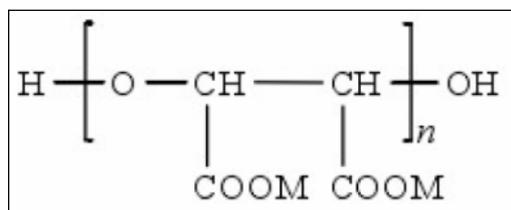


Figure 1-20 : Représentation schématique de la molécule d'acide polyépoxy succinique (PESA)

Dans cette représentation, n est normalement situé entre 2 à environ 50 et M peut être représenté par les ions H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

L'efficacité et l'applicabilité de l'acide polyépoxy succinique (PESA) en tant qu'inhibiteur dans les procédés membranaires (osmose inverse) ont été étudiées par Y. Sun *et al.* [150], en conditions statiques et dynamiques (pilote d'osmose inverse). Ils ont rapporté, en conditions statiques qu'à la température de 30 °C, le taux d'inhibition de CaCO_3 pour une même concentration en Ca^{2+} est directement proportionnel à la concentration en PESA. Pour une même concentration en PESA à 10 mg. L^{-1} , le taux d'inhibition de CaCO_3 diminue avec l'augmentation de la concentration en Ca^{2+} (93 % à 40 mg. L^{-1} de Ca^{2+} , 87 % à 100 mg. L^{-1} de Ca^{2+} et 70 % à 200 mg. L^{-1} de Ca^{2+}). Ils ont attribué cette inhibition à la déformation morphologique des cristaux engendrés par la présence de PESA (cf. les clichés de MEB de la **figure 1-21**).

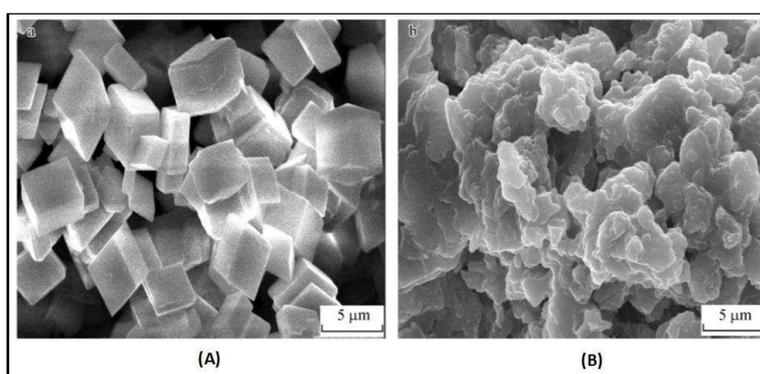


Figure 1-21 : Clichés de MEB de l'effet de PESA sur la morphologie des cristaux formés - (A) en absence et (B) en présence de PESA [150]

Les travaux de X. Zhou *et al.* [151], réalisés dans des solutions renfermant une concentration en HCO_3^- à 2000 mg. L^{-1} et différentes concentrations en Ca^{2+} de 500 à 1200 mg CaCO_3 . L^{-1} , ont montré qu'une efficacité d'inhibition supérieure à 99 % est obtenue avec une concentration en PESA de 30,2 mg. L^{-1} dans la gamme de concentration en Ca^{2+} de 500 à 720 mg. L^{-1} (cf. **figure 1-22**). Ces auteurs ont expliqué cette efficacité par la réaction entre les ions Ca^{2+} et des groupes fonctionnels carboxyle et hydroxyle de

PESA formant dans la solution des chélates polymères (Ca-PESA). Cette formation conduit également à la modification morphologique des cristaux de carbonate de calcium formés.

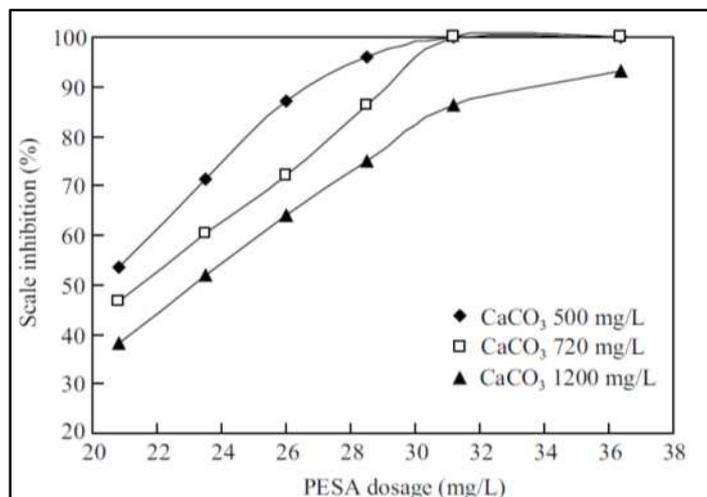


Figure 1-22 : Effet de la concentration en PESA sur le taux d'inhibition de CaCO₃ à différentes duretés calciques [151]

1.8. Dispositifs utilisés pour étudier l'entartrage

Les dispositifs utilisés pour quantifier l'entartrage à l'échelle du laboratoire et à l'échelle pilote utilisent principalement deux méthodes : les méthodes électrochimiques et les méthodes non électrochimiques.

Il est proposé dans ce présent paragraphe de passer en revue les différentes méthodes rapportées dans la littérature avec comme objectif d'identifier celles qui permettent de représenter au mieux les conditions rencontrées dans un circuit de refroidissement industriel.

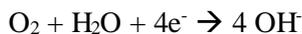
1.8.1. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont fondées sur la mesure de la réduction de l'oxygène à une électrode dont le potentiel est suffisamment négatif, avec comme objectif de provoquer une augmentation du pH local à l'interface surface d'électrode-solution afin de provoquer l'entartrage de l'électrode. La détection de la formation du dépôt de carbonate de calcium sur la surface de l'électrode peut être réalisée par plusieurs techniques présentées ci-après.

1.8.1.1. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie a été proposée par J. Lédion *et al.* en 1985 [152]. Elle est basée sur la réduction de l'oxygène dissous sur une électrode métallique dont on impose un potentiel négatif suivant la nature

du matériau étudié. La réduction électrochimique de l'oxygène dissous sur une telle électrode est représentée par l'équation suivante :



Lors de la réduction de l'oxygène, des ions hydroxydes (OH⁻) sont formés ce qui a pour conséquence d'augmenter localement le pH et d'entraîner l'entartrage. Le courant limite I_L de réduction mesuré en fonction du temps est proportionnel au flux d'oxygène arrivant à l'électrode. Au fur à mesure de l'entartrage, la surface active de l'électrode est recouverte d'une couche isolante de calcaire et le courant limite devient nul. La pente est alors proportionnelle à la vitesse d'entartrage.

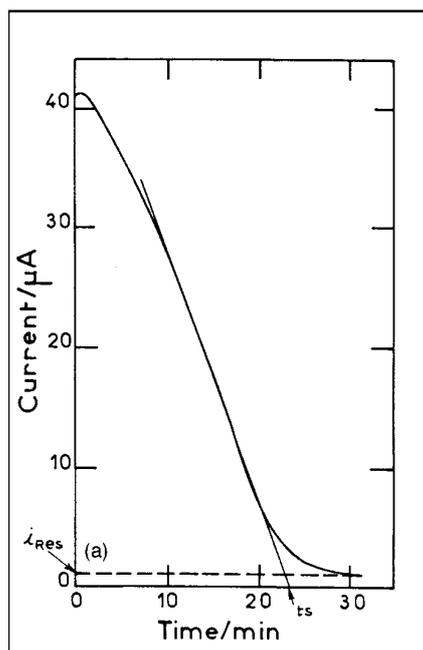


Figure 1-23 : Courbe type de la chronoampérométrie où t_s représente le temps d'entartrage et i_{res} correspond au courant résiduel résultant de la porosité de la couche de tartre formée [152]

Le temps caractéristique d'entartrage t_s est repéré comme étant l'intersection de la tangente au point d'inflexion avec l'axe des abscisses. Plus ce temps caractéristique est court, plus l'eau est entartrante. La **figure 1-23** illustre la mesure de ce temps caractéristique par la chronoampérométrie. Par ailleurs, il est à noter que le courant résiduel i_{res} n'est pas nul, dû au fait que la couche de tartre formée est poreuse laissant passer l'oxygène dissous. Dans le cas d'une couche compacte, le courant résiduel de réduction de l'oxygène dissous devrait être encore plus réduit.

1.8.1.2. Chronoélectrogravimétrie

La chronoélectrogravimétrie est une association de la chronoampérométrie avec la microbalance à quartz. Comme précédemment, l'entartrage est provoqué par réduction de l'oxygène sur une électrode

polarisée négativement. La fréquence de vibration de la microbalance étant proportionnelle à la masse déposée, il est possible de suivre la masse de tartre déposée en fonction du temps [27].

La **figure 1-24** représentant une courbe caractéristique d'électrogravimétrie met en évidence 3 phases dans le processus d'entartrage. La première phase, où la masse de tartre déposée augmente lentement correspond à la phase de nucléation. A la suite de cette phase, la germination donne lieu à un fort dépôt de tartre. Enfin, une fois la surface de l'électrode inactivée, un plateau apparaît. De ces trois phases ressortent trois valeurs caractéristiques qui sont :

- le temps de nucléation t_N (temps de fin de nucléation) ;
- V_s la vitesse d'entartrage (pente de la 2^{ème} phase) ;
- t_s temps d'entartrage (correspondant à la fin de la 2^{ème} phase).

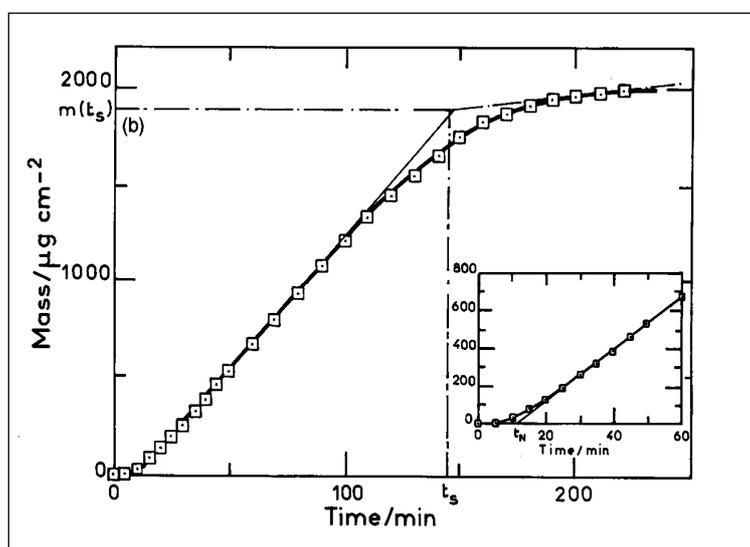


Figure 1-24 : Courbe chronoélectrogravimétrie (variation de la masse de CaCO_3 en fonction du temps) [27]

1.8.1.3. Impédance électrochimique

L'impédance électrochimique consiste à mesurer une impédance caractéristique du rapport de tension alternative sur une intensité alternative dans le temps. Cette impédance est testée à plusieurs fréquences et la réponse est caractéristique d'une résistance à la surface de l'électrode. L'impédance est alors placée dans un diagramme de Nyquist (où l'axe des abscisses représente la résistance et l'axe des ordonnées représente l'effet capacitif ou l'effet inductif à différentes fréquences) sur lequel il est possible de déterminer les valeurs caractéristiques. Dans le cas d'étude de l'entartrage, la résistance représente la densité du dépôt de tartre en surface, tandis qu'une faible fréquence caractéristique est reliée à la diffusion de l'oxygène dans la solution. Une surface recouverte du dépôt de tartre devrait se traduire par

une augmentation du diamètre du demi-cercle R_{HF} représenté par la **figure 1-25**. Dans le cas d'inhibition du dépôt de tartre sur la surface, le diamètre du demi-cercle R_{HF} devrait être réduit.

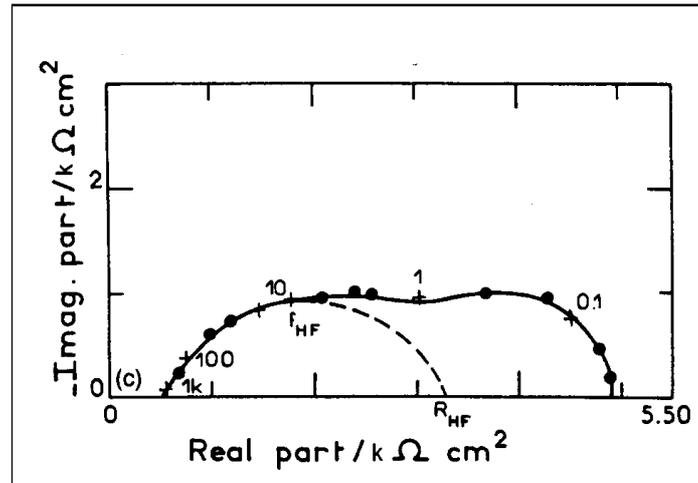


Figure 1-25 : Diagramme d'impédance électrochimique. R_{HF} : pseudo résistance à haute fréquence [27]

Les méthodes électrochimiques dont les différents principes sont présentés ci-dessus sont bien adaptées pour aborder la problématique d'entartrage sur des surfaces de matériaux et également pour évaluer le pouvoir entartrant d'une eau. L'inconvénient majeur de ces méthodes est qu'elles sont restrictives aux matériaux conducteurs électriques tels que les tubes du condenseur et pour des eaux exemptes de matières en suspension. Par ailleurs, le fait d'imposer un potentiel électrique à ces matériaux pourrait occasionner une modification de leurs propriétés de surface écartant des conditions d'entartrage selon lesquelles ces matériaux sont exposés dans le circuit de refroidissement industriel. Enfin, un autre inconvénient de ces méthodes électrochimiques est la maîtrise du pH de la solution de travail.

Dans le cas du circuit de refroidissement industriel composé d'autre type de matériaux tels que les packings en PVC isolant électriquement, ces méthodes électrochimiques se révèlent peu adaptées et encore moins pour aborder la problématique d'entartrage associée à la présence des matières en suspension dans l'eau du circuit.

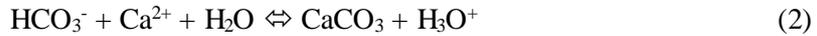
1.8.2. Méthodes non électrochimiques

1.8.2.1. Méthode du pH critique

La méthode du pH critique proposée par H. Feitler [153] consiste à augmenter le taux de sursaturation de l'eau testée, par un apport d'ions OH^- (ajout de la soude) jusqu'à l'obtention de la précipitation de CaCO_3 . La neutralisation des ions hydrogénocarbonate par les ions OH^- entraîne la formation des ions CO_3^{2-} selon la réaction :



Comme la soude est ajoutée en excès, la réaction continue avec une augmentation du pH jusqu'à ce que la quantité de CO_3^{2-} libre soit suffisante pour excéder le produit de solubilité de CaCO_3 et sa précipitation se produit. Lorsque le carbonate de calcium précipite effectivement, la croissance rapide des cristaux de CaCO_3 consomme les ions CO_3^{2-} , cela entraîne la formation des ions carbonate (CO_3^{2-}) par la réaction (2), accompagnée de la production des ions H_3O^+ lesquels ont pour conséquence la diminution de pH.



La **figure 1-26** donne un exemple d'application de cette méthode, quand le pH réel excède le pH critique, le précipité se forme dans la solution et le pH subit une réduction. Plus la quantité de soude ajoutée est grande et le pH_c grand, moins l'eau est entartrante [153].

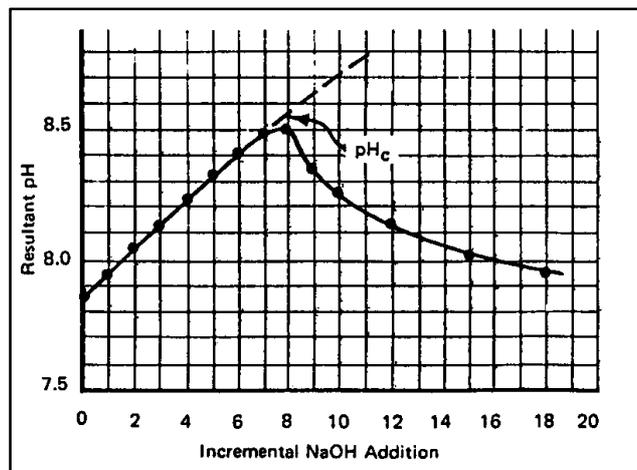


Figure 1-26 : Méthode du pH critique : variation du pH en fonction de l'addition de NaOH [153]

1.8.2.2. Méthode de précipitation contrôlée rapide (PCR)

La méthode PCR est basée sur le principe du dégazage du CO_2 [28] de l'eau par une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique à vitesse constante (**figure 1-27**). La méthode PCR a été utilisée pour évaluer la précipitation du carbonate de calcium dans une solution [154, 155]. Elle permet de déterminer le seuil thermodynamique de précipitation homogène d'une eau et ainsi déterminer son pouvoir entartrant.

Le dégazage de CO_2 dissous est accéléré par l'agitation mécanique de la solution suivant la réaction :



Au cours de cette réaction, la concentration en H^+ initialement dans la solution diminue et la concentration en OH^- augmente conduisant à une augmentation de pH selon la réaction suivante :

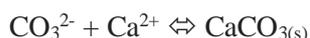




La génération de OH^- peut accélérer la nucléation de CaCO_3 en réagissant avec les ions hydrogénocarbonate HCO_3^- lesquels sont généralement abondants dans l'eau naturelle, pour donner des ions carbonate CO_3^{2-} selon :



Lorsque les concentrations ioniques dépassent le produit de solubilité de CaCO_3 , la précipitation a lieu selon l'équation suivante (précipitation du carbonate de calcium) :



Dans le cas des circuits de refroidissement industriels, cette méthode a pour ambition de recréer en accéléré le processus à l'origine de l'entartrage. Entre toutes les méthodes d'évaluation du pouvoir entartrant présentées précédemment, la méthode PCR est apparue comme étant la plus appropriée pour caractériser les eaux d'appoint, elle permettrait de travailler dans des conditions thermodynamiques les plus proches de la réalité [156].

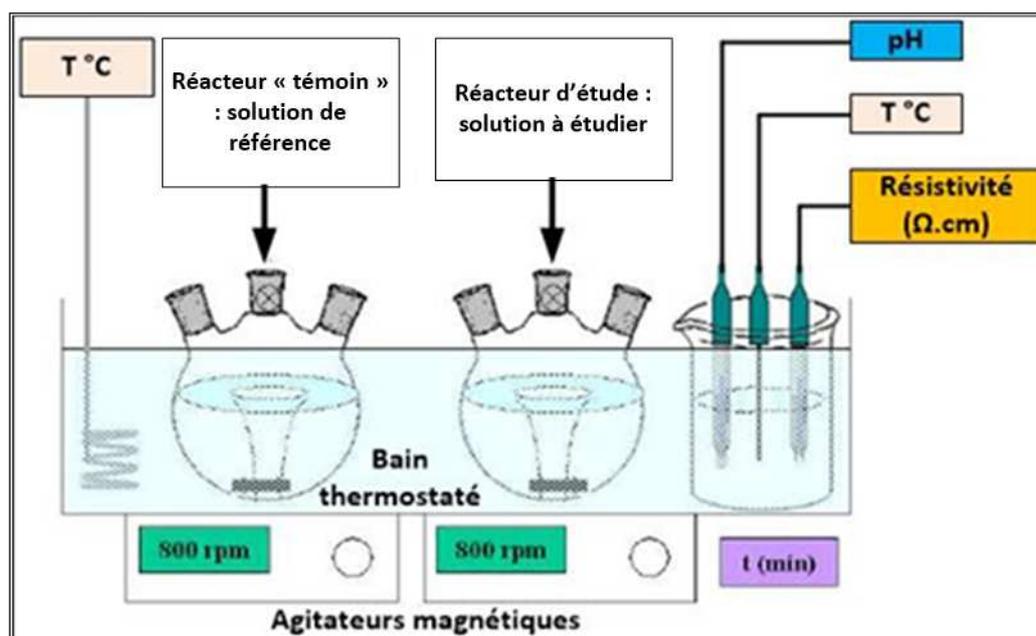


Figure I-27 : Montage expérimental de la méthode PCR [156]

La méthode PCR est utilisée dans les travaux de K. Zeppenfels [157] pour évaluer l'effet d'inhibition par des traces d'ions Cu^{2+} (0,013 à 2,034 mg. L^{-1}) et d'ions Zn^{2+} (0,065 à 2,093 mg. L^{-1}) sur la précipitation du carbonate de calcium dans une eau de rivière [$\text{Ca}^{2+} = 2,85 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} (THCa $\approx 28,5$ °f), $\text{HCO}_3^- = 9,76 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} (TAC $\approx 19,5$ °f)] à pH de 8,3. Un taux d'inhibition de 90 % a été relevé pour une concentration en $\text{Cu}^{2+} > 2,0$ mg. L^{-1} .

1.8.2.3. Test dynamique du tube blocking

Le test de blocage dynamique des tubes est généralement utilisé pour la sélection d'antitartres dans l'industrie pétrolière (**figure 1-28**). Deux solutions (solution 1 et solution 2) sont pompées par des pompes péristaltiques à débit constant et sont mélangées dans un mélangeur situé en amont de la bobine de tube de petit diamètre calibré. La pression différentielle à travers la bobine de tube d'essai est enregistrée en continu pour détecter le début du dépôt. Cet essai est conçu pour évaluer plusieurs antitartres dans des conditions identiques et peut être utilisé à des températures et des pressions élevées pour évaluer la performance des antitartres dans des conditions pertinentes de puits pétrolifères [158].

Le test de blocage du tube est la méthode la plus courante pour étudier les dépôts de tartre. Le flux de la solution sursaturée traverse un tube mince et la formation de dépôt de carbonate de calcium sur la surface interne du tube génère des changements de pression entre l'entrée et la sortie du tube. Cette formation de dépôt de tartre provoque la diminution progressive de la section du tube conduisant à une augmentation de la pression différentielle. Cette méthode a été utilisée par S.J. Dyer *et al.* [34] pour étudier les effets de la température et de la pression sur la précipitation du sulfate de baryum et du carbonate de calcium dans les opérations forage du champ pétrolifère.

Des essais utilisant ce dispositif ont été également réalisés par Y. Zhang *et al.* [159] pour construire un modèle cinétique afin de prédire la formation de dépôt de tartre dans les puits pétrolifères. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures réalisées en fond du puits pétrolifère. Ils ont également constaté que les cristaux les plus probables dans un réservoir de champ pétrolifère sont des cristaux de calcite.

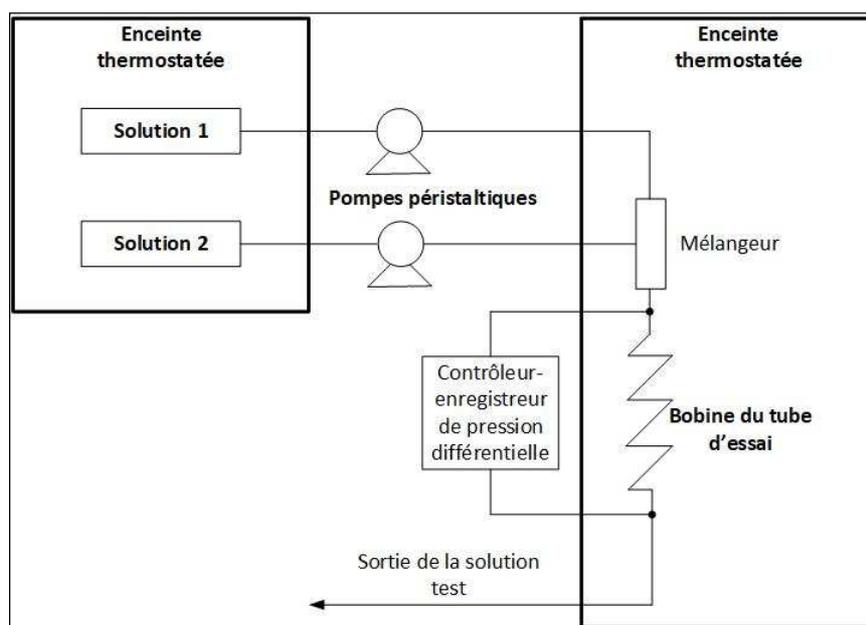


Figure 1-28 : Schéma de principe du système dynamique de test blocking tube

Ce dispositif permettant d'évaluer rapidement la performance des inhibiteurs dans des conditions rencontrées dans le domaine de forage pétrolière (formation de dépôts de sulfate de calcium) pourrait ne pas être transposable aux études de la problématique d'entartrage du circuit de refroidissement industriel due à la présence de MES dans l'eau du circuit. Effectivement, la présence de MES, notamment à des fortes concentrations rencontrées dans le circuit (300 mg. L^{-1}) pourrait obstruer la bobine du tube d'essai. Cette obstruction résultant de la présence de MES biaiserait la mesure de la variation de la pression différentielle correspondant à la formation du dépôt de carbonate de calcium.

L'ensemble des méthodes électrochimiques et non électrochimiques présenté dans ce paragraphe peut être utilisé pour évaluer le pouvoir d'entartrage de l'eau, classer les diverses eaux suivant leur potentiel d'entartrage et étudier l'effet de certaines substances présentes dans l'eau naturelle sur la formation de tartre (méthode PCR). La méthode du « test blocking tube », quant à elle, peut être utilisée d'une manière rapide et dans des conditions précises (absence de MES) pour évaluer la performance d'inhibition des additifs et elle semble plus particulièrement adaptée au domaine du développement de nouveaux inhibiteurs d'entartrage. Cependant, toutes ces méthodes ne sont pas adaptées pour étudier l'effet de la concentration en MES et encore moins l'effet d'autres matériaux de diverse nature tels que le packing (PVC), les tubes de condenseurs (métaux) faisant partie intégrante d'un circuit de refroidissement industriel. A notre connaissance, elles ne permettent pas d'étudier les mécanismes d'entartrage et d'encrassement résultant de la présence de MES dans l'eau.

1.9. Positionnement de la thèse

Le circuit de refroidissement industriel décrit précédemment est relativement complexe de par la présence de matériaux de corps d'échange de différentes natures (packing en PVC, tubes métalliques de condenseur), de MES de concentration variable (10 à 300 mg. L^{-1}) véhiculées par l'eau d'appoint, de la qualité d'eau d'appoint dont la composition chimique peut être variable selon les saisons (THCa, TAC notamment, présence de matières organiques naturelles). A cette complexité s'ajoute également les conditions d'exploitation spécifiques au circuit de refroidissement (évaporation, différentes températures sur les différents points du circuit, différents régimes hydrodynamiques de l'écoulement de l'eau de refroidissement). La présence de diverses surfaces associée à celle engendrée par l'apport de MES dans le circuit de refroidissement industriel, laisse supposer que le phénomène de nucléation primaire hétérogène sera prépondérant.

Afin d'apporter des éléments de réponse aux différentes interrogations soulevées dans le chapitre d'introduction de ce manuscrit et de contourner la complexité du circuit de refroidissement industriel résultant de la diversité de facteurs potentiellement d'influence sur l'entartrage et sur l'encrassement, il

est proposé de découpler les phénomènes puis d'étudier leurs interactions. Une telle démarche implique la mise en œuvre de plusieurs dispositifs expérimentaux dont chacun a ses propres objectifs :

- à l'échelle de laboratoire, l'utilisation d'un dispositif à composition constante, présenté dans le chapitre 2, permet d'étudier les aspects chimiques et cinétiques de la formation de carbonate de calcium et d'encrassement résultant de la présence de MES dans les solutions à différents taux de sursaturation ou dans l'eau brute provenant directement du circuit de refroidissement industriel. Ce dispositif permettant de maintenir constante la composition chimique de la solution de travail (taux de sursaturation), la température, le pH en fonction de la durée d'un essai offre également la possibilité d'évaluer la performance d'inhibition des additifs polymériques commerciaux dans les mêmes conditions contrôlées. Enfin, le potentiel d'entartrage et d'encrassement des matériaux constitutifs de corps d'échange peut être évalué avec ce dispositif à composition constante.
- le dispositif d'adsorption utilisé en complément du dispositif à composition constante, décrit dans le chapitre 3, permet de vérifier expérimentalement le mode d'action des additifs polymériques commerciaux en comparant les différentes caractéristiques d'adsorption telles que la capacité maximale d'adsorption et la constante d'affinité d'adsorption.
- la mise en œuvre d'expériences sur des surfaces des matériaux constitutifs de corps d'échange thermique tels que le PVC et le garnissage commercial en contact avec la solution sursaturée chargée en MES, décrit dans le chapitre 4, permet d'étudier les effets d'additifs sur la vitesse de croissance de cristaux de carbonate de calcium sur ces différents matériaux.
- A l'échelle pilote, la réalisation des tests sur une installation semi-industrielle PERICLES (**P**late-forme **E**xpérimentale de **R**echerche et **I**nnovation pour les **C**ircuits de refroidissements industrie**L**s alimentés en **E**aux de **S**urface) à l'échelle 1/140000^{ème} d'un circuit de refroidissement industriel, décrit dans le chapitre 5, a pour objectif de coupler les phénomènes précédemment étudiés, de les valider en condition hydrodynamique représentative d'un circuit industriel et de modéliser les phénomènes observés à l'échelle du pilote à l'aide d'un modèle CooliSS (Cooling circuit Simulation Software).

CHAPITRE 2 : CINETIQUE DE CROISSANCE DU CARBONATE DE CALCIUM EN CONDITIONS CONTROLEES

L'objectif de ce chapitre est de mettre au point et de valider à l'échelle du laboratoire, un dispositif expérimental permettant d'étudier le potentiel d'entartrage des différents matériaux (PVC, métaux), les effets de la concentration en MES, de températures opérationnelles et de taux de sursaturation couramment rencontrés dans un circuit de refroidissement industriel, tout en offrant la possibilité d'évaluer la performance des additifs inhibiteurs de formation du dépôt de tartre dans des conditions contrôlées. Parmi les dispositifs possibles, nous avons choisi d'adapter la méthode dite « à composition constante » qui permet de travailler à sursaturation constante [160, 67].

Ce chapitre a pour objectif de concevoir un dispositif mettant en œuvre cette méthode à composition constante, pour étudier la précipitation de carbonate de calcium et évaluer la vitesse de croissance des particules, dans des conditions représentatives de l'exploitation d'un circuit de refroidissement industriel à recirculation et pour comparer ensuite, l'action de plusieurs additifs dans le milieu, toutes les autres conditions restant constantes.

Ce chapitre comporte trois principales parties : une phase mettant en œuvre les calculs des conditions opératoires permettant de travailler dans la gamme de sursaturation visée, une partie de description du dispositif expérimental et du protocole opératoire et une partie présentant les résultats de mesures des cinétiques de croissance du carbonate de calcium. L'influence de différents paramètres opératoires (température, taux de sursaturation ...) sera étudiée et les valeurs de vitesses de croissance obtenues seront comparées aux données disponibles de la littérature.

2.1 Principe de la méthode à composition constante

La méthode à composition constante appliquée à l'étude de la formation de cristaux de carbonate de calcium (CaCO_3), met en œuvre une solution sursaturée contenant initialement des germes de carbonate de calcium, et au sein de laquelle se produit la réaction suivante :



Les conditions opératoires sont calculées pour que seule la croissance des germes présents se produise par formation de dépôt à leur surface.

La formation de précipité de CaCO_3 engendre la consommation des ions Ca^{2+} et HCO_3^- avec libération de protons H^+ , lesquels conduisent à la diminution de pH de la solution sursaturée. En système batch, la formation de cristaux de CaCO_3 dans la solution sursaturée, entraîne systématiquement l'appauvrissement en ions Ca^{2+} et HCO_3^- de cette solution, conduisant à la diminution du taux de sursaturation, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Le principe de la méthode à composition constante consiste à fonctionner en système semi-fermé en compensant la consommation de Ca^{2+} et de HCO_3^- , détectée par la chute du pH de la solution par des apports simultanés de réactifs Ca^{2+} et CO_3^{2-} , moyennant deux burettes automatiques dont les volumes délivrés sont directement pilotés par l'électrode de pH de précision. Cette manière de compenser le déficit en Ca^{2+} et HCO_3^- permet de maintenir constants le taux de sursaturation, la composition chimique et également le pH de la solution. L'apport de CO_3^{2-} au lieu de HCO_3^- dans la solution de travail permet aussi de réguler la quantité de protons H^+ formés selon la réaction : $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HCO}_3^-$.

2.1.1. Equilibres Chimiques

2.1.1.1. Constantes d'équilibre

Dans ce travail, les germes de cristaux de carbonate de calcium sont formés à la surface des particules déjà présentes dans une solution sursaturée. Afin de compenser l'épuisement du calcium et du carbonate dans le réacteur résultant de la croissance cristalline du carbonate de calcium, deux réactifs sont ajoutés progressivement dans le réacteur: une solution de chlorure de calcium CaCl_2 (réactif 1) et une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 (réactif 2). Un calcul préliminaire du rapport de sursaturation est effectué sur la base des équilibres chimiques et des coefficients d'activité des espèces concernées. La relation entre l'activité a_j et la concentration libre C_j (mol.L^{-1}) d'une espèce est donnée par équation (Eq. 2-1).

$$a_j = \gamma_j C_j \quad (\text{Eq. 2-1})$$

avec γ_j , le coefficient d'activité, où γ_j tend vers 1 lorsque la concentration de soluté c_j tend vers une dilution infinie et γ_{water} tend vers 1 lorsque la fraction molaire de l'eau tend vers 1. Les activités (concentrations effectives libres) des composés présents dans un système à l'équilibre sont liées entre elles par les constantes d'équilibre thermodynamique K_j lesquelles dépendent de la température. La constante d'équilibre pour l'autoprotolyse de l'eau, K_{eau} , est donnée par le produit de l'activité des ions hydroxyle, a_{OH^-} et les protons (ions H^+), a_{H^+} :

$$K_{\text{eau}} = a_{\text{OH}^-} a_{\text{H}^+} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

Le pH de la solution est donné par la relation : $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$ (Eq. 2-3)

L'équilibre entre l'hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et le carbonate (CO_3^{2-}) régi par l'équation chimique est caractérisée par la constante d'équilibre définie par l'équation (Eq. 2-4) :

$$\text{HCO}_3^- \Leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \quad K_{\text{HCO}_3^-} = \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

La constante d'équilibre K_{CO_2} définie par l'équation (Eq. 2-5) détermine l'étendue des réactions entre l'hydrogénocarbonate (HCO_3^-), les protons H^+ , le dioxyde de carbone dissous $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ et H_2O dans la solution :



L'activité du $\text{CO}_{2(aq)}$ reportée dans l'équation (Eq. 2-5) est donnée par la loi de Henry (Eq. 2-6) qui décrit l'équilibre thermodynamique entre le CO_2 atmosphérique (gazeux) et le CO_2 dissous :



où H_{CO_2} est la constante de Henry, exprimée en $\text{mol.L}^{-1}.\text{atm}^{-1}$ et le terme p_{CO_2} représente la pression partielle du CO_2 au-dessus de la solution exprimée en atm. La valeur de la constante de Henry dépend de la température. L'association partielle paire d'ions calcium, hydrogénocarbonate et carbonate dans la phase aqueuse conduit à la formation de complexes $\text{CaCO}_3^0_{(aq)}$ et HCaCO_3^+ selon les réactions :



2.1.1.2. Concentration totale en calcium et alcalinité totale de la solution de travail

La condition de neutralité électrique dans la solution de travail est donnée par l'équation suivante:

$$2C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{HCaCO}_3^+} + C_{\text{H}^+} + C_{\text{Na}^+} = 2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{OH}^-} + C_{\text{Cl}^-} \quad (\text{Eq. 2-9})$$

La concentration totale en calcium est donnée par la relation (Eq. 2-10) :

$$C_{\text{Ca,totale}} = C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{HCaCO}_3^+} + C_{\text{CaCO}_3^0_{(aq)}} \quad (\text{Eq. 2-10})$$

L'expression de la concentration de calcium libre $C_{\text{Ca}^{2+}}$ dans l'équation (Eq. 2-10) peut être substituée dans l'équation (9), qui est ensuite réorganisée en espèces dépendantes du pH (côté droit) et en espèces indépendantes du pH (côté gauche) pour obtenir l'équation. (Eq. 2-11), en supposant que la complexation avec les ions sodium est négligeable.

$$C_{\text{Na}^+} - C_{\text{Cl}^-} + 2C_{\text{Ca,totale}} = 2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{HCaCO}_3^+} + 2C_{\text{CaCO}_3^0_{(aq)}} + C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+} \quad (\text{Eq. 2-11})$$

Le côté droit représente la somme de toutes les bases dosables et est définie comme l'alcalinité totale de la solution de travail $C_{\text{alc, total}}$:

$$C_{\text{alc,totale}} = 2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{HCaCO}_3^+} + 2C_{\text{CaCO}_3^0_{(aq)}} + C_{\text{OH}^-} - C_{\text{H}^+} \quad (\text{Eq. 2-12})$$

2.1.1.3. Calculs de la force ionique et des coefficients d'activité de la solution de travail

Le coefficient d'activité γ de l'ion j peut être calculé à partir du modèle de Debye-Hückel lorsque la force ionique de la solution I reste inférieure à 0,1 M ou à l'aide de l'équation de Davies (Eq. 2-13) lorsque la force ionique est $I < 0,5$ M :

$$\log \gamma_j = -Az_j^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3 I \right) \quad (\text{Eq. 2-13})$$

où z_j désigne la valence de l'ion j et A est la constante de Debye-Hückel (qui dépend de la température, avec $A = 0,509$ à 25 °C). La force ionique I est exprimée en mol.L⁻¹ et est définie, pour j ions dans la solution de travail, par l'équation (Eq. 2-14) suivante :

$$I = \sum_j \frac{1}{2} C_j z_j^2 \quad (\text{Eq. 2-14})$$

La force ionique totale de la solution dans le réacteur de précipitation est exprimée en mol.L⁻¹ et est calculée sur la base des concentrations :

$$I = \frac{1}{2} \left(C_{H^+} + C_{OH^-} + 4C_{CO_3^{2-}} + C_{HCO_3^-} + 4C_{Ca^{2+}} + C_{HCaCO_3^+} + C_{Na^+} + C_{Cl^-} \right) \quad (\text{Eq. 2-15})$$

2.1.2. Calculs du taux de sursaturation

Les valeurs des constantes d'équilibre K_j et les valeurs théoriques de la constante de la loi de Henry décrites dans le paragraphe 2.1.1.1, issues de travaux antérieurs, sont indiquées dans le **tableau 2-1** pour la plage de températures de fonctionnement rencontrée dans les circuits de refroidissement industriels à recirculation.

Equilibrium constants	25 °C	35 °C	45 °C
$K_{\text{eau}} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^2$	$1,01 \cdot 10^{-14}$	$2,07 \cdot 10^{-14}$	$3,94 \cdot 10^{-14}$
$K_{\text{HCO}_3^-} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	$5,60 \cdot 10^{-11}$	$6,37 \cdot 10^{-11}$
$K_{\text{CO}_2} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,90 \cdot 10^{-7}$	$5,14 \cdot 10^{-7}$
$\text{HCO}_2 \text{ (mol.L}^{-1}\text{.atm)}$	$3,40 \cdot 10^{-2}$	$2,65 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$
$K_{\text{CaCO}_3^0} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^{-1}$	$1,66 \cdot 10^3$	$2,11 \cdot 10^3$	$2,79 \cdot 10^3$
$K_{\text{CaHCO}_3^+} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}^{-1}$	$1,28 \cdot 10^1$	$1,44 \cdot 10^1$	$1,56 \cdot 10^1$

Tableau 2.1: Différentes constantes d'équilibre chimiques [161, 23]

Dans ce travail, nous avons calculé les valeurs de $\log K_s$ (K_s est le produit de solubilité) pour la calcite à différentes températures (25–45 °C) en utilisant l'équation (16), dérivée de travaux de Plummer *et al.*, [23]:

$$\log K_s = -171,9065 - 0,077993 (273,15 + \theta) + \frac{2839,319}{(273,15 + \theta)} + 71,595 \log (273,15 + \theta) \quad (\text{Eq. 2-16})$$

où θ est la température de la solution de travail exprimée en °C.

Le taux de sursaturation Ω du carbonate de calcium est défini par l'équation classique :

$$\Omega = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_s} \quad (\text{Eq. 2-17})$$

où $a_{Ca^{2+}}$ et $a_{CO_3^{2-}}$ représentent respectivement l'activité des ions Ca^{2+} et de CO_3^{2-} et K_s est le produit de solubilité du carbonate de calcium (calcite, dans notre cas) à la température de travail. Le taux de sursaturation Ω , activité des ions Ca^{2+} et du CO_3^{2-} , la force ionique I, l'alcalinité totale et les concentrations en espèces présentes dans la solution sont calculés à l'aide du logiciel PHREEQC [162] développé par l'US Geological Survey, qui permet également de calculer la spéciation de différentes espèces en fonction du taux de sursaturation.

Pour chaque température, la composition initiale de la solution de travail est calculée par itération jusqu'à ce que $\frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_s}$ c'est-à-dire le taux de sursaturation Ω , atteigne la valeur souhaitée, fixée préalablement. Cependant, dans notre système, le pH et la force ionique de la solution sont difficiles à maintenir constants et varient avec l'augmentation du taux de sursaturation. Pour stabiliser ces paramètres, il a été décidé d'ajouter du chlorure de sodium (NaCl) à la solution. Les compositions en Na_2CO_3 , en $CaCl_2$ et en NaCl dans la solution de travail à différentes températures (25 °C, 35 °C et 45 °C) correspondant à chaque taux de sursaturation, obtenues à partir de simulations dans PHREEQC, sont indiquées, à titre d'exemple, dans le **tableau 2-2** pour des valeurs de pH = 8,5 et une force ionique $I = 4,240 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ω	5	7,6	15	20	40
25 °C					
Na_2CO_3 (mol.L ⁻¹)	0,0076	0,00885	0,01153	0,0130	0,0180
$CaCl_2$ (mol.L ⁻¹)	0,0076	0,00885	0,01153	0,0130	0,0180
NaCl (mol.L ⁻¹)	0,0804	0,0748	0,06274	0,05615	0,03388
pH	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50
I (mol.L ⁻¹)	$4,240 \cdot 10^{-2}$	$4,241 \cdot 10^{-2}$	$4,241 \cdot 10^{-2}$	$4,240 \cdot 10^{-2}$	$4,241 \cdot 10^{-2}$
35 °C					
Na_2CO_3 (mol.L ⁻¹)	0,007	0,00805	0,01048	0,0117	0,0160
$CaCl_2$ (mol.L ⁻¹)	0,007	0,00805	0,01048	0,0117	0,0160
NaCl (mol.L ⁻¹)	0,0831	0,07835	0,0674	0,06192	0,04274
pH	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50
I (mol.L ⁻¹)	$4,240 \cdot 10^{-2}$				
45 °C					
Na_2CO_3 (mol.L ⁻¹)	0,0065	0,0074	0,0095	0,01069	0,01448
$CaCl_2$ (mol.L ⁻¹)	0,0065	0,0074	0,0095	0,01069	0,01448
NaCl (mol.L ⁻¹)	0,08532	0,08125	0,07175	0,0664	0,0495
pH	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50
I (mol.L ⁻¹)	$4,240 \cdot 10^{-2}$				

Tableau 2.2 : Composition de la solution de travail à différents taux de sursaturation (Ω) et à différentes températures, simulée par le programme PHREEQC [162, 23], à pH et à force ionique constants (pH = 8,5 et $I = 4,240 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)

2.2 Dispositif expérimental à composition constante

Le dispositif à composition constante utilisé dans l'ensemble des travaux est schématisé sur la **figure 2-1**. Il est composé d'un réacteur en verre à double enveloppe de capacité de 1000 mL muni de quatre contre-pales pour assurer un bon mélange de la solution de travail. La double enveloppe du réacteur est alimentée par un fluide caloporteur provenant d'un thermorégulateur pour permettre un travail à différentes températures dans la gamme de températures d'exploitation d'un circuit de refroidissement (25-45 °C).

La solubilisation du CO₂ de l'air dans la solution aura également pour conséquence la diminution du pH à laquelle il faut ajouter la diminution du pH résultant de la réaction de précipitation de CaCO₃. Afin de limiter un échange de CO₂ de l'air avec la solution de travail dans le réacteur, un couvercle en PTFE est usiné sur-mesure afin de réduire au maximum l'espace du ciel gazeux au-dessus de la surface de la solution.

A travers ce couvercle sont disposées les différentes sondes (température, pH, conductivité), les buses d'injection des réactifs de compensation de Ca²⁺ (Réactif 1) et CO₃²⁻ (Réactif 2) et une tige d'agitation muni d'une hélice en PTFE à 4 branches reliée à un moteur pour assurer un bon mélange. La vitesse d'agitation est fixée à 200 tours.min⁻¹ pour l'ensemble des expériences.

Deux arrivées de réactifs de Ca²⁺ (Réactif 1) et de CO₃²⁻ (Réactif 2) sont reliées aux burettes automatiques de régulation Titrando 905 lesquelles permettent de délivrer dans le réacteur, en fonction de la chute du pH et du déficit de Ca²⁺ et CO₃²⁻ résultant de la précipitation, des volumes de réactifs nécessaires (volumes programmables) pour compenser ces variations et maintenir la composition constante. La régulation des injections de volume de réactifs est pilotée par un programme Tiamo 2.5 de Metrohm. Le volume injecté de chacun des réactifs, l'évolution du pH et la variation de la conductivité dans le réacteur sont enregistrés en fonction du temps pour permettre la détermination des caractéristiques cinétiques de croissance cristalline.

Grâce au suivi de la conductivité de la solution de travail dans le réacteur, la force ionique (I) peut être également suivie en utilisant la relation empirique rapportée dans les travaux de J.D.R. Talbot *et al.* [163] :

$$I (M) = (0,0021 + 0.0148.\Lambda_{25}).10^{-3} \quad (\text{Eq. 2-18})$$

Où Λ_{25} représente la conductivité de la solution de travail à 25 °C exprimée en $\mu\text{S.cm}^{-1}$ et I représente la force ionique de la solution exprimée en mol.L⁻¹.

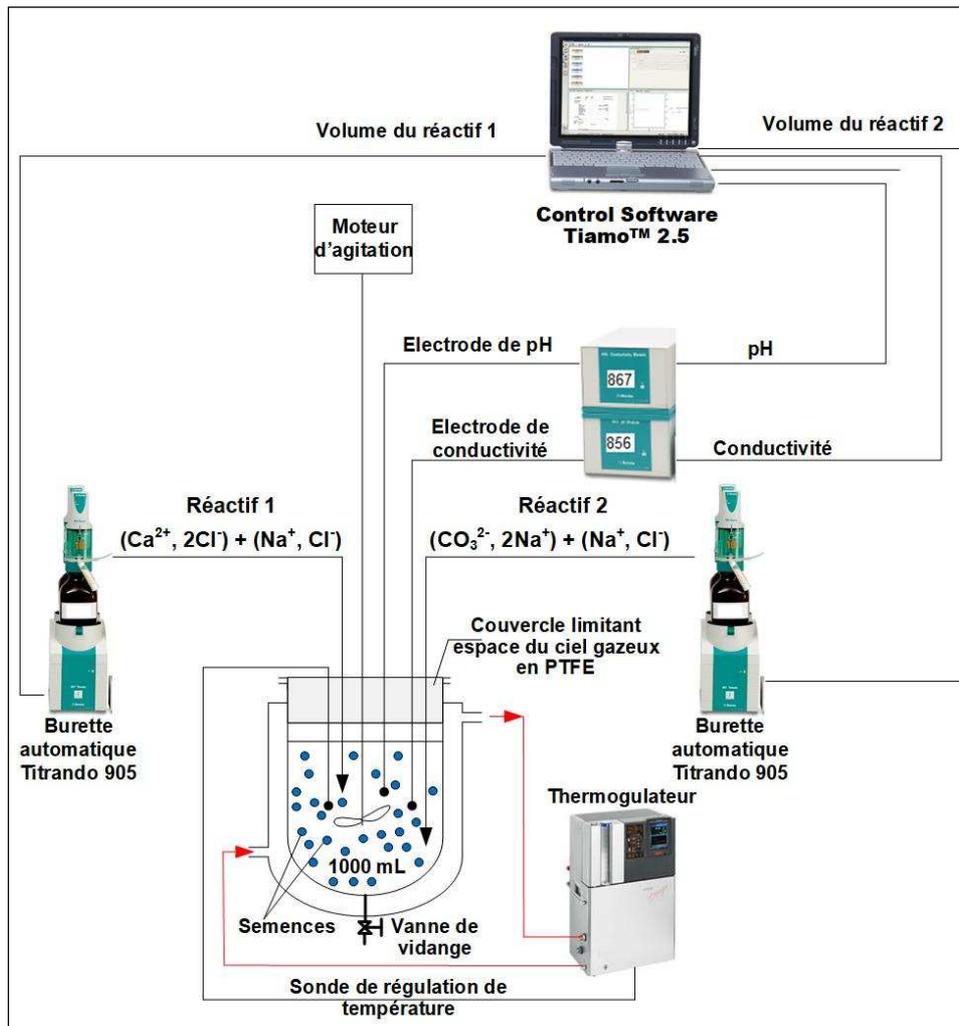


Figure 2-1 : Dispositif à composition constante destiné aux études de cinétique de croissance cristalline en conditions contrôlées représentatives des conditions d'exploitation d'un circuit de refroidissement industriel

2.2.1. Vérification de l'échange du CO₂ de l'air avec la solution de travail

La première étape du travail expérimental consiste à maîtriser l'échange de dioxyde de carbone avec l'air ambiant au-dessus du réacteur de précipitation thermostaté et à vérifier que la conception du couvercle du réacteur minimise cet échange. En effet, l'échange de CO₂ présent dans l'air avec la solution de travail lors des expériences pourrait entraîner des variations de concentration en espèces carbonées dans le réacteur qui aurait pour conséquence de surestimer le taux de croissance cristalline.

Une nouvelle simulation a été réalisée, faisant varier le pH de la solution afin d'évaluer son effet sur l'absorption et la désorption du CO₂ dans la solution de travail. Les paramètres d'intérêt obtenus à partir de la simulation PHREEQC sont la pression partielle de CO₂ au-dessus de la solution de travail, la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère, la concentration de CO₂ dissous et les concentrations de CO₃²⁻ et les ions HCO₃⁻. Les valeurs de ces paramètres pour la solution de travail à 25 ° C contenant 0,065 mole de Na₂CO₃, 0,009 mole de CaCl₂ et 0,04 mole de NaCl sont indiquées sur la **figure 2-2**. De

plus, les concentrations des différentes espèces d'intérêt calculées par le programme PHREEQC doit satisfaire à la fois l'équation de neutralité électrique (Eq. 2-9) et l'équation (Eq. 2-19) donnant la concentration totale en espèces carbonées dans la solution de travail :

$$C_{C,totale} = C_{CO_2(aq)} + C_{CO_3^{2-}} + C_{HCO_3^-} + C_{HCaCO_3^+} + C_{CaCO_3^0(aq)} \quad (\text{Eq. 2-19})$$

Afin de vérifier cet éventuel échange de CO₂ avec la solution de travail, nous procédons au tracé de différentes concentrations en espèces carbonées dissoutes telles qu'elles sont définies dans l'équation (Eq. 2-19) et différentes pressions partielles du CO₂ au-dessus de la solution de travail et du CO₂ présent dans l'air à 25 °C en fonction de pH. Pour ce faire, partant d'une solution de travail de taux de sursaturation initial de 7,6 à 25 °C et en faisant varier la valeur de pH dans la gamme de 2 à 13 dans le programme PHREEQC, les différentes concentrations en espèces carbonées dissoutes et la pression partielle du CO₂ sont relevées pour chaque valeur de pH imposée. La pression partielle du CO₂ dans l'air à 25 °C est donnée dans la littérature à 3,55 10⁻⁴ atm (l'air renferme 0,04 % CO₂).

Les différentes concentrations en espèce carbonée dissoute dans la solution de travail et les pressions partielles du CO₂ au-dessus de la solution et du CO₂ dans l'air à 25 °C sont reportées sur la **figure 2-2**.

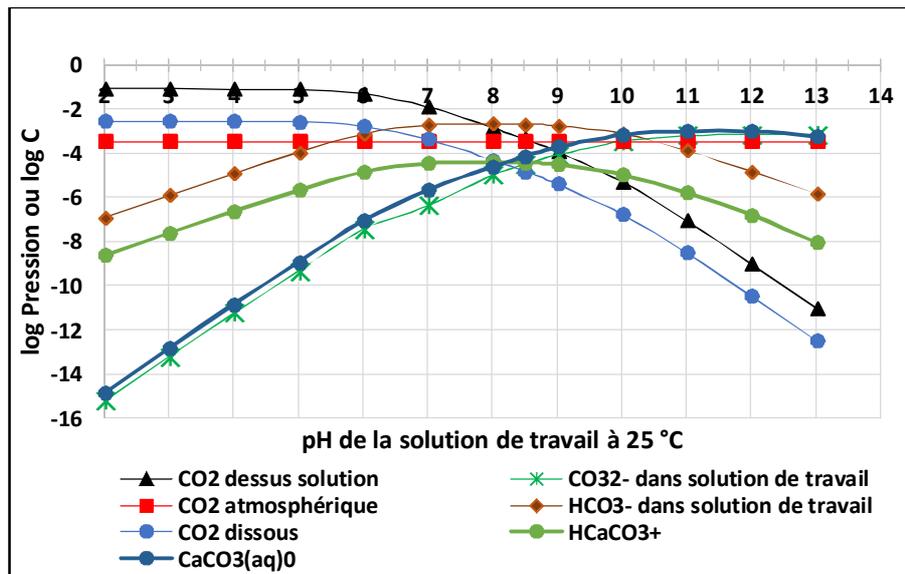


Figure 2-2 : Variation de la pression partielle et de concentrations en espèce carbonée en fonction du pH de la solution à 25 °C correspondant à une solution de travail de taux de sursaturation initial de 7,6

La pression partielle du CO₂ au-dessus de la solution de travail et la concentration de CO₂ dissous diminuent toutes les deux avec l'augmentation du pH (**figure 2-2**). De plus, la pression partielle de CO₂ au-dessus de la solution de travail (log pCO₂ dessus = - 2,83 à pH = 8 et log pCO₂ dessus = - 3,34 à pH = 8,5) est relativement proche de la pression partielle du CO₂ dans l'air ambiant (log pCO₂ atm = - 3,45) dans la plage de pH allant de 8,0 à 8,5. Il est à rappeler que cette plage de pH correspond aux valeurs typiquement relevées dans l'eau du circuit de refroidissement industriel à recirculation.

Ces résultats montrent que le potentiel d'absorption du CO₂ de l'air dans la solution de travail est très réduit et l'utilisation d'un gaz inerte de balayage de l'espace du ciel gazeux au-dessus de la solution de travail ne sera pas nécessaire pour limiter le transfert du CO₂ contenu dans l'air dans le réacteur.

2.2.2. Préparation des solutions stock, des réactifs de burettes automatiques et de la solution de travail

La solution de travail initialement introduite dans le réacteur est constituée d'une solution sursaturée de carbonate de calcium caractérisée par un taux de sursaturation (Ω) donné. Pour un taux de sursaturation et à une température donnée, elle est constituée d'un mélange à volume égal de solutions de Na₂CO₃, CaCl₂ et NaCl. Les compositions des trois solutions correspondant à chacun des taux de sursaturation, à différentes températures données par le programme PHREEQC et reportées dans le **tableau 2-2**, sont utilisées pour préparer les solutions stocks à partir desquelles la solution de travail est préparée pour le remplissage du réacteur de précipitation.

2.2.2.1. Caractéristiques des produits utilisés

Les solutions stocks et les réactifs sont préparés en dissolvant dans l'eau déminéralisée les différents produits chimiques suivants :

- (CaCl₂, 2H₂O) chlorure de calcium dihydraté (pureté 99-105% Panreac, réf. 141232.1210)
- (Na₂CO₃) carbonate de sodium anhydre (pureté 99,95-100,05%, Sigma-Aldrich, réf. 223484)
- (NaCl) chlorure de sodium, de qualité analytique (pureté > 99,5 %, Sigma-Aldrich, réf. 57653)

2.2.2.2. Préparation des solutions stocks

Les trois solutions stocks sont préparées séparément dans des flacons hermétiques et stockées à l'abri de la lumière. Par exemple, pour un taux de sursaturation de 7,6 à 25 °C, le **tableau 2-2** donne les concentrations suivantes :

- Na₂CO₃ = 0,00885 mol.L⁻¹ (0,938 g.L⁻¹)
- CaCl₂ = 0,00885 mol.L⁻¹ (0,982 g.L⁻¹)
- NaCl = 0,0748 mol.L⁻¹ (4,371 g.L⁻¹)

Pour préparer 1 litre de chacune des solutions stocks, il suffit de dissoudre 0,938 g de Na₂CO₃, 1,301 g de (CaCl₂, 2H₂O), 4,371 g de NaCl dans l'eau déminéralisée.

2.2.2.3. Préparation des réactifs de compensation

L'appauvrissement de la solution de travail à la suite de la précipitation de carbonate de calcium implique une compensation en ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} dans le réacteur à l'aide de deux réactifs contenus dans deux burettes automatiques.

Les concentrations de ces réactifs ont été optimisées pour être 12 fois plus élevées que celle de la solution de travail dans le réacteur afin d'éviter une augmentation excessive du volume de travail résultant des apports de Ca^{2+} et de CO_3^{2-} (généralement limitée à moins de 5%) au cours de l'essai.

Afin de maintenir la force ionique constante dans le réacteur pendant les apports de volume de réactifs de compensation, la solution de NaCl avec une concentration également 12 fois plus grande que celle utilisée pour la préparation de la solution de travail est également rajoutée dans chacun des réactifs en respectant les proportions suivantes : 1 volume de (Ca^{2+} , 2Cl^-) + $\frac{1}{2}$ volume de (Na^+ , Cl^-) et 1 volume de (2Na^+ , CO_3^{2-}) + $\frac{1}{2}$ volume de (Na^+ , Cl^-). Quant aux concentrations de ces réactifs, elles sont obtenues en prenant les concentrations rapportées dans le **tableau 2.2** et multipliées par 12. Par exemple, pour une solution de travail de taux de sursaturation de 7,6, les concentrations en réactifs à préparer sont les suivantes :

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0,1062 \text{ mol.L}^{-1}$ (11,26 g.L⁻¹)
- $\text{CaCl}_2 = 0,1062 \text{ mol.L}^{-1}$ (11,79 g.L⁻¹)
- $\text{NaCl} = 0,8976 \text{ mol.L}^{-1}$ (52,46 g.L⁻¹)

2.2.3. Caractéristiques des semences utilisées

Plusieurs types de matières en suspension (MES) se retrouvent dans les eaux de rivières traversant des circuits de refroidissement, principalement de la calcite, de la silice et de l'illite. Ces trois types de particules ont été identifiés par l'analyse minéralogique dans les dépôts solides prélevés sur les garnissages en PVC et dans les MES prélevées dans l'eau du circuit de refroidissement industriel lors de différents travaux internes à EDF [42, 43, 44]. La proportion de chacun de ces trois principaux minéraux dans les dépôts solides est de 90,3 % de calcite (CaCO_3), 6,7 % de silice (SiO_2) et environ 3 % d'illite [$(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}$].

Pour des raisons de représentativité de la présence de MES dans un circuit de refroidissement industriel, ces trois principaux minéraux seront utilisés comme des semences dans tous les essais. Etant donnée la difficulté de collecte de MES naturelles, en quantité nécessaire pour l'ensemble des essais, des produits commerciaux sont utilisés comme semences « modèles » à la place de MES naturelles. Les caractéristiques de ces produits sont reportées dans le **tableau 2-3**.

MES	Référence	Granulométrie Laser en mode hydro	
		taille médiane d_{50} (μm)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Calcite (CaCO_3)	Merck 1.02066 pureté 98,5 à 100,5 %	34,7	0,266
Silice (SiO_2)	Sigma-Aldrich S5505	31,0	0,217
Illite (argile verte)	Aroma-Zone 00483	22,9	0,712

Tableau 2.3 : Caractéristiques des produits commerciaux utilisés comme les semences "modèles" dans le dispositif à composition constante

Les dimensions caractéristiques et les surfaces spécifiques de ces semences ont été obtenues par mesure au granulomètre Laser en mode hydro (ANNEXE 2-1). Ces semences ont été également caractérisées au microscope électronique à balayage (MEB) dont les clichés sont reportés sur la **figure 2-3**.

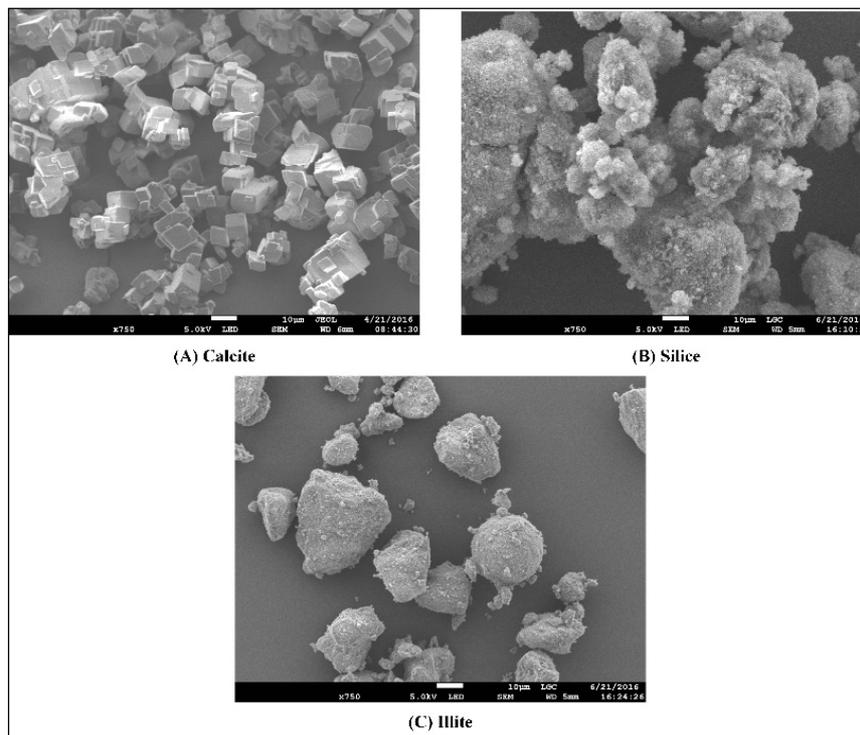


Figure 2-3 : Morphologie des particules de semences caractérisées au MEB : (A)-calcite, (B)-silice, (C)-illite

On voit que les semences de calcite présentées sur le cliché (A) de la **figure 2-3** ont une forme approximativement cubique avec une taille d'arête moyenne d'environ $10 \mu\text{m}$. En supposant que la longueur de l'arête (a) de nos cristaux de calcite de départ est de $10 \mu\text{m}$ et connaissant la densité de calcite ($\rho_{\text{calcite}} = 2,71 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), on peut calculer la surface disponible à la croissance.

Par exemple, pour une masse de semences de calcite introduite dans le réacteur (m_{calcite}) de $0,075 \text{ g}$ ($7,5 \cdot 10^{-5} \text{ kg}$) pour obtenir une concentration de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un volume de la solution de travail de 750 mL , la surface totale disponible (S_T) pour la croissance de carbonate de calcium peut être obtenue :

Le volume d'un cristal de calcite est de $V_{\text{calcite}} = 10^{-15} \text{ m}^3$ et le nombre de cristaux de calcite est de $N_{\text{calcite}} = \frac{m_{\text{calcite}}}{\rho_{\text{calcite}} V_{\text{calcite}}} = 2,77 \cdot 10^7$ cristaux de calcite. La surface d'un cristal de calcite ($S_{\text{calcite}} = 6a^2$) est de $6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$. La surface totale de la calcite (S_T) introduite dans le réacteur de précipitation est évaluée à $1,662 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ pour une concentration en calcite utilisée de 100 mg.L^{-1} . La surface spécifique de la calcite calculée ($S_{\text{sp cal}} = S_T/m_{\text{calcite}}$) est de $0,222 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ contre $0,266 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ obtenue par mesure granulométrique Laser reportée dans le **tableau 2-3**. Cette différence est en partie due à la différence de mesure de la dimension moyenne caractéristique des particules (la méthode de mesure granulométrique est basée sur le volume de la sphère équivalente à la particule). La surface spécifique obtenue sur ces semences de calcite est également en accord avec un certain nombre de travaux antérieurs [164, 165, 166, 74].

La même démarche de calculs peut être appliquée aux semences de silice et d'illite en considérant que ces semences possèdent une même arête de $10 \text{ }\mu\text{m}$ que les semences de calcite et que leur masse volumique respective est de $2,22 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et de $2,29 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. En reprenant le même exemple de concentration de 100 mg.L^{-1} et de volume de la solution de travail de 750 mL , les surfaces totales disponibles (S_T) pour chacun des types de semences sont évaluées à $2,028 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ pour les semences de silice et à $1,968 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ pour les semences d'illite. Ces différentes surfaces totales disponibles correspondant à la concentration en silice et en illite de 100 mg.L^{-1} introduite dans le réacteur de précipitation conduisent aux surfaces spécifiques de $0,270 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la silice et de $0,262 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour l'illite. Par rapport aux surfaces spécifiques de la silice et de l'illite obtenues par les mesures granulométriques Laser, la valeur calculée de la surface spécifique de la silice est relativement proche de celle obtenue par la mesure alors que la valeur correspondant à l'illite diffère d'un facteur 3 de la valeur mesurée (**tableau 2-3**). Cette différence peut être attribuée à la considération de la dimension de l'illite pour les calculs de la surface spécifique. Par ailleurs, peu de travaux antérieurs relatent l'utilisation de l'illite dans l'étude de la précipitation du carbonate de calcium pour permettre de faire une comparaison précise sur la surface spécifique. Pour la silice, la surface spécifique obtenue ici est en accord avec la gamme de valeurs rapportée dans les travaux de J. Plank *et al.* [167].

2.2.4. Conditions d'un essai standard dans le dispositif à composition constante

Après avoir mis en place le dispositif à composition constante, et tous les produits nécessaires pour sa mise en œuvre, un essai standard est réalisé dans les conditions suivantes : la solution de travail est à un taux de sursaturation de 7,6, à la température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, en présence des semences de calcite à 100 mg.L^{-1} et le pH initial de la solution de travail est fixé à 8,5.

La solution de travail est préparée en mélangeant à volume égal (1/3) chacune des trois solutions stock préparées précédemment. Par exemple, un volume de la solution de travail de 750 mL ayant un taux de sursaturation de 7,6 à 25 °C est obtenu en mélangeant 250 mL de chacune des solutions :

- 250 mL de (Ca²⁺, 2Cl⁻) à 0,00885 mol.L⁻¹
- 250 mL de (2Na⁺, CO₃²⁻) à 0,00885 mol.L⁻¹
- 250 mL de (Na⁺, Cl⁻) à 0,0748 mol.L⁻¹

Après le remplissage du réacteur avec la solution de travail, le contrôle du pH est réalisé lorsque la température de la solution atteint 25 °C. La solution initiale à un pH situé entre 10,30 et 10,50. Pour ramener le pH de la solution de travail à 8,5, une solution d'acide HCl à 1 mol.L⁻¹ est utilisée.

Après l'ajustement du pH de la solution de travail, les semences de calcite sont ajoutées dans le réacteur à raison de 0,075 g afin d'avoir une concentration de 100 mg.L⁻¹. La surface totale disponible introduite dans le réacteur pour la croissance des cristaux de carbonate de calcium est de 1,995 10⁻² m².

La vitesse du moteur d'agitation est fixée à 200 tours.min⁻¹ quels que soient les essais.

2.3. Résultats

2.3.1. Détermination de la vitesse de croissance de carbonate de calcium

Dans des conditions opératoires fixées, la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium (R_0) en présence de semences est calculée à partir de la courbe expérimentale donnant le volume de réactifs ajoutés en fonction du temps, à l'aide du programme Tiamo 2.5 de Metrohm. La vitesse R_0 exprimée en mol.m⁻².min⁻¹ [168] dépend :

- de la pente de la courbe d'ajout de réactifs $\left(\frac{dV}{dt}\right)$ exprimée en L.min⁻¹,
- de la concentration en réactifs dans les burettes automatiques (C_R) exprimée en mol.L⁻¹,
- de l'inverse de la surface totale des semences introduite dans le réacteur $\left(\frac{1}{S_T}\right)$ exprimée en m⁻²

$$R_0 = \frac{dV}{dt} \frac{C_R}{S_T} \quad (\text{Eq. 2-20})$$

La **figure 2.4** reporte la droite d'ajout de réactifs de compensation et l'évolution de pH de la solution de travail pour un taux de sursaturation de 7,6 à la température de 25 °C, en présence de semences de calcite à 100 mg.L⁻¹ (surface totale introduite $S_T = 1,995 \cdot 10^{-2}$ m²) en fonction du temps. La pente $\left(\frac{dV}{dt}\right)$ correspondant à la droite d'ajout de réactifs est de 0,0057 mL.min⁻¹ ($5,70 \cdot 10^{-6}$ L.min⁻¹). La concentration de réactif (C_R) dans chacune des burettes automatiques est de 0,1062 mol.L⁻¹. En

appliquant la relation (Eq. 2-20), la vitesse de la croissance des cristaux de carbonate de calcium est évaluée à $3,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ($R_0 = 3,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$).

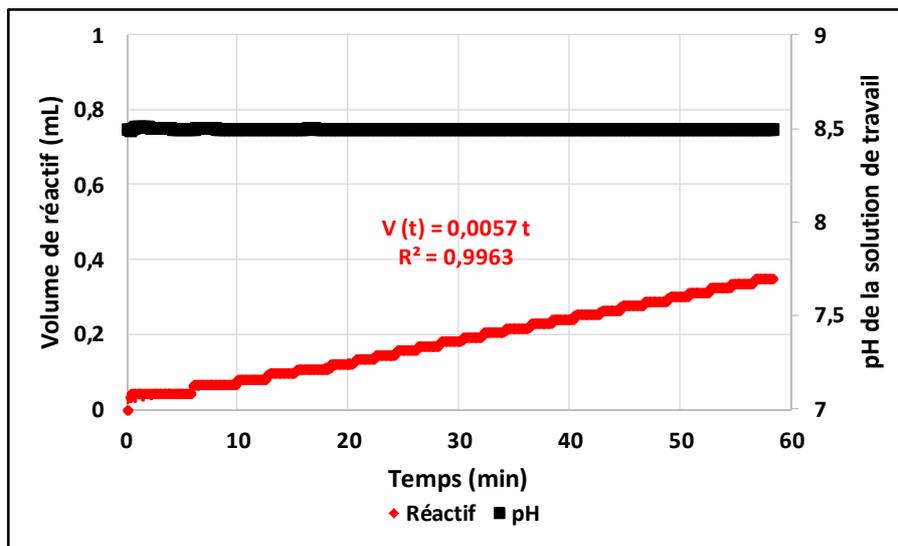


Figure 2-4 : Variations du volume de réactif de compensation et du pH de la solution de travail ($\Omega = 7,6$) à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en présence de semences de calcite à 100 mg.L^{-1} en fonction du temps

2.3.2. Influence de la concentration en semences de calcite sur la vitesse de croissance des cristaux

Comme mentionné dans le chapitre 1, la valeur de la concentration en MES introduite dans le circuit de refroidissement, dépend des saisons. Associée aux conditions d'exploitation du circuit de refroidissement (évaporation), la concentration maximale en MES peut atteindre 300 mg.L^{-1} pendant la période de fortes crues, lorsque les pluies sont fortes (lessivage des berges de rivières) ou que l'on procède à la vidange de barrage situé en amont du site industriel. En temps normal, la concentration en MES dans le circuit de refroidissement reste relativement faible : 10 à 20 mg.L^{-1} .

Pour connaître l'influence du taux de MES, il est proposé dans ce paragraphe d'évaluer la vitesse de croissance correspondant aux concentrations minimale (10 mg.L^{-1}) et maximale (300 mg.L^{-1}) de MES représentées par les semences de calcite dans les mêmes conditions que précédemment.

La **figure 2-5** indique les variations du volume de réactifs ajoutés en fonction du temps dans le dispositif à composition constante, correspondant aux concentrations en semences de calcite de 10 mg.L^{-1} (**figure 2-5A**) et 300 mg.L^{-1} (**figure 2-5B**).

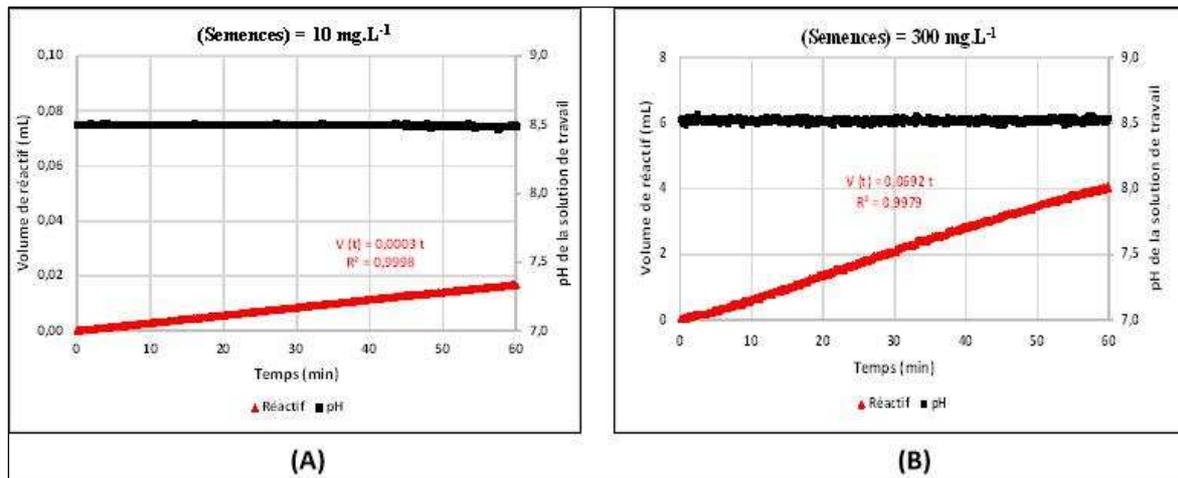


Figure 2-5 : Influence de la concentration en semences de calcite sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium - $\Omega = 7,6$ à la température de 25 °C

On peut observer que la présence de semences de calcite à raison de 10 mg.L⁻¹ dans une solution de travail de taux de sursaturation de 7,6 à la température de 25 °C conduit à une faible pente de 0,0003 mL.min⁻¹ (0,3 10⁻⁶ L.min⁻¹) alors que la pente de la droite d'ajout de réactifs correspondant à une concentration en semences de calcite de 300 mg.L⁻¹ est de 0,0692 mL.min⁻¹ (6,92 10⁻⁵ L.min⁻¹).

Dans le **tableau 2-4** sont reportées les vitesses de croissances des cristaux de carbonate de calcium (R_0) dans une solution de travail de taux de sursaturation de 7,6 à 25 °C pour différentes concentrations en semences de calcite (10 mg.L⁻¹, 100 mg.L⁻¹ et 300 mg.L⁻¹).

Concentration en semences de calcite (mg.L ⁻¹)	Surface totale introduite dans le réacteur (m ²)	dV/dt (L.min ⁻¹)	R_0 (mol.m ⁻² .min ⁻¹)
10	1,995 10 ⁻³	0,30 10 ⁻⁶	1,597 10 ⁻⁵
100	1,995 10 ⁻²	5,70 10 ⁻⁶	3,034 10 ⁻⁵
300	5,985 10 ⁻²	6,92 10 ⁻⁵	1,228 10 ⁻⁴

Tableau 2.4 : Influence de la concentration en semences de calcite sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium - Taux de sursaturation de 7,6 à 25 °C

Il est à noter que la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium correspondant à une concentration en semences de calcite de 300 mg.L⁻¹ ($R_0 = 1,228 10^{-4}$ mol.m⁻².min⁻¹) est similaire à la valeur reportée ($R_0 = 1,66 10^{-4}$ mol.m⁻².min⁻¹) dans les travaux de K.I. Parsiegla *et al.*, [164]. Ces auteurs ont réalisé leurs expériences à une sursaturation $\Omega = 8,2$ à un pH de 8,0 et à 25 °C sans aucune précision sur la concentration en semences de calcite utilisée, seule une gamme allant de 0,1 à 1,0 g.L⁻¹ est mentionnée.

Pour un même taux de sursaturation ($\Omega = 7,6$) et à la même température de travail de 25 °C, l'examen du **tableau 2-4** montre que l'augmentation de la concentration en semences de calcite introduite dans le réacteur contribue à l'augmentation de la vitesse de croissance cristalline. Cette augmentation peut être attribuée à la formation des agrégats de semences, en particulier à forte concentration en semences, conduisant à la réduction de la surface totale de contact avec la solution. Ce qui expliquerait

l'augmentation de la vitesse de croissance cristalline. Ces résultats sont en accord avec les travaux de M.M. Reddy [73] dans lesquels il a signalé que la vitesse de croissance cristalline varie en fonction de la quantité de semences ajoutée dans la solution de travail. D'autres auteurs ont montré les mêmes tendances dans leurs travaux [45, 46, 53, 54]. Par ailleurs, dans ses travaux, Y-P Lin *et al.* [165] a utilisé une solution à pH de 7,95 avec un taux de sursaturation de 5,3 à la température de 25 °C, et des semences de calcite de surface spécifique de 0,278 m².g⁻¹ similaires à nos semences (0,266 m².g⁻¹). Il a obtenu une vitesse de formation des cristaux de carbonate de calcium (R) exprimée en mol.s⁻¹ qui augmente avec la surface totale de semences introduite dans le réacteur. Dans nos expériences, la vitesse rapportée aux mêmes unités que celles utilisées par cet auteur, augmente également (cf. **figure 2-6**).

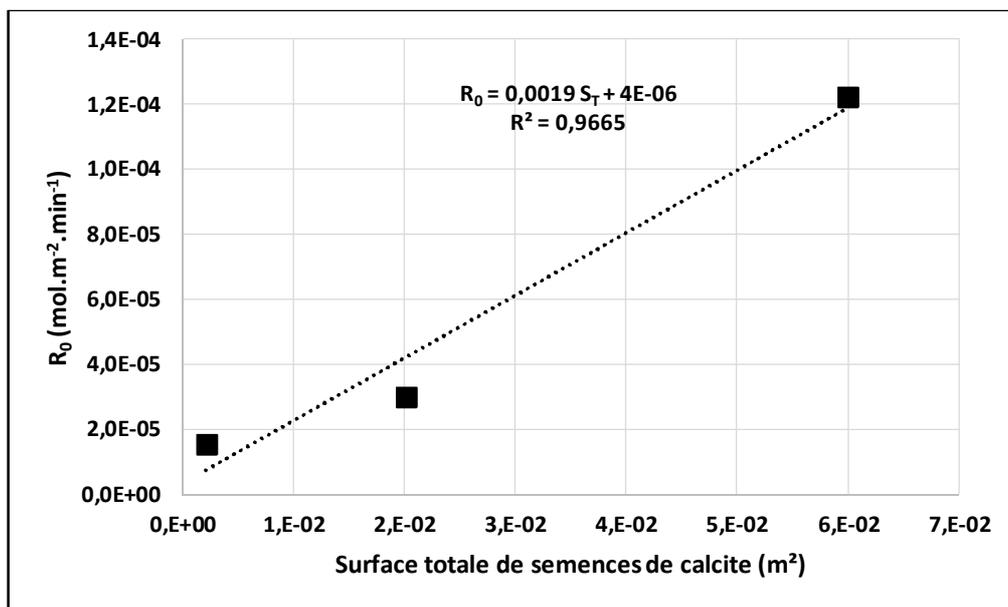


Figure 2-6 : Variation de la vitesse de formation de carbonate de calcium en fonction de la surface totale de semences de calcite - Sursaturation de 7,6 à la température de 25 °C et à pH = 8,5

Les résultats montrent que, dans la mesure où la concentration en MES dans l'eau de rivière peut atteindre parfois 300 mg.L⁻¹, elle a de graves conséquences pour les systèmes de refroidissement industriels. Une concentration en MES de cette ampleur lors du refroidissement entraînerait une augmentation substantielle de la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium et, à son tour, une augmentation considérable de la vitesse de formation de dépôt de tartre sur les surfaces des échangeurs de chaleur (garnissage en PVC dans la tour de refroidissement, tubes de condenseur).

2.3.3. Influence de la température de la solution de travail sur la vitesse de croissance cristalline

La gamme de températures d'exploitation d'un circuit de refroidissement industriel varie, suivant les points du circuit, de 25 °C dans le bassin froid situé en-dessous de la tour de refroidissement à 45 °C en

sortie du condenseur en passant par 35 °C lorsque l'eau arrive dans le bassin « chaud » situé au-dessus des garnissages en PVC de la tour de refroidissement. Compte tenu de cette variabilité de températures d'exploitation en différents points du circuit de refroidissement, il est proposé dans ce paragraphe d'étudier l'influence de la température sur la vitesse de croissance cristalline.

Ces essais sont menés avec un taux de sursaturation constant de 7,6 et avec une concentration en semences de calcite de 100 mg.L⁻¹. Il est à noter que pour chaque température de travail, la composition chimique de la solution de travail est différente pour avoir un taux de sursaturation de 7,6, puisque produit de solubilité varie avec la température (cf. **tableau 2-2**).

Le **tableau 2-5** reporte les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium et l'énergie d'activation (E_a) obtenue à partir des vitesses moyennes à différentes températures.

Cette variation de la vitesse de croissance cristalline en fonction de la température peut être décrite par la loi d'Arrhenius selon laquelle la vitesse de croissance est reliée à la température par la relation suivante :

$$R = k_0 e^{-\frac{E_a}{R_g T}} \quad (\text{Eq. 2-21})$$

Où R représente notre vitesse de croissance de carbonate de calcium exprimée en mol.m⁻².min⁻¹, k₀ est une constante pré-exponentielle, E_a représente l'énergie d'activation exprimée en kJ.mol⁻¹, R_g est la constante universelle des gaz parfaits (R_g = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) et T correspond à la température absolue exprimée en Kelvin.

La détermination expérimentale du terme d'énergie d'activation E_a dans l'équation (Eq. 2-21) est réalisée en traçant la représentation $\ln R = f\left(\frac{1}{R_g T}\right)$.

Température (°C)	dV/dt (L.min ⁻¹)	R ₀ (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _{0moy} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	E _a (kJ.mol ⁻¹)
25	5,70 10 ⁻⁶	3,03 10 ⁻⁵	3,07 10 ⁻⁵ ± 7,41 10 ⁻⁶	53,4
	7,20 10 ⁻⁶	3,83 10 ⁻⁵		
	4,41 10 ⁻⁶	2,35 10 ⁻⁵		
35	1,26 10 ⁻⁵	6,71 10 ⁻⁵	6,07 10 ⁻⁵ ± 1,48 10 ⁻⁵	
	1,34 10 ⁻⁵	7,13 10 ⁻⁵		
	8,23 10 ⁻⁶	4,38 10 ⁻⁵		
45	3,64 10 ⁻⁵	1,94 10 ⁻⁴	1,19 10 ⁻⁴ ± 6,58 10 ⁻⁵	
	1,70 10 ⁻⁵	9,05 10 ⁻⁵		
	1,35 10 ⁻⁵	7,20 10 ⁻⁵		

Tableau 2.5 : Influence de la température de la solution de travail sur la vitesse de croissance cristalline à sursaturation de 7,6 en présence de semences de calcite à 100 mg.L⁻¹ - Energie d'activation (E_a)

Dans la gamme de températures opérationnelles d'un circuit de refroidissement industriel, la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium augmente lorsque la température augmente. En d'autres termes, la vitesse de croissance de carbonate de calcium est plus importante à la sortie du condenseur (R₀ = 1,19 10⁻⁴ ± 6,58 10⁻⁵ mol.m⁻².min⁻¹) que dans le bassin « chaud » (R₀ = 6,07 10⁻⁵ ± 1,48 10⁻⁵ mol.m

$^2.\text{min}^{-1}$) au-dessus des garnissages en PVC et dans le bassin froid après refroidissement à l'air ($R_0 = 3,07 \cdot 10^{-5} \pm 7,41 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$).

Dans nos conditions expérimentales, la valeur d'énergie d'activation (E_a) de $53,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ reportée dans le **tableau 2.5** est en accord avec les valeurs de E_a de cristallisation de la calcite rapportées dans les différents travaux, qui vont de $45 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [164] ($\Omega = 3$ à 9) à $66 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [169]. Dans les travaux de K.I. Parsiegla et al. [164] cette gamme d'énergies d'activation suggère que l'étape gouvernant la vitesse est soit l'adsorption sur la surface des semences, soit l'intégration dans le réseau cristallin.

Comme cela est mentionné dans le chapitre 1 (paragraphe 1.6.2) la tension interfaciale cristal-solution est une grandeur caractéristique des interactions entre les phases et intervient dans la cinétique de nucléation. Lors des expériences menées à composition constante, et lorsque les conditions de sursaturation sont établies, il existe dans certains cas, un temps de latence, avant le déclenchement de l'addition des réactifs montrant que le dépôt de cristaux intervient après un certain délai. Ce temps expérimental de latence ou d'induction (t_{ind}) correspondant à chaque température de la solution de travail (pour un taux constant de sursaturation de 7,6) permet de calculer la tension interfaciale ($\gamma_{\text{calcite-sol}}$) en traçant la représentation $\text{Ln } t_{\text{ind}} = f\left[\frac{1}{T^3 (\text{Ln } \Omega)^2}\right]$. En effet, la relation donnant la tension interfaciale est à sursaturation constante est (voir chapitre 1):

$$\gamma_{gl} = \left[\frac{3 p k_B^3}{16 \pi V_m^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Eq. 2-22})$$

Où p représente la pente de la droite expérimentale $\text{Ln } t_{\text{ind}} = f\left[\frac{1}{T^3 (\text{Ln } \Omega)^2}\right]$, k_B est la constante de Boltzmann = $1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et V_m correspond au volume d'un cristal (ici la calcite) exprimé en m^3 .

Le volume $V_{m \text{ calcite}}$ est obtenu par la relation $V_{m \text{ calcite}} = \frac{M_{\text{calcite}}}{N_A \rho_{\text{calcite}}}$

Où M_{calcite} est la masse molaire de la calcite exprimée en Kg.mol^{-1} (ici $M_{\text{calcite}} = 0,10009 \text{ Kg.mol}^{-1}$), N_A est le nombre d'Avogadro égal à $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et ρ_{calcite} est la masse volumique de la calcite exprimée en Kg.m^{-3} (ici $\rho_{\text{calcite}} = 2710 \text{ Kg.m}^{-3}$).

La **figure 2.7** est un exemple de détermination expérimentale de la tension interfaciale correspondant à la calcite. La pente de la droite expérimentale étant de $4 \cdot 10^8$, l'application de la relation (Eq. 2-22) conduit à une valeur de tension interfaciale du cristal de calcite en contact avec une solution sursaturée de $25,5 \text{ mJ.m}^{-2}$.

La tension interfaciale de 64 mJ.m^{-2} correspondant à la calcite est rapportée dans les travaux de M.G Lioliou *et al.* [107] obtenue dans les conditions de pH de 8,5 et à la température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à différents taux de sursaturation. Une valeur de tension interfaciale de $51,75 \text{ mJ.m}^{-2}$ est également présentée dans les travaux de W. Hui *et al.* [170].

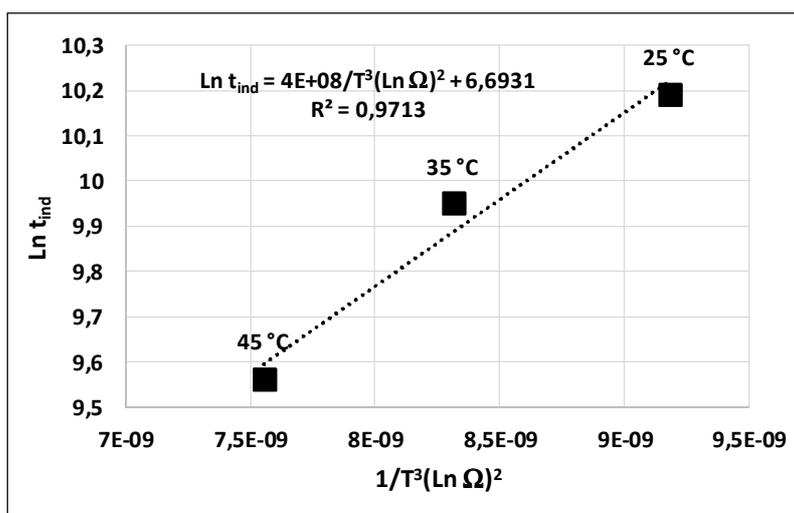


Figure 2-7 : Variation du temps d'induction en fonction de la température à taux de sursaturation constant de 7,6 - Détermination expérimentale de la tension interfaciale de la calcite

2.3.4. Influence de la nature des semences dans la solution de travail sur la vitesse de croissance cristalline

Les principales particules identifiées dans les dépôts solides prélevés sur les corps d'échange et également dans l'eau du circuit de refroidissement sont la calcite, la silice et l'illite (argile). Sur ces trois principales particules, la calcite constitue le minéral majoritaire et représente en moyenne 90,3 % suivi de la silice de 6,7 % et de l'illite à environ 3 %.

Il est proposé, dans ce paragraphe, de s'intéresser à l'influence de la nature de ces MES représentées par les semences « modèles » dans la solution de travail sur la vitesse de croissance de carbonate de calcium dans des conditions de sursaturation constante de 7,6, de température de 25 °C et à pH de 8,5. Afin de comparer l'effet de la nature de ces semences, la concentration de chaque type de semences utilisée dans ces expériences est fixée à 100 mg.L⁻¹.

La **figure 2-8** montre, dans ces conditions expérimentales, que la pente de la droite d'ajout de réactifs de compensation dans le réacteur, est plus élevée avec les semences de calcite ($6,70 \cdot 10^{-6} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) qu'avec les semences de silice ($2,10 \cdot 10^{-6} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) et d'illite ($6,00 \cdot 10^{-7} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). Elle se traduit par une vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium plus importante en présence de semences de calcite ($R_{calcite} = 3,57 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) qu'en présence de semences de silice ($R_{silice} = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$) et d'illite ($R_{illite} = 1,19 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$).

Par ailleurs, les essais réalisés à différentes températures avec le même taux de sursaturation de 7,6 en présence de semences de silice et d'illite ont permis de déterminer les énergies d'activation

correspondantes. Le **tableau 2-6** reporte les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium obtenues en utilisant ces semences à raison de 100 mg.L⁻¹.

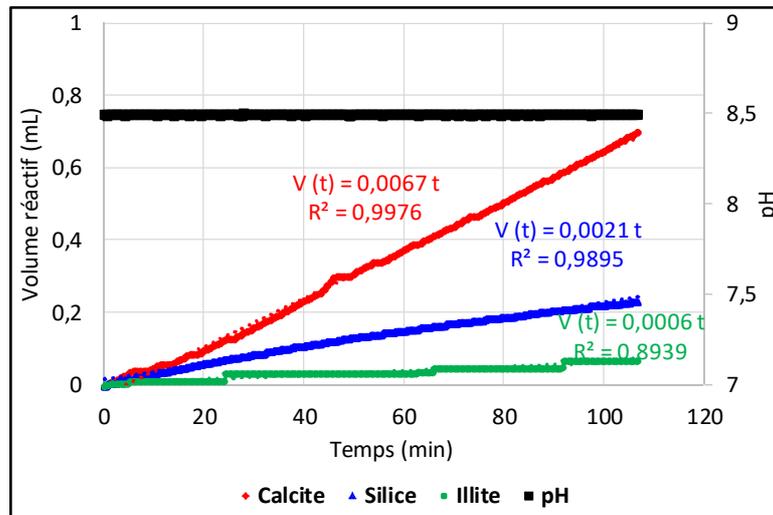


Figure 2-8 : Influence de la nature de semences sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium dans une solution de taux de sursaturation de 7,6 à la température de 25 °C

	25 °C	35 °C	45 °C	E _a (kJ.mol ⁻¹)
R_{calcite} (mol.m⁻².min⁻¹)	3,07 10 ⁻⁵	6,07 10 ⁻⁵	1,19 10 ⁻⁴	53,4
R_{silice} (mol.m⁻².min⁻¹)	1,37 10 ⁻⁵	3,00 10 ⁻⁵	6,58 10 ⁻⁵	61,9
R_{illite} (mol.m⁻².min⁻¹)	1,19 10 ⁻⁶	2,78 10 ⁻⁶	1,17 10 ⁻⁵	89,8

Tableau 2.6 : Influence de la température en présence de semences de silice et d'illite - Energies d'activation (E_a) correspondantes

Pour les trois types de semences, l'énergie d'activation correspondant à l'utilisation des semences d'illite est supérieure à celles obtenues avec les autres semences (E_{a illite} > E_{a silice} > E_{a calcite}) alors qu'en termes de vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium les semences d'illite conduisent à la vitesse la plus faible que les semences de silice et de calcite (R_{calcite} > R_{silice} > R_{illite}).

A notre connaissance, il y a peu de travaux dans la littérature menés sur la croissance des cristaux de carbonate de calcium en présence de semences de silice, permettant de comparer notre valeur d'énergie d'activation. Toutefois, les travaux de Q. Li *et al.* [171] menés dans une solution de taux de sursaturation de 44,7 à un pH situé dans la gamme de 7 à 8 ont rapportés une valeur d'énergie d'activation de formation de CaCO₃ sur la surface des semences de quartz de 45 ± 7 kJ.mol⁻¹. Malgré des conditions expérimentales différentes aux nôtres, cette valeur d'énergie d'activation est relativement proche de la nôtre (61,9 kJ.mol⁻¹). Quant à l'énergie d'activation correspondant aux semences d'illite, il n'y a pas de travaux permettant de faire une comparaison avec notre valeur.

Comme dans le cas des semences de calcite, les tensions interfaciales correspondant aux semences de silice et d'illite dans nos conditions expérimentales peuvent être également obtenues par la méthode à températures variables dans la gamme de 25 à 45 °C pour un taux de sursaturation constant de 7,6 (cf. **tableau 2-7**).

Nature des semences	Tension interfaciale (mJ.m^{-2})
Silice	42,4
Illite	8,9

Tableau 2.7 : Tension interfaciale des semences de silice et d'illite en contact de la solution de travail à taux de sursaturation de 7,6 de $\text{pH} = 8,5$

La valeur de la tension interfaciale des semences de silice en contact avec une solution de travail de 7,6 de 42,4 mJ.m^{-2} obtenue expérimentalement est relativement proche de la valeur reportée dans les travaux de W. Hui *et al.* [170] (39,2 mJ.m^{-2}). D'autre valeur de 73,7 mJ.m^{-2} supérieure à la nôtre, obtenue avec les semences en quartz similaires à la silice, est également reportée dans la littérature [172].

En ce qui concerne la tension interfaciale de semences d'illite, à notre connaissance, il n'y a pas de travaux antérieurs permettant une comparaison avec notre valeur expérimentale de 8,9 mJ.m^{-2} .

Les clichés MEB de caractérisation des dépôts en fin d'essai à 25 °C portés à la **figure 2-9** révèlent la présence des cristaux de calcite quelle que soit la nature de semences.

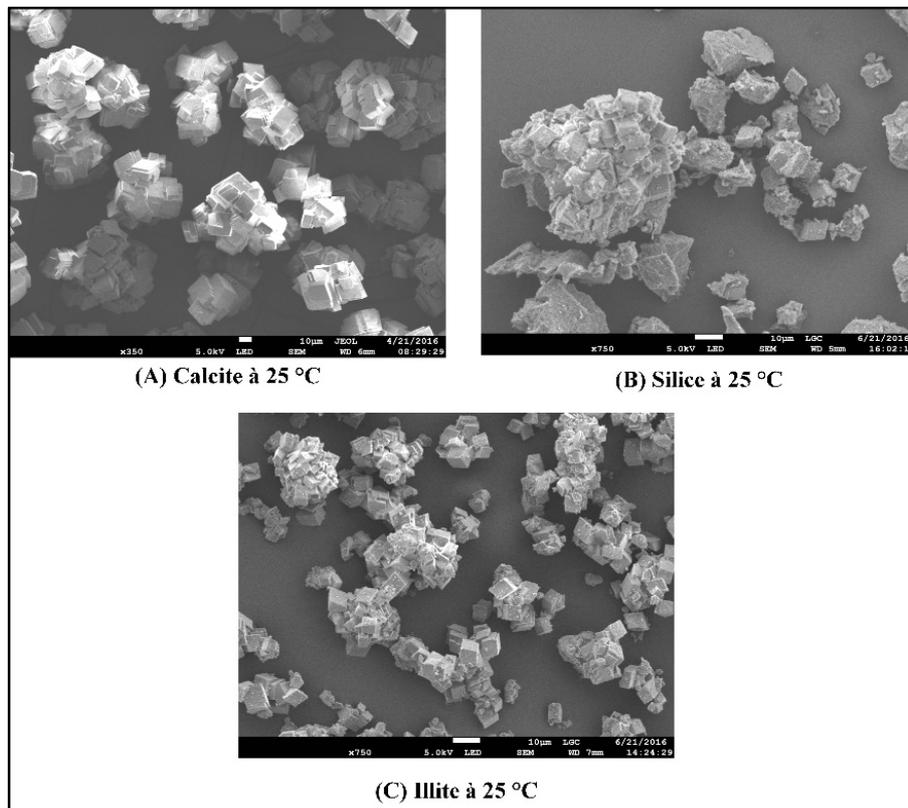


Figure 2-9 : Clichés MEB après des semences de calcite, de silice et d'illite après les essais dans une solution sursaturée à 25 °C

2.3.5. Influence du taux de sursaturation de la solution de travail sur la vitesse de croissance cristalline

Les conditions d'exploitation du circuit de refroidissement conduisent à l'évaporation d'une partie d'eau à un débit estimé entre 0,75 et 0,80 m³.s⁻¹. Cette évaporation associée aux différentes températures en différents points du circuit de refroidissement a pour conséquence la variation des taux de sursaturation.

Après avoir étudié l'influence de la concentration en MES représentées par les semences « modèles » de calcite, l'influence de la température et l'influence de la nature des semences à taux de sursaturation constant de 7,6, il est proposé dans ce paragraphe de s'intéresser à l'influence des taux de sursaturation sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium.

Les expériences sont menées en présence des semences de calcite à raison de 100 mg.L⁻¹ (S_T = 1,995 10⁻² m²). La température de la solution de travail est maintenue constante à 35 °C avec un pH initial de 8,5.

Dans le **tableau 2-8** sont reportées les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium (R₀) obtenues à différents taux de sursaturation (Ω).

Ω	dV/dt (L.min ⁻¹)	R ₀ (mol.m ⁻² .min ⁻¹)
2,6	2,600 10 ⁻⁶	1,384 10 ⁻⁵
5	9,295 10 ⁻⁶	4,948 10 ⁻⁵
7,6	1,120 10 ⁻⁵	5,962 10 ⁻⁵
9,8	1,461 10 ⁻⁵	7,777 10 ⁻⁵
12	1,789 10 ⁻⁵	9,523 10 ⁻⁵

Tableau 2.8 : Influence du taux de sursaturation de la solution de travail sur la vitesse de croissance cristalline en présence de semences de calcite à 100 mg.L⁻¹ à température de 35 °C

Il existe un modèle empirique rapporté dans la littérature [164, 165] permettant de relier la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium au taux de sursaturation et d'obtenir plus d'informations sur le mécanisme gouvernant cette vitesse :

$$R_0 = k_0 (\Omega - 1)^n \quad (\text{Eq. 2-23})$$

Où R₀ représente notre vitesse de croissance cristalline exprimée en mol.m⁻².min⁻¹, k₀ est la constante de vitesse empirique exprimée en mol.m⁻².min⁻¹, Ω est le taux de sursaturation sans unité et n représente l'ordre apparent de la réaction. Les constantes k₀ et n sont obtenues expérimentalement en traçant la représentation log R₀ = f [log (Ω - 1)]. La **figure 2-10** représente l'évolution de la vitesse de croissance de carbonate de calcium avec le taux de sursaturation reportée dans le **tableau 2-8**.

En transformant la relation (Eq. 2-23) sous sa forme linéaire du type log R₀ = n log (Ω - 1) + log k₀, les constantes k et n sont déterminées expérimentalement par identification : k₀ = 9,947 10⁻⁶ mol.m⁻².min⁻¹ et n = 0,9669 ≈ 1.

La constante cinétique (k_0) obtenue dans nos conditions expérimentales de $9,947 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ est du même ordre de grandeur de la valeur de k_0 reportée dans les travaux de Y-P Lin *et al.* [165] ($k_0 = 1,356 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) réalisés en utilisant les semences de calcite avec un taux de sursaturation de 2,97 à 14,55 dans la gamme de pH de 7,7 à 8,4.

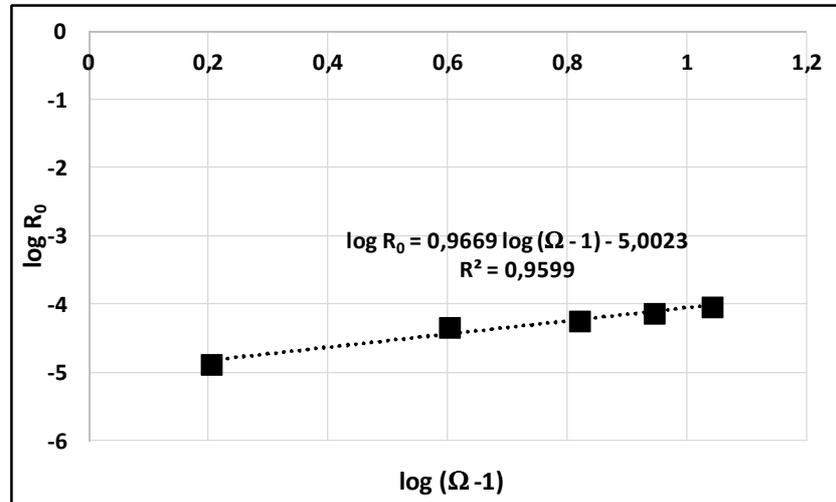


Figure 2-10 : Influence du taux de sursaturation sur la vitesse de croissance cristalline en présence de semences de calcite à 100 mg.L^{-1} à 35 °C

Dans nos conditions expérimentales, la valeur d'ordre apparent de la réaction obtenue ($n = 0,9669$) est relativement proche de la valeur rapportée dans les travaux de C. Jimenez-Lopez *et al.* [173] ($n = 1,09$), de R. Shiraki *et al.* [174] ($n = 1,09$), de C. Romanek *et al.* [175] ($n = 1,22 \pm 0,08$) et de Y-P Lin *et al.* [165] ($n = 1,36$). En s'appuyant sur les résultats rapportés dans les travaux de Katrin I. Parsieglia *et al.* [164], pour $n = 1$, la cinétique de croissance des cristaux de carbonate de calcium pourrait être gouvernée soit par l'adsorption à la surface des semences, soit par la diffusion.

2.4. Conclusions

Au terme de ce chapitre relatif à la mise en œuvre du dispositif à composition constante en vue de réaliser des expériences en conditions se rapprochant des conditions opérationnelles d'un circuit de refroidissement, il nous paraît important de rappeler et de mettre en relief l'essentiel des résultats obtenus.

A la lumière des expériences menées sur les trois types de semences « modèles » (calcite, silice et illite) des MES rencontrées dans les dépôts solides prélevés sur les corps d'échange de chaleur et dans l'eau du circuit de refroidissement industriel, les points à retenir sont les suivants :

En conditions contrôlées du dispositif à composition constante ($\Omega = 7,6$, $\text{pH} = 8,5$, température de 25 °C), en présence des semences de calcite à différentes concentrations (10 à 300 mg.L^{-1}), la vitesse de

croissance des cristaux de carbonate de calcium (R_0) augmente avec l'augmentation de la concentration de semences (à forte concentration en semences, la formation des agrégats de semences conduirait à la réduction de la surface totale de contact et à l'augmentation de la vitesse de croissance cristalline).

Dans les mêmes conditions, en maintenant constante la concentration en semences de calcite à 100 mg.L^{-1} et en faisant varier la température dans la gamme de températures d'exploitation du circuit de refroidissement (25 à 45 °C), la vitesse de croissance cristalline augmente également lorsque la température augmente. Cet effet de la température sur la vitesse de croissance en présence de semences de calcite est caractérisé, dans nos conditions expérimentales, par une énergie d'activation de $53,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et une tension interfaciale de $25,5 \text{ mJ.m}^{-2}$.

Dans les conditions constantes de température (35 °C) et de concentration en semences de calcite (100 mg.L^{-1}), la vitesse de croissance augmente avec l'augmentation du taux de sursaturation. Cette variation suggère que l'étape déterminant la vitesse de croissance peut être soit l'adsorption, soit la diffusion.

Pour la même concentration testée (100 mg.L^{-1}), la température de la solution constante (35 °C), la croissance de carbonate de calcium sur la surface apportée par les semences de calcite est plus rapide que sur la surface des semences de silice et sur la surface des semences de l'illite ($R_{\text{calcite}} > R_{\text{silice}} > R_{\text{illite}}$). Cette différence de vitesse de croissance entre ces trois types de semences est confirmée quelle que soit la température de la solution dans la gamme de 25 à 45 °C. En revanche, en termes d'énergie d'activation (E_a), la faible vitesse de croissance en présence des semences d'illite se traduit par une énergie d'activation supérieure à celle obtenue avec les semences de silice et de calcite ($E_{a \text{ illite}} > E_{a \text{ silice}} > E_{a \text{ calcite}}$). La tension interfaciale résultant des semences d'illite ($\gamma_{\text{illite}} = 8,9 \text{ mJ.m}^{-2}$) est la plus faible que les deux types de semences ($\gamma_{\text{silice}} = 42,4 \text{ mJ.m}^{-2}$, $\gamma_{\text{calcite}} = 25,5 \text{ mJ.m}^{-2}$).

La fluctuation de la concentration en MES dans l'eau d'appoint du circuit de refroidissement industriel, dans la gamme de concentrations de 10 à 300 mg.L^{-1} , devrait conduire à une augmentation, de façon exponentielle, de la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium. La différence de températures en différents points du circuit de refroidissement conduirait à des vitesses de croissance cristalline différentes : la vitesse est plus importante en sortie du condenseur (45 °C) et elle est la plus faible dans le bassin froid (25 °C). La variation des taux de sursaturation dans le circuit de refroidissement résultant des conditions opérationnelles (évaporation de l'eau dans la tour de refroidissement et températures en différents points du circuit) en présence de MES contribuerait à l'augmentation de la vitesse de croissance.

**CHAPITRE 3 : INFLUENCE
D'ADDITIFS SUR LA
CRISTALLISATION DE CaCO_3 EN
CONDITIONS CONTROLEES**

Il est proposé, dans ce présent chapitre, de poursuivre les expériences en utilisant le dispositif de croissance à composition constante, pour étudier l'influence d'additifs polymériques sur la cristallisation de carbonate de calcium en conditions contrôlées.

Ce 3^{ème} chapitre comporte trois principales parties. La première est consacrée à la démarche de sélection des additifs polymériques en s'appuyant sur des critères de réglementation en matière de protection du milieu aquatique et sur d'autres critères tels que le taux de biodégradation et l'efficacité d'inhibition. La deuxième partie est consacrée à la détermination des mécanismes d'adsorption des additifs polymériques en surface des semences, par la mise au point d'une méthode de mesure des isothermes d'adsorption. Enfin, la dernière partie est consacrée aux essais expérimentaux permettant de tester l'efficacité et comprendre les mécanismes d'inhibition de la cristallisation du carbonate de calcium, par les additifs choisis : polymériques et conventionnels d'une part et dit « verts » d'autre part.

3.1 Choix des additifs

3.1.1. Evolutions de l'utilisation des additifs : contextes environnemental et réglementaire

Chronologiquement, les premiers inhibiteurs de tartre étaient des chélateurs carboxyles, tels que le Trilon A (acide nitrilotriacétique) et le Trilon B (sel disodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique : EDTA). Ils ont été élaborés dans la première moitié du 20^{ème} siècle en Allemagne et ont été utilisés, dans l'usine de production industrielle d'eau adoucie. Cependant, leurs concentrations, efficaces pour inhiber la formation du dépôt de carbonate de calcium étaient trop élevées. En effet, pour éviter la formation de 100 g de dépôt du carbonate de calcium, il fallait une quantité de Trilon B supérieure à 100 g [176].

Compte tenu de cette inefficacité et en particulier de l'impact environnemental de l'EDTA, une nouvelle génération d'inhibiteurs a été développée à partir des années 1970 [176]. Il s'agit de la famille des inhibiteurs renfermant des composés phosphorés tels les acides phosphoniques, les polyphosphates, les organophosphonates [177], les alkylphosphonates,...etc. Les phosphonates n'empêchent pas la formation de phase insoluble dans l'eau mais stabilisent les dispersions colloïdales de carbonates et de sulfates de calcium. Cependant, l'inconvénient des inhibiteurs renfermant des composés phosphorés est qu'ils ne sont pas biodégradables [178, 179, 180, 181, 182] et contribuent à l'eutrophisation du milieu récepteur [177, 183, 184].

Depuis la mise en place d'un accord-cadre entre les entreprises et l'Etat (juillet 1991) réduisant de 50 % les rejets de phosphates, suivi d'une interdiction totale dans les produits lessiviels et détergents (Loi de juillet 2007), les inhibiteurs polymériques à faible teneur en composés phosphorés ou azotés tels que les phosphinopolyacrylates (PPCA), les 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylates (PBTC), les polyacrylamides ont été développés à partir des années 2000. Ces inhibiteurs présentent de bonnes

performances en termes d'inhibition de dépôt de tartre, bien que les composés contribuant à l'eutrophisation sont toujours présents, mais en faible teneur.

La mise en place de ces différentes réglementations visant à protéger le milieu aquatique contre le phénomène d'eutrophisation est efficace et s'est traduite par la diminution de la teneur en phosphate dans les rivières comme montre la **figure 3-1**. En revanche, cette décroissance de la concentration en phosphate a accentué la problématique d'entartrage des corps d'échange de chaleur du circuit de refroidissement industriel.

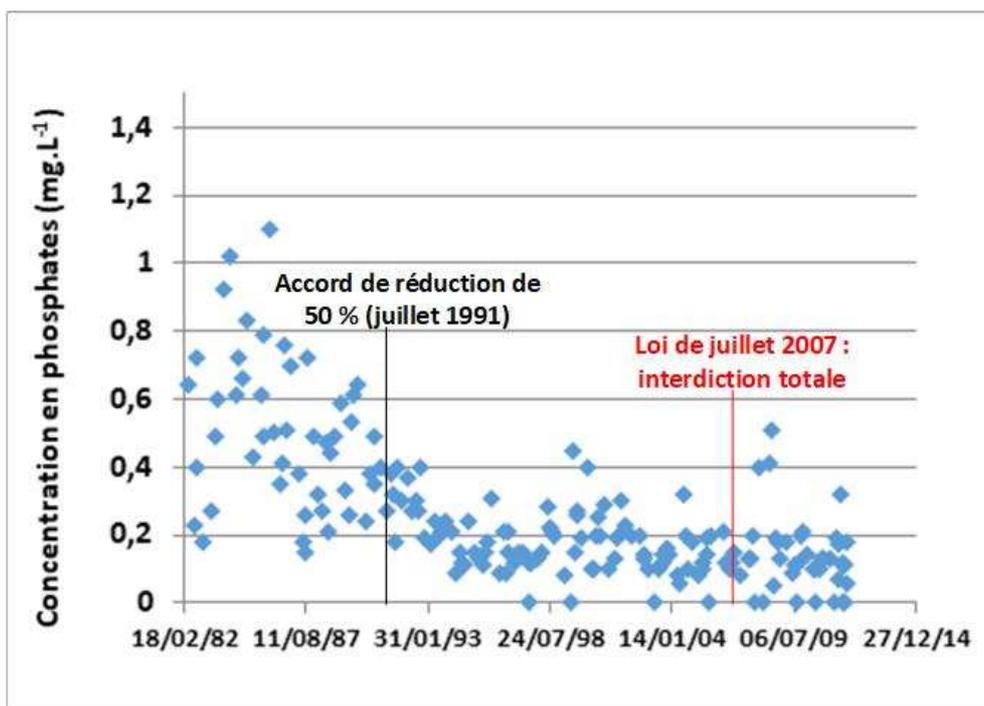


Figure 3-1 : Evolution des teneurs en phosphates dans le Rhône pendant plusieurs décennies en amont du circuit de refroidissement industriel [19]

L'appauvrissement de phosphates dans l'eau de rivière a conduit l'industriel à mettre en place, depuis l'apparition de l'entartrage, un traitement de l'eau du circuit, par injection d'un acide fort, afin de limiter la formation de dépôt de tartre sur les corps d'échange de chaleur. Cependant, pour limiter la quantité d'acide fort consommé, depuis quelques années, le recours à des additifs polymériques en complément de l'injection d'acide, est mis en œuvre. Par ailleurs, une autre raison d'utilisation des additifs polymériques est que l'efficacité de traitement à l'acide fort s'est révélée réduite par la présence naturelle de MES dans l'eau de rivière arrivant dans le circuit de refroidissement industriel.

En résumé, les exigences réglementaires en matière de rejet des composés phosphorés et azotés constituent le premier critère à prendre en compte pour le choix des additifs polymériques (sans phosphore, sans azote).

Nous nous intéressons ici à deux catégories d'additifs polymériques : des additifs « conventionnels » et des additifs qualifiés de « verts et biodégradables ».

3.1.2. Additifs « conventionnels » : citrate, homopolymère acrylique, copolymère carboxylique

Pour répondre aux exigences réglementaires relatives à la présence des composés phosphorés et azotés, les inhibiteurs polymériques plus respectueux de l'environnement ont été développés et mis sur le marché. Dans la famille des additifs « conventionnels », pour les expériences qui suivent, trois additifs sont choisis : citrate (acide citrique), homopolymère acrylique, copolymère carboxylique. Les principales caractéristiques de ces trois additifs sont reportées dans le **tableau 3-1**.

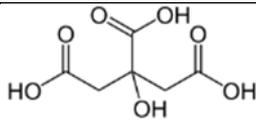
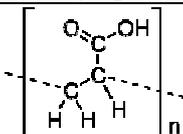
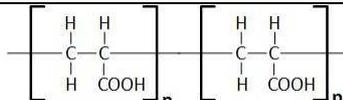
Caractéristiques	Acide citrique	Homopolymère acrylique	Copolymère carboxylique
Structure moléculaire			
Poids moléculaire moyen (g.mol ⁻¹)	192,12	2000	2000
Densité	1,66	1,25	1,30
pH à 25 °C	pKa ₁ = 3,13 ; pKa ₂ = 4,76 ; pKa ₃ = 6,40	3,6	4
Matière active (%)	-	48	55
Viscosité à 25 °C (mPa.s)	-	200	500

Tableau 3.1 : Caractéristiques des additifs "conventionnels" utilisés dans nos expériences

3.1.3. Additifs « verts »

Les travaux antérieurs montrent que certains additifs polymériques « conventionnels » sont peu biodégradables [176, 185, 186]. Ces additifs sont généralement caractérisés par une longue durée de vie et persistent pendant de nombreuses années après leur rejet dans le milieu récepteur. Pour limiter leur impact environnemental lorsqu'ils sont utilisés pour prévenir l'entartrage, une nouvelle génération d'inhibiteurs polymériques, qualifiés de « verts et biodégradables » a été synthétisée. Avant de s'intéresser aux propriétés de ces additifs « nouvelle génération », il est d'abord proposé de définir le qualificatif « vert et biodégradable ».

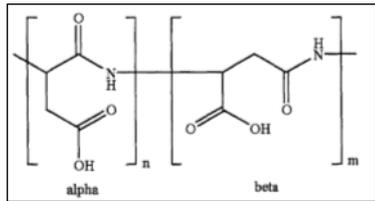
3.1.3.1. Définition des critères de classement des additifs polymériques verts et biodégradables

Les polymères verts sont dégradés dans l'environnement aquatique par l'action enzymatique de microorganismes en CO_2 , CH_4 , l'eau et d'autres substances naturelles. Un polymère est considéré comme facilement biodégradable s'il satisfait aux critères suivants :

1. Plus de 60 % de biodégradation dans les 28 jours [selon les tests de biodégradation de l'ASTM (American Society for Testing and Materials) et/ou de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE)] sinon, pour une biodégradation inférieure à 20 %, le produit chimique doit être remplacé.
2. La CL_{50} (concentration létale pour 50 % de la population de l'échantillon) ou CE_{50} (concentration maximale efficace chez 50 % de la population) qui est utilisée pour évaluer la toxicité doit être $> 1 \text{ mg.L}^{-1}$ pour les espèces inorganiques et CL_{50} ou $CE_{50} > 10 \text{ mg.L}^{-1}$ pour les espèces biologiques.
3. La bioaccumulation donnée par $(P_{ow}) < 3$ (P_{ow} représente le coefficient de partage octanol/eau). Lorsqu'un produit chimique répond à deux des trois exigences précédentes, et que sa biodégradabilité est supérieure à 20 % en 28 jours, il peut être inscrit sur la liste PLONOR (risque faible ou nul).

Suivant les critères définis par l'OCDE (302B ou 306), afin d'assurer sa biodégradabilité, la molécule d'additif polymérique doit avoir une faible masse moléculaire ($< 2000 \text{ g.mol}^{-1}$), une solubilité supérieure à 2 mg.L^{-1} , un nombre limité de noyaux aromatiques et peu de ramification dans sa formulation et elle ne doit pas contenir des atomes d'halogène.

Le **tableau 3-2** regroupe les additifs polymériques « verts » identifiés dans la littérature et leurs effets sur la formation de carbonate de calcium. Ces additifs polymériques sont retenus sur la base du critère de taux de biodégradation selon les guides de l'OCDE 302B et 306.

Inhibiteur	Structure moléculaire	Concentration (mg.L^{-1})	Effet	Taux de biodégradation
Acide polyaspartique (PASP)		0,25 [140] – 4 [142]– 22 [142]	Modifie la morphologie des cristaux $CaCO_3$ et retarde leur précipitation [140]. Taux d'inhibition de 90 à 100 %	83 à 87 % en 28 jours selon les tests définis par lignes directrices de l'OCDE 302B [186] 75,1 % en 28 jours [187]

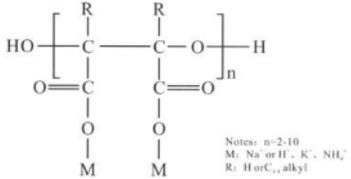
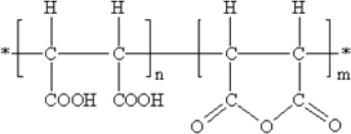
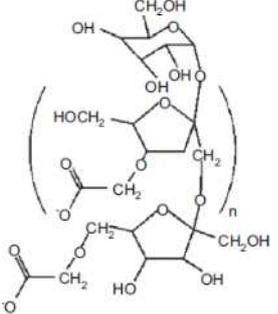
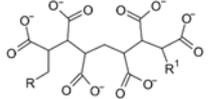
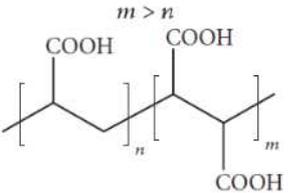
<p>Acide Polyepoxysuccinique (PESA)</p>	 <p>Notes: n=2-10 M: Na⁺ or H⁺, K⁺, NH₄⁺ R: H or C₁-alkyl</p>	<p>0,3 - 10 [140] - 15 [188] - 20 [189]</p>	<p>Inhibiteur de formation de tartre et de corrosion biodégradable et un agent complexant (ligand des ions Métalliques) [140, 144] - Taux d'inhibition de 90 [190] à 95 % [189]</p>	<p>93,5 % à 28 jours [190]</p>
<p>Acide polymaleïque (PMA)</p>		<p>10 [191]</p>	<p>PMA inhibe la formation de carbonate de calcium au moins en partie en formant un film sur la surface du cristal [191]</p>	<p>54,9 % en 28 jours selon les tests définis par lignes directrices de l'OCDE 302B [186]</p>
<p>Carboxyméthyl Inuline (CMI)</p>		<p>1,5-5 [192]- 30 [144]</p>	<p>CMI affecte la cinétique de cristallisation de la calcite en interagissant avec les ions Ca²⁺ de la surface cristalline avec leurs groupes carboxyles terminaux latéraux [144]</p>	<p>Supérieur à 20 % selon OCDE 306</p>
<p>Acide polycarboxylique (APC)</p>		<p>11 à 30 [193]</p>	<p>APC inhibe la formation de carbonate de calcium. Taux d'inhibition de 91 % [193].</p>	<p>68,6 % selon OCDE 306</p>
<p>Poly(Co-maléique acrylique) (PCMA)</p>	 <p>$m > n$</p>	<p>0,5 - 1</p>	<p>PCMA inhibe à la formation de dépôt de CaSO₄ avec un taux d'inhibition de 100 % [177]</p>	<p>Pas de donnée</p>

Tableau 3.2 : Additifs polymériques "verts et biodégradables"

3.1.3.2. Additifs « verts » retenus : PESA et PASP

A l'issue de cette analyse, deux additifs polymériques « verts et biodégradables » sont retenus pour les essais sur le dispositif à composition constante, afin d'évaluer leur performance d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium. Ces deux additifs sont retenus d'une part pour leur taux de biodégradation supérieur au critère dicté par les lignes directrices de l'OCDE 302B et 306 et d'autre part, pour leur taux d'inhibition supérieur à 90 % avec des faibles concentrations d'utilisation. Le critère dose/efficacité constitue un élément clé qui conditionne le coût d'exploitation industriel d'un additif polymérique « vert et biodégradable ». Les caractéristiques de ces deux additifs polymériques sont reportées dans le **tableau 3-3**.

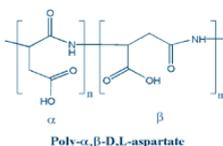
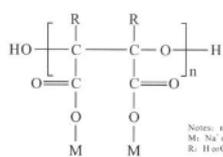
Caractéristiques	PASP	PESA
Structure moléculaire	 <p>Poly-α,β-D,L-aspartate</p>	 <p>Notes: n=2-10 M: Na or H, K, NH₄ R: H or C₁₋₄H₉yl</p>
Poids moléculaire moyen (g.mol ⁻¹)	2000-11000	-
Densité	solide	solide
pH à 25 °C	9-12	9-11
Matière active (%)	40	32
Viscosité à 25 °C (mPa.s)	solide	solide

Tableau 3.3 : Caractéristiques des additifs polymériques "verts et biodégradables" retenus pour les essais d'évaluation de la performance d'inhibition de la croissance de carbonate de calcium

3.2 Expériences préliminaires : détermination des mécanismes d'adsorption des additifs polymériques

La littérature abonde d'études de cristallisation du carbonate de calcium en présence d'additifs polymériques. L'ensemble des articles présentés en première partie de ce mémoire semblent converger vers un mécanisme d'inhibition de la croissance attribué à l'adsorption des molécules de polymères en surface des cristaux en croissance. Afin de déterminer ou de vérifier le type de mécanisme d'adsorption mis en jeu lors des essais sur le dispositif à composition constante, des essais de mesures d'adsorption ont été réalisés sur un polymère commercial (HA) et sur un polymère dit « vert » (PASP). Pour des raisons de clarté, les protocoles de détermination des isothermes d'adsorption ainsi que les méthodes analytiques développées lors de la thèse sur la détermination des traces de polymères en solution sont donnés dans les **ANNEXES 3-3** et **3-4** respectivement.

L'ensemble des résultats présentés dans cette partie, la concentration en semences est de 100 mg.L⁻¹ et la concentration en ions Ca²⁺ correspond à un niveau de sursaturation de 7,6 pour la calcite.

3.2.1. Adsorption de HA sur les semences de calcite

Après avoir mis au point et amélioré la méthode de dosage de HA résiduel par la méthode spectrophotométrique (ANNEXE 3-3), des mesures d'adsorption des molécules de HA sur les semences de calcite ont été réalisées en suivant la démarche et la méthode décrites en ANNEXE 3-4.

Sur la **figure 3-2** sont tracées les évolutions du rapport entre la quantité d'additif polymérique adsorbé sur les semences et la concentration résiduelle à l'équilibre d'additif polymérique en solution ($\frac{C_e}{Q_e}$) en fonction de la concentration en additif à l'équilibre (C_e) pour deux températures.

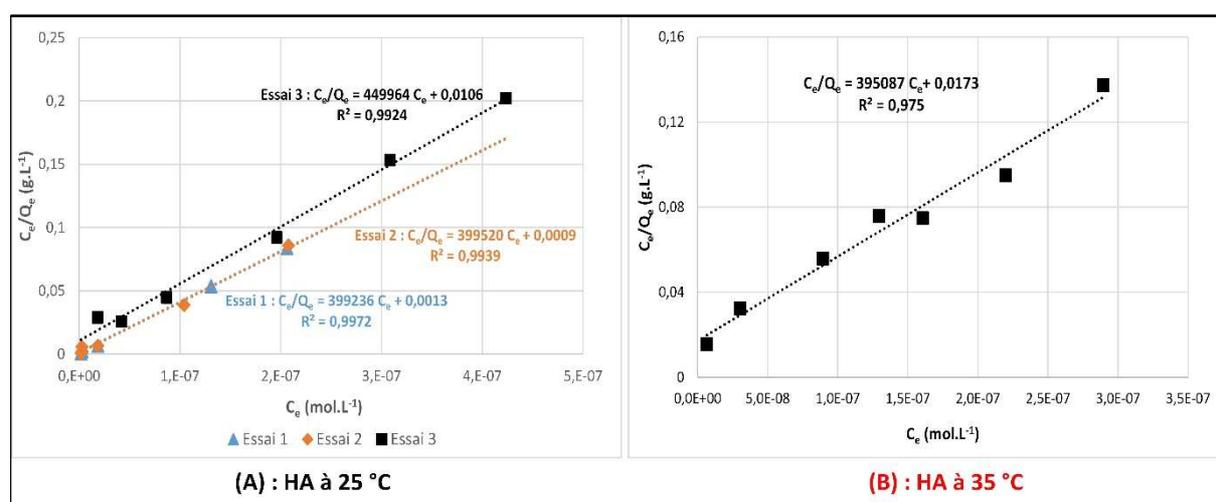


Figure 3-2 : Représentation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir des molécules de HA en présence de semences de calcite à 100 mg.L⁻¹ dans une solution de travail à sursaturation de 7,6 à 25 °C (A) et à 35 °C (B)

Ces graphes montrent que les évolutions de $\frac{C_e}{Q_e}$ en fonction de C_e sont linéaires. Cette linéarité permet d'utiliser un modèle d'adsorption de type Langmuir pour décrire l'adsorption des molécules de HA sur les semences de calcite :

$$Q_e = Q_m K_a \frac{C_e}{1 + K_a C_e} \quad (\text{Eq. 3-1})$$

Par identification à l'expression linéarisée d'isotherme d'adsorption de Langmuir (Eq. 3-1), les constantes Q_m et K_a , caractéristiques de l'adsorption déterminées pour différentes températures, sont données dans le **tableau 3-4**.

Caractéristiques d'adsorption	25 °C	35 °C
Q_m (mol HA.g ⁻¹ semences)	$2,41 \cdot 10^{-6} \pm 1,24 \cdot 10^{-7}$	$2,53 \cdot 10^{-6}$
K_a (L.mol ⁻¹)	$2,64 \cdot 10^8 \pm 1,48 \cdot 10^8$	$2,28 \cdot 10^7$

Tableau 3.4 : Caractéristiques expérimentales d'adsorption de HA sur les semences de calcite à 25 °C et à 35 °C

La valeur moyenne de la constante d'affinité d'adsorption obtenue de $2,64 \cdot 10^8$ L.mol⁻¹ par les essais d'adsorption à 25 °C, dans nos conditions expérimentales, est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans les travaux de P.G. Klepetsanis *et al.* [168] pour l'acide polyacrylique à 25 °C ($K_a = 1,60$

10^9 L.mol^{-1}). Par ailleurs, la constante d'affinité d'adsorption décroît, d'environ d'un facteur 10, quand la température de la solution augmente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les capacités maximales d'adsorption (Q_m) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ portées dans le **tableau 3-4** passent de $2,50 \cdot 10^{-6} \text{ mol HA.g}^{-1}$ ($5,0 \text{ mg.g}^{-1}$ semences) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ à $2,53 \cdot 10^{-6} \text{ mol HA.g}^{-1}$ à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5,1 \text{ mg.g}^{-1}$ semences). A $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pour saturer la surface d'un gramme de semences de calcite dans la solution de taux de sursaturation de 7,6, il est nécessaire d'apporter $5,0 \text{ mg}$ de HA. Cette quantité de HA doit être augmentée à $5,1 \text{ mg}$ lorsque la température de la solution augmente à $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les résultats des essais d'adsorption ont permis de confirmer expérimentalement que le mécanisme d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium résulte de l'adsorption des molécules de l'additif HA sur la surface des semences de calcite suivant le modèle d'isotherme de Langmuir.

3.2.2. Adsorption de PASP sur les semences de calcite

Il est à souligner que le manque d'informations sur certaines caractéristiques des additifs « verts » commercialisés, notamment les masses molaires, constitue une difficulté supplémentaire. Le PASP commercial présente une large gamme de masses molaires allant de 2000 à $11\ 000 \text{ g.mol}^{-1}$ alors qu'aucune information sur la masse molaire de PESA n'est donnée par le fournisseur.

Afin d'obtenir des ordres de grandeurs de constantes d'adsorption, pour les essais d'adsorption réalisés avec le PASP, trois masses molaires ont été utilisées pour calculer les concentrations molaires en PASP utilisées dans le tracé des isothermes d'adsorption : $M_{\text{PASP}} = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{\text{PASP}} = 6500 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{PASP}} = 11000 \text{ g.mol}^{-1}$.

La **figure 3-3** montre les isothermes de Langmuir obtenues pour les trois masses molaires de PASP considérées. Les mesures d'adsorption sont réalisées dans les mêmes conditions que celles menées avec le HA. Les concentrations massiques initiales en PASP varient de $0,1$ à 1 mg.L^{-1} . La durée des essais d'adsorption est fixée à 6 jours. Le dosage de la concentration résiduelle en PASP à la fin d'essai est réalisé suivant le protocole présenté dans l'**ANNEXE 3-3**.

La linéarité des courbes présentées sur la **figure 3-3** est moins évidente que dans le cas du HA. Cette variabilité dans la mesure peut être attribuée à la répartition des poids moléculaires du PASP commercial. Toutefois, étant donné l'allure des courbes, nous conservons l'hypothèse que l'adsorption des polymères PASP suit une loi de Langmuir. Les constantes caractéristiques d'adsorption (Q_m , K_a) sont obtenues expérimentalement par identification à l'expression linéarisée de l'isotherme de Langmuir et sont reportées dans le **tableau 3-5**.

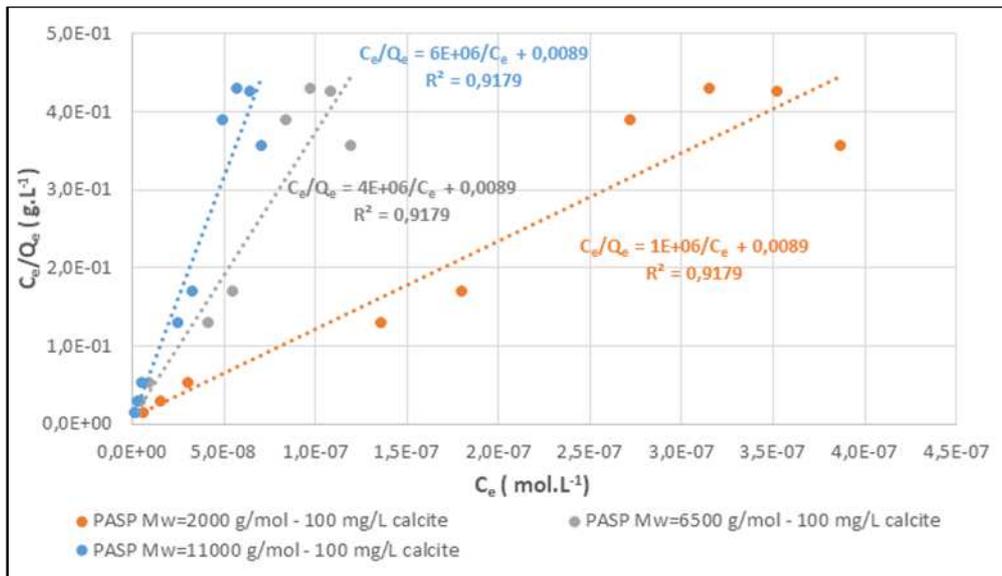


Figure 3-3 : Représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir correspondant à l'utilisation de PASP à différentes masses molaires considérées

Caractéristiques d'adsorption	$M_{\text{PASP}} = 2000$ g.mol^{-1}	$M_{\text{PASP}} = 6500$ g.mol^{-1}	$M_{\text{PASP}} = 11000$ g.mol^{-1}
Q_m (mol PASP.g ⁻¹ semences)	10^{-6}	$2,50 \cdot 10^{-7}$	$1,67 \cdot 10^{-7}$
K_a (L.mol ⁻¹)	$1,12 \cdot 10^8$	$4,49 \cdot 10^8$	$6,74 \cdot 10^8$

Tableau 3.5 : Constantes caractéristiques d'adsorption de PASP dans une solution de travail de taux de sursaturation de 7,6 à la température de 25 °C en présence de semences de calcite à 100 mg.L⁻¹

Ces expériences d'adsorption ont permis de montrer d'une part que l'adsorption des molécules de polymères suivait une adsorption telle que celle décrite par le modèle de Langmuir. D'autre part, ces expériences nous ont permis de déterminer la capacité maximale d'adsorption des différents polymères inhibiteurs et donc de définir une dose optimale pour la réalisation des expériences de croissance cristalline à composition constante.

3.3. Détermination de la vitesse de croissance en présence d'additifs

3.3.1. Additifs « conventionnels » : citrate, homopolymère acrylique, copolymère carboxylique

3.3.1.1. Influence de la nature d'additifs « conventionnels » sur la vitesse de croissance de carbonate de calcium

L'ensemble des essais est réalisé en conditions contrôlées sur le dispositif à composition constante. L'évaluation de la performance d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium par des additifs polymériques « conventionnels » et « verts et biodégradables » est menée en présence de semences de calcite à raison de 100 mg.L⁻¹ dans une solution de travail avec un taux de sursaturation de 7,6 à la température de 35 °C.

Le taux d'inhibition caractéristique de la performance de ces additifs, est évalué par la relation suivante (Eq. 3-2).

$$\text{Taux d'inhibition (\%)} : \eta = 100 \frac{R_0 - R_a}{R_0} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

Où R_0 ($\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) et R_a ($\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) représentent respectivement les vitesses de croissance en absence et en présence d'additif polymérique. Ces vitesses sont obtenues par la méthode de cristallisation à composition constante à partir de la relation ($R_0 = \frac{dV}{dt} \frac{C_R}{S_T}$) présentée dans le chapitre 2.

Les résultats obtenus en termes de volume d'ajout des solutions de réactifs en fonction du temps sont présentés sur la **figure 3-4**. Sur cette figure sont également reportées les pentes de compensation de l'appauvrissement des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} dans la solution de travail en présence de trois additifs « conventionnels ». La concentration de chacun des trois additifs est fixée à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

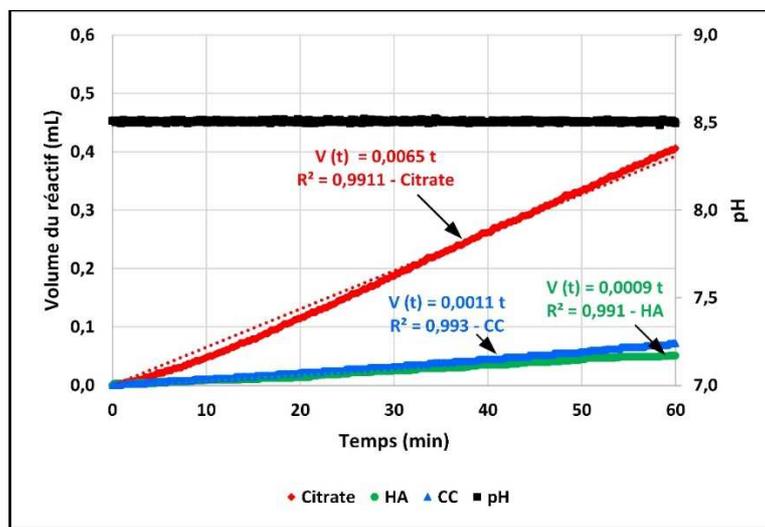


Figure 3-4 : Effet de la nature d'additif à concentration égale ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) sur la formation de CaCO_3 dans la solution de travail à sursaturation de 7,6 en présence de semences de calcite à 100 mg.L^{-1} à la température de 35°C

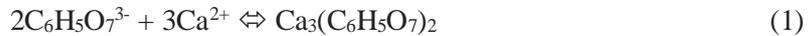
Les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium et les taux d'inhibition correspondant sont donnés dans le **tableau 3-6**.

Additif	dV/dt (L.min^{-1})	R_0 ($\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	R_a ($\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$)	Taux inhibition (%)
Citrate	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$6,07 \cdot 10^{-5}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	43
Homopolymère acrylique (HA)	$9,0 \cdot 10^{-7}$		$4,79 \cdot 10^{-6}$	92,1
Copolymère carboxylique (CC)	$1,1 \cdot 10^{-6}$		$5,86 \cdot 10^{-6}$	90,3

Tableau 3.6 : Effet de la nature d'additifs sur les vitesses de croissance cristalline et les taux d'inhibition à 35°C

Il apparaît clairement sur ce tableau que la présence d'un additif, quelle que soit sa concentration dans la solution de travail, conduit à une réduction de la vitesse de croissance. Sur les trois additifs testés, la vitesse de croissance cristalline obtenue avec la présence d'additif homopolymère acrylique (HA) est plus réduite qu'en présence d'additif copolymère carboxylique (CC). Il est à noter que les additifs polymériques conduisent à une réduction substantielle de la vitesse de croissance d'un facteur de 6 à 7 par rapport à l'additif citrique dans les mêmes conditions expérimentales. Soit : $R_{a \text{ citrate}} > R_{a \text{ CC}} > R_{a \text{ HA}}$.

Cette différence d'efficacité d'inhibition entre les additifs polymériques et l'additif citrique pourrait être due à leurs différents modes d'action sur la croissance des cristaux de carbonate de calcium. L'additif citrique pourrait complexer en partie les ions Ca^{2+} dans la solution en les rendant moins disponibles pour la croissance sur les sites actifs des semences de calcite selon la réaction :



Selon la réaction (1), il faut 2 moles d'additif citrique pour complexer 3 moles de Ca^{2+} libre. Dans les conditions de travail choisies (taux de sursaturation de 7,6) la solution contient $2,01 \cdot 10^{-3}$ mole de Ca^{2+} libre or seulement $2,60 \cdot 10^{-6}$ mole d'additif citrique ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) sont ajoutés dans la solution de travail. Pour que la réaction soit complète, il faudrait ajouter $1,34 \cdot 10^{-3}$ mole de $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ pour obtenir une complexation totale de Ca^{2+} libre, soit environ $257,4 \text{ mg.L}^{-1}$ d'additif citrique.

Quant aux additifs polymériques (HA et CC), comme les expériences d'adsorption l'ont montré, ils agissent sur la croissance des cristaux de carbonate de calcium en s'adsorbant sur la surface des semences de calcite en empêchant ainsi la croissance. En résumé, dans nos conditions expérimentales, les additifs polymériques présentent une meilleure efficacité d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium que l'additif citrique lequel est un inhibiteur par chélation du calcium.

3.3.1.2. Influence de la température sur la performance des additifs « conventionnels »

Comme présenté dans le chapitre 2 la gamme de températures d'exploitation (25 à 45 °C) contribue à modifier la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium dans le circuit de refroidissement industriel. Cette différence de températures aura-t-elle l'influence sur la performance d'inhibition de la croissance cristalline des additifs ?

Pour répondre à cette interrogation, il est proposé dans ce paragraphe de réaliser les expériences, dans les mêmes conditions que les précédents essais, c'est-à-dire, à un taux de sursaturation de 7,6 en présence des semences de calcite à 100 mg.L^{-1} avec une concentration de chaque additif maintenue constante de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

3.3.1.2.1. Influence de la température sur le taux d'inhibition de la croissance cristalline et sur l'énergie d'activation en présence des additifs

Le **tableau 3-7** donne les vitesses de croissances des cristaux de carbonate de calcium correspondant à chaque additif utilisé à différentes températures. Il est à noter, que quel que soit l'additif utilisé, la vitesse de croissance cristalline augmente lorsque la température de la solution de travail augmente. Cette variation de la vitesse de croissance en fonction de la température suit également une loi d'Arrhenius ($\mathbf{R}_a = \mathbf{k}e^{-\frac{E_a}{R_g T}}$). Comme dans le chapitre 2, l'énergie d'activation (E_a) peut être déterminée expérimentalement.

Additif	25 °C	35 °C	45 °C	E _a (kJ.mol ⁻¹)
	R _a (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _a (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _a (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	
Citrate	9,05 10 ⁻⁶	3,46 10 ⁻⁵	9,53 10 ⁻⁵	92,9 R ² = 0,996
Homopolymère acrylique (HA)	1,60 10 ⁻⁶	4,79 10 ⁻⁶	1,22 10 ⁻⁵	76,8 R ² = 0,997
Copolymère carboxylique (CC)	1,60 10 ⁻⁶	5,86 10 ⁻⁶	1,60 10 ⁻⁵	90,9 R ² = 0,997

Tableau 3.7 : Influence de la température sur la performance des additifs inhibiteurs de la croissance des cristaux de carbonate de calcium en présence des semences de calcite à 100 mg.L⁻¹ à taux de sursaturation de 7,6

L'évolution du taux d'inhibition correspondant à chaque additif utilisé à différentes températures est calculée dans le **tableau 3-8**.

Additif	25 °C	35 °C	45 °C
	Taux inhibition (%)	Taux inhibition (%)	Taux inhibition (%)
Citrate	70,5	43,0	19,9
Homopolymère acrylique (HA)	94,8	92,1	90,6
Copolymère carboxylique (CC)	94,8	90,3	86,6

Tableau 3.8 : Influence de la température sur les taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium

En présence d'additif, la vitesse de croissance des cristaux augmente lorsque la température de la solution de travail augmente. En conséquence, le taux d'inhibition décroît avec l'augmentation de la température et ce quel que soit le type d'additif utilisé (cf. **tableau 3-8**). Les deux tendances observées, dans nos conditions expérimentales, sont en accord avec celles observées dans les travaux menés par T. Neveux *et al.* [2] sur un pilote semi-industriel.

Sur les trois additifs « conventionnels » testés dans cette étude, l'additif homopolymère acrylique (HA) présente une meilleure performance d'inhibition que le copolymère carboxylique (CC) dans la gamme de températures d'exploitation d'un circuit de refroidissement : performance HA > performance CC > performance citrate. Par rapport à l'énergie d'activation (E_a) reportée dans le **tableau 3-7**, la meilleure performance de HA se traduit par une énergie d'activation plus faible que celle obtenue avec les deux autres additifs : E_{a citrate} > E_{a CC} > E_{a HA}.

Il est à noter que lors des essais avec le dispositif à composition constante, la concentration en HA de 0,5 mg.L⁻¹ en présence de semences de calcite de 100 mg.L⁻¹ (rapport HA sur semences de calcite de 5,0 mg.g⁻¹) dans une solution de taux de sursaturation de 7,6 à 25 °C, a permis un taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium de 94,8 %. L'obtention d'un tel taux d'inhibition est attribuable au fait que le rapport HA sur quantité de semences de calcite utilisé est équivalent à la capacité maximale d'adsorption obtenue à 25 °C. Lorsque la même concentration en HA (même rapport HA sur semences de calcite de 5,0 mg/g) est utilisée dans le dispositif à composition constante à 35 °C, le taux d'inhibition est réduit à 92,1 %. Cette réduction du taux d'inhibition de croissance cristalline peut être expliquée par le fait que le rapport HA sur semences de calcite utilisé à 35 °C est inférieur à la

valeur de la capacité maximale d'adsorption obtenue à la même température ($Q_{m\ 35\ ^\circ\text{C}} = 5,1\ \text{mg HA.g}^{-1}$ semences de calcite).

3.3.1.2.2. Influence de la température sur l'adsorption des molécules d'additif sur les semences de calcite

Le mécanisme d'inhibition de la vitesse de croissance cristalline peut être décrit comme une adsorption de molécules actives de l'additif sur des sites de croissance de la surface des minéraux. Comme montré précédemment, le processus d'adsorption des additifs polymériques peut être analysé à l'aide d'un modèle d'isotherme de type Langmuir. D'après les travaux de P.G. Klepetsanis *et al.* [194], l'influence de cette adsorption sur les vitesses de croissances peut être évaluée à partir de l'équation (Eq. 3-3) dont la démonstration est présentée dans l'ANNEXE 3-2.

$$\frac{R_0}{R_0 - R_a} = 1 + \frac{1}{K_a C_{add}} \quad (\text{Eq. 3-3})$$

Où R_0 et R_a représentent respectivement la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium en absence et en présence d'additif exprimée en $\text{mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$, K_a est la constante d'affinité d'adsorption exprimée en L.mol^{-1} , C_{add} représente la concentration molaire en additif utilisée, exprimée en mol.L^{-1} .

A partir de l'équation (Eq. 3-3) et des vitesses de croissance cristalline obtenues respectivement sans additif (R_0) et en présence d'additif (R_a) (**tableau 3-7**) obtenues à différentes températures, les constantes d'affinité d'adsorption K_a correspondant à chaque additif utilisé à différentes températures sont déterminées et reportées dans le **tableau 3-9**.

Additif	25 °C	35 °C	45 °C
	K_a (L.mol^{-1})	K_a (L.mol^{-1})	K_a (L.mol^{-1})
Citrate	$9,20\ 10^5$	$2,90\ 10^5$	$9,56\ 10^4$
Homopolymère acrylique (HA)	$7,28\ 10^7$	$4,70\ 10^7$	$3,50\ 10^7$
Copolymère carboxylique (CC)	$7,28\ 10^7$	$3,74\ 10^7$	$2,58\ 10^7$

Tableau 3.9 : Constante d'affinité d'adsorption des additifs utilisés à différentes températures à taux de sursaturation constante de $7,6 - \text{pH} = 8,5$

Concernant l'additif citrique, les constantes d'affinité d'adsorption correspondant à l'utilisation d'additif citrique obtenues, dans nos conditions expérimentales, sont du même ordre que les valeurs rapportées dans les travaux de M.M. Reddy *et al.* [195] ($0,61\ 10^5$ à $0,88\ 10^5\ \text{L.mol}^{-1}$).

Les travaux de Y-P Lin *et al.* [196] réalisés sur les inhibiteurs de croissance de calcite à base de polyphosphates de concentration de $5\ 10^{-8}\ \text{mol.L}^{-1}$, connus autrefois comme étant des inhibiteurs performants, présentent des valeurs de K_a à 25 °C, dans une solution de taux de sursaturation de 5,3, qui varient entre $4,06\ 10^7$ à $1,51\ 10^8\ \text{L.mol}^{-1}$. Ce qui est relativement proche de notre valeur de K_a obtenue ($7,28\ 10^7\ \text{L.mol}^{-1}$), dans nos conditions expérimentales, avec les additifs polymériques (HA et CC) à 25 °C.

Il est à noter que la constante d'affinité d'adsorption (K_a) diminue également lorsque la température de la solution de travail augmente et ce quel que soit l'additif. Les faibles affinités des molécules d'additif citrique par rapport aux additifs polymériques (rapport 80 à environ 300) vis-à-vis des semences de calcite, confirment le caractère complexant de l'additif citrique dans l'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium.

La décroissance du taux d'inhibition avec l'augmentation de la température observée lors des expériences d'adsorption et de croissance cristalline à sursaturation constante peut être expliquée par le fait que les molécules d'additif polymérique perdent leur affinité vis-à-vis de la surface des semences de calcite, laissant libres certains sites de croissance. Ces résultats suggèrent que l'adsorption des molécules d'additif est favorisée à basse température. Cette décroissance du taux d'inhibition a été également observée par T. Neveux *et al.* [2] lors des essais sur un pilote semi-industriel.

Sur le plan industriel, l'injection de l'additif polymérique dans l'eau d'appoint du circuit de refroidissement favoriserait l'adsorption des molécules d'additif sur la surface de MES et augmenterait l'efficacité d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium.

3.3.1.2.3. Détermination expérimentale de la tension interfaciale en présence d'additifs

Comme mentionné dans le chapitre 1, il y a deux manières d'obtenir expérimentalement la tension interfaciale à partir du temps d'induction (t_{ind}), soit à différentes températures, pour un taux de sursaturation constant, soit à différents taux de sursaturation pour une température constante. Dans notre cas, la détermination expérimentale de la tension interfaciale est réalisée par la méthode de la variation de la température à taux de sursaturation constant en traçant la représentation $\ln t_{ind} = f\left[\frac{1}{T^3 (\ln \Omega)^2}\right]$ et

en utilisant la relation (Eq. 2-22) définie dans le chapitre 2 : $\gamma_{gl} = \left[\frac{3 p k^3}{16 \pi V_m^2}\right]^{\frac{1}{3}}$

Où p représente la pente de la droite expérimentale, k est la constante de Boltzmann = $1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et V_m correspond au volume d'un cristal exprimé en m^3 ($V_{m \text{ calcite}} = 6,135 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$).

Le **tableau 3.10** donne les tensions interfaciales correspondant aux additifs utilisés.

Additif	$\gamma_{\text{calcite-additif}} \text{ (mJ.m}^{-2}\text{)}$
Citrate	34,7
Homopolymère acrylique (HA)	43,7
Copolymère carboxylique (CC)	34,7

Tableau 3.10 : Influence de l'additif sur la tension interfaciale dans une solution de taux de sursaturation de 7,6

Il est à rappeler que la tension interfaciale obtenue dans le chapitre 2, dans les mêmes conditions, en présence des semences de calcite en absence d'additif est de $25,5 \text{ mJ.m}^{-2}$. En comparant les valeurs obtenues en présence d'additifs reportées dans le **tableau 3.10**, on observe que l'adsorption des

molécules d'additif sur la surface d'un cristal de semences de calcite conduit à une modification de la tension interfaciale (γ_{gl}) entre la particule de calcite et la solution : (γ_{gl}) passe de 25,5 mJ.m⁻² en absence d'additif à 34,7 mJ.m⁻² en présence d'additifs CC et à 43,7 mJ.m⁻² en présence d'additif HA. Cette augmentation est confirmée par les observations rapportées dans les travaux de S. He *et al.* [197] montrant que la présence des inhibiteurs de tartre dans la solution de travail tend à augmenter la tension interfaciale, tout en augmentant le temps d'induction. Par ailleurs, d'autres travaux de S. He *et al.* [198] menés en utilisant un additif à base d'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique (HEDP) ont également établi que l'augmentation de la concentration en additif dans la solution, conduirait à une augmentation de la tension interfaciale. Cette augmentation de la tension interfaciale résultant de la présence des molécules d'additif pourrait être attribuée au fait que les molécules d'additif exposent leur partie hydrophobe à la solution après qu'elles s'adsorbent sur les sites de croissance des cristaux.

3.3.1.3. Influence de la concentration en additif polymérique sur la vitesse de croissance

Compte tenu de la bonne performance d'inhibition de l'additif HA, dans ce paragraphe, l'accent est mis sur l'influence de la concentration de cet additif sur l'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium.

En reprenant une loi d'adsorption de type Langmuir, la concentration en additif peut être reliée à l'inverse du taux d'inhibition [199, 144] (ANNEXE 3-2) :

$$\frac{R_0}{R_0 - R_a} = \frac{1}{1-b} + \frac{1}{(1-b)K_a} \frac{1}{C_{add}} \quad (\text{Eq. 3-4})$$

Où (1 - b) représente un facteur d'efficacité de l'additif, K_a est la constante d'affinité d'adsorption exprimée en L.mol⁻¹ et C_{add} représente la concentration en additif exprimée en mol.L⁻¹. Il est à noter que la relation (Eq. 3-3) utilisée précédemment est un cas particulier où la constante b de la relation généralisée (Eq. 3-4) est égale à 0. Les différentes constantes (1 - b, K_a) de la relation (Eq. 3-4) peuvent être obtenues expérimentalement en traçant la représentation $\frac{R_0}{R_0 - R_a} = f\left(\frac{1}{C_{add}}\right)$.

Dans le **tableau 3-11** sont reportées les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium obtenues avec les différentes concentrations en additif HA.

C_{HA} (mol.L ⁻¹)	dV/dt (L.min ⁻¹)	R_a (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Taux d'inhibition (%)
5,0 10 ⁻⁸	3,1 10 ⁻⁶	1,65 10 ⁻⁵	72,8
1,0 10 ⁻⁷	1,8 10 ⁻⁶	9,58 10 ⁻⁶	84,2
1,5 10 ⁻⁷	1,5 10 ⁻⁶	7,98 10 ⁻⁶	86,9
2,0 10 ⁻⁷	1,1 10 ⁻⁶	5,86 10 ⁻⁶	90,3
2,5 10 ⁻⁷	0,9 10 ⁻⁶	4,79 10 ⁻⁶	92,1

Tableau 3.11 : Influence de la concentration en HA sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium dans la solution de travail de taux de sursaturation de 7,6 à 35 °C avec des semences de calcite à 100 mg.L⁻¹

L'examen du **tableau 3-11** montre que le taux d'inhibition de la croissance cristalline augmente avec l'augmentation de la concentration en HA.

La **figure 3-5** représente l'évolution du rapport des vitesses de croissance en fonction de l'inverse de la concentration en HA.

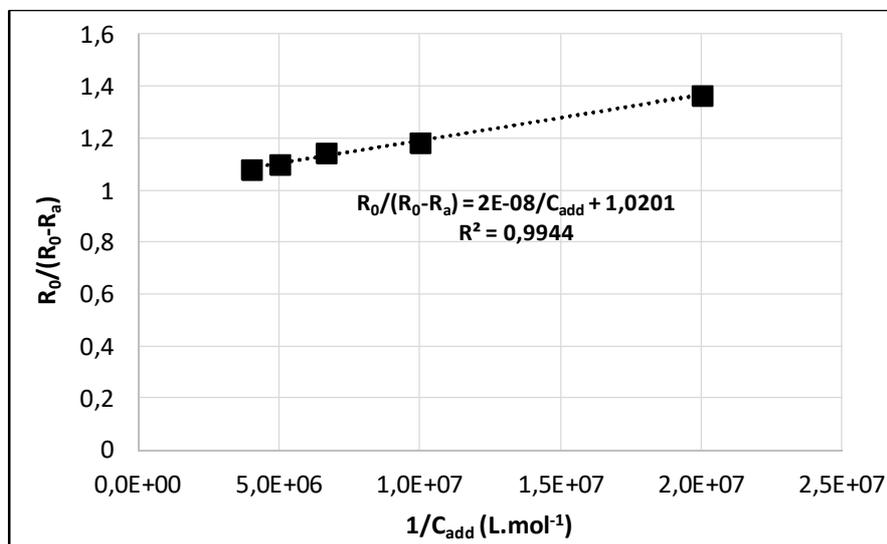


Figure 3-5 : Influence de la concentration en additif HA sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium à taux de sursaturation de 7,6 à la température de 35 °C avec des semences de calcite à 100 mg.L⁻¹

Comme dans le cas des expériences d'adsorption, la linéarité obtenue sur le graphe présenté sur la **figure 3-5** semble confirmé que l'adsorption des polymères peut être décrite à l'aide d'un modèle d'adsorption de type Langmuir. Par identification avec la relation généralisée (Eq. 3-4), les constantes $(1 - b)$ et K_a obtenues expérimentalement sont respectivement de 0,980 et de $5,101 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}$. Il est à noter que les valeurs de K_a obtenues par la relation particulière (Eq. 3-3) dans le paragraphe 3.2.1.2.2 ($K_a = 4,700 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}$) et obtenue par la relation généralisée (Eq. 3-4) ($K_a = 5,101 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}$) sont du même ordre de grandeur.

Il est à souligner que $R_0/(R_0-R_a)$ représente l'inverse du taux d'inhibition ($1/\text{taux d'inhibition}$). Par rapport à la droite expérimentale, lorsqu'on cherche à augmenter la concentration en additif HA à l'infini, $1/C_{add}$ tend vers 0 et $R_0/(R_0-R_a)$ tend vers une valeur limite égale à 1,0201. Par conséquent, le taux d'inhibition tend vers $1/1,02$, soit 0,980 (en pourcentage cela représente 98 %). En résumé, dans nos conditions expérimentales, même en augmentant la concentration en additif à l'infini, le taux maximal d'inhibition ne peut pas dépasser les 98 %.

En termes de morphologie des cristaux de carbonate de calcium, la caractérisation au microscope électronique de balayage (MEB) après métallisation est réalisée sur un échantillon de cristaux récupérés à la fin de l'essai en présence de HA à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ à la température de 35 °C. Le cliché MEB correspondant à l'essai réalisé avec les semences de calcite sans additif est également reporté sur la **figure 3-6** pour comparaison avec le cliché obtenu en présence de HA.

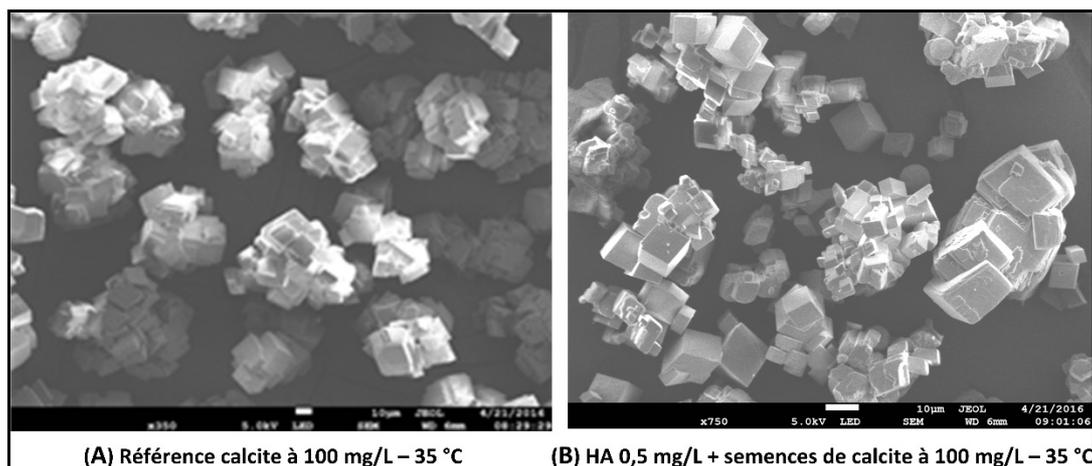


Figure 3-6 : Effet d'additif HA sur la morphologie des cristaux de carbonate de calcium

Dans nos conditions expérimentales, l'essai mené dans une solution sursaturée de 7,6 en présence de semences de calcite en absence d'additif conduit uniquement à la formation des cristaux rhomboédriques caractéristiques de la calcite (**figure 3-6A**). Lorsque les mêmes semences de calcite sont utilisées en présence d'additif HA à raison de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, les formes rhomboédriques de cristaux sont également identifiées sur le cliché MEB (**figure 3-6B**). Par conséquent, l'utilisation de HA ne modifie pas la morphologie rhomboédrique des cristaux obtenus.

Sur le plan industriel, les résultats obtenus à différentes concentrations en HA suggèrent qu'il n'est pas utile d'injecter trop d'additif dans le circuit de refroidissement sachant qu'on ne pourra pas inhiber plus de 98 % dû à l'effet seuil, sous peine d'une surconsommation d'additif conduisant à une augmentation importante du coût d'exploitation lié à l'achat et à l'approvisionnement en additif.

3.3.2. Additifs « verts » : PASP, PESA

Dans ce paragraphe, deux additifs « verts » (PESA et PASP) sélectionnés sur les critères de biodégradabilité et de rapport dose/efficacité d'inhibition de formation de tartre dont les caractéristiques sont présentées précédemment dans le **tableau 3-3** font l'objet d'une évaluation de performance dans nos conditions contrôlées. La même gamme de températures opérationnelles de 25 à 45 °C est appliquée.

3.3.2.1. Influence de la nature d'additifs « verts » sur la vitesse de croissance de carbonate de calcium

Par souci de comparaison avec les additifs « conventionnels », les conditions expérimentales sont identiques, c'est-à-dire, dans une solution de travail de taux de sursaturation de 7,6 à la température de

35 °C, en présence de semences de calcite à 100 mg.L⁻¹. La concentration « standard » de chaque additif « vert » est fixée à 0,5 mg.L⁻¹.

La **figure 3-7** fournit les tracés de consommation de réactifs dans le dispositif à composition constante, correspondant aux PESA (Polyépoxy succinique) (**figure 3-7A**) et PASP (Polyaspartique) (**figure 3-7B**).

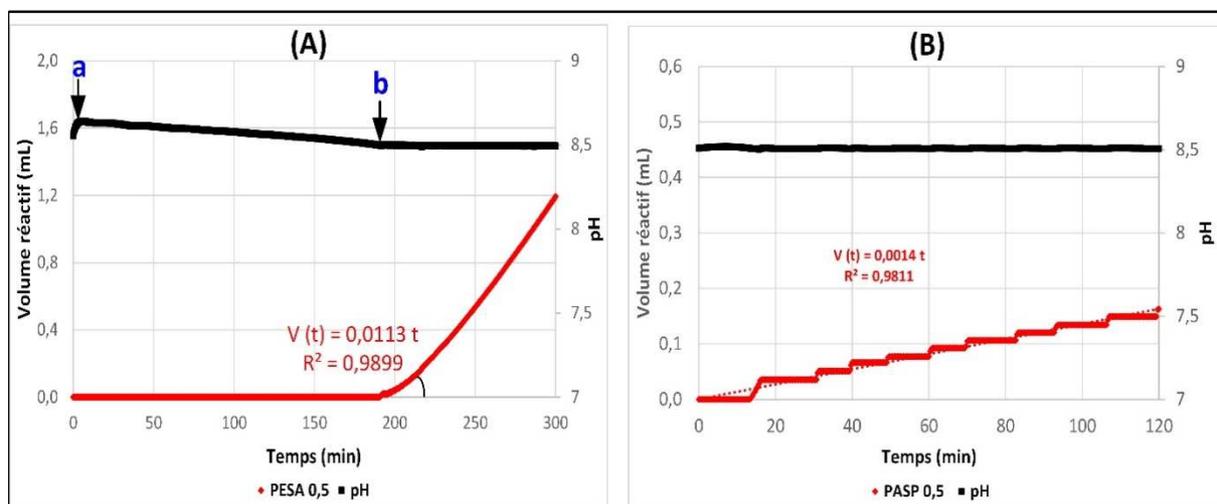


Figure 3-7 : Influence d'additifs PESA (A) et PASP (B) "verts" sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium à taux de sursaturation de 7,6 à la température de 35 °C avec des semences de calcite à 100 mg.L⁻¹ et concentration en additif de 0,5 mg.L⁻¹

Cette figure montre que les deux additifs « verts » présentent des comportements différents. Ces différences résident d'une part, au niveau de l'évolution de pH de la solution de travail et d'autre part au niveau du temps de latence apparent (c'est le temps à partir duquel les burettes automatiques contenant des réactifs du dispositif à composition constante se déclenchent pour compenser la croissance cristalline).

En présence de PESA, nous observons une montée de pH de la solution de travail pour atteindre une valeur maximale de 8,64 après seulement 5,7 minutes d'essai (point a) avant de décroître pour atteindre la valeur initiale de 8,50 au bout de 190,3 minutes (point b). Il n'y a aucun apport de réactifs dans le réacteur de précipitation pendant le temps de latence apparent. Au-delà de ce temps de latence apparent, la croissance rapide des cristaux de carbonate de calcium ($R_{PESA} = 6,02 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) est observée, caractérisée par une forte pente de compensation ($dV/dt = 1,13 \cdot 10^{-5} \text{ L.min}^{-1}$). Il est à rappeler que la vitesse de croissance cristalline (R_0) obtenue en absence d'additif avec les semences de calcite à 100 mg.L⁻¹ et dans les mêmes conditions de sursaturation (7,6) et de température (35 °C) était de $6,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$. Le taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium en présence de PESA reste très faible (inférieur à 1 %). Ce comportement suggère que le PESA n'est pas un inhibiteur de croissance.

Afin d'expliquer les variations de pH obtenus lors de la cristallisation du carbonate de calcium en présence de PESA, des dosages de Ca²⁺ libre (cf. protocole de dosage en ANNEXE 3-1) ont été effectués

sur des prélèvements de la solution de travail, entre le point **a** et le point **b** de la **figure 3-7A**. Ces analyses ont montré que, 6 minutes après l'introduction du PESA, 67 % du Ca^{2+} libre était consommé (cf. **tableau 3-12**). Au-delà de ces 6 minutes, la consommation de Ca^{2+} est restée pratiquement constante. Les mêmes taux de consommation de Ca^{2+} sont également obtenus dans des solutions de travail à différents taux de sursaturation à 35 °C (67,2 % à $\Omega = 9,8$ et à 70,0 % à $\Omega = 12$) pour la même concentration en PESA de 0,5 mg.L⁻¹.

Temps (min)	(Ca^{2+}) libre (mol.L ⁻¹)	Consommation de Ca^{2+} (%)
0	$2,01 \cdot 10^{-3}$	-
6,3 (point a)	$6,63 \cdot 10^{-4}$	67,0
100	$6,53 \cdot 10^{-4}$	67,5
190,3 (point b)	$6,34 \cdot 10^{-4}$	68,5

Tableau 3.12 : Evolution de la concentration en Ca^{2+} libre dans la solution de travail à taux de sursaturation de 7,6 à 35 °C en présence de PESA à 0,5 mg.L⁻¹

Une diminution brutale de la concentration en Ca^{2+} libre dans la solution de travail en début d'essai peut être expliquée par la complexation des ions Ca^{2+} libres par les molécules de PESA. En conséquence, les ions Ca^{2+} libres sont moins disponibles pour la formation de cristaux de carbonates de calcium et entraîne donc une chute de sursaturation. Cette complexation de Ca^{2+} libres, conduit à un excès de charges négatives résultant de la présence des ions HCO_3^- en excès dans la solution de travail. Afin d'assurer l'électroneutralité de la solution, un dégazage du CO_2 survient, accompagné de la formation des ions OH^- suivant la réaction $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_{2\text{gazeux}} + \text{OH}^-$. La formation des ions OH^- dans la solution pendant le dégazage du CO_2 explique la montée de pH observée sur la **figure 3.7A**.

L'effet de complexation des ions Ca^{2+} par les molécules d'additif PESA est également montré dans les travaux de H. Pesonen *et al.* [200] comme étant un bon ligand dans la complexation de Ca^{2+} .

L'ensemble des résultats relatifs à l'utilisation de PESA suggère que ce dernier est un inhibiteur de « nucléation ». Cette qualification peut être donnée en raison du temps de latence apparent relativement long résultant de son action complexante des ions Ca^{2+} libres entraînant une chute de sursaturation du milieu et donc une diminution de la cinétique de nucléation.

Lorsque l'additif PASP est utilisé (cf. **figure 3.7B**), dans les mêmes conditions que le PESA, le pH reste stable à 8,50 pendant toute la durée du test sans temps de latence apparent. Par ailleurs, la présence de PASP conduit à une vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium substantiellement plus réduite ($R_a = 7,45 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) que celle obtenue avec le PESA (facteur 8 environ). Dans ces conditions, le taux d'inhibition correspondant à l'utilisation d'additif PASP est évalué à 87,7 %. On peut le comparer à l'additif HA, l'un des meilleurs additifs « conventionnels » testés précédemment dans les mêmes conditions, et pour lequel le taux d'inhibition obtenu était de 92,1%. Ces différentes caractéristiques et son comportement similaire en termes de taux d'inhibition de croissance des cristaux de carbonate de calcium confèrent au PASP une propriété d'inhibiteur de la croissance.

Les cristaux issus des essais en présence de PESA et de PASP, ont été caractérisés au microscope électronique à balayage (MEB) après métallisation des échantillons. Les clichés correspondant sont montrés sur la **figure 3-8**. A titre de comparaison, un cliché correspondant à l'échantillon issu d'un essai en présence de semences de calcite en absence d'additif dans les mêmes conditions de sursaturation et de température est également ajouté sur la **figure 3-8A**.

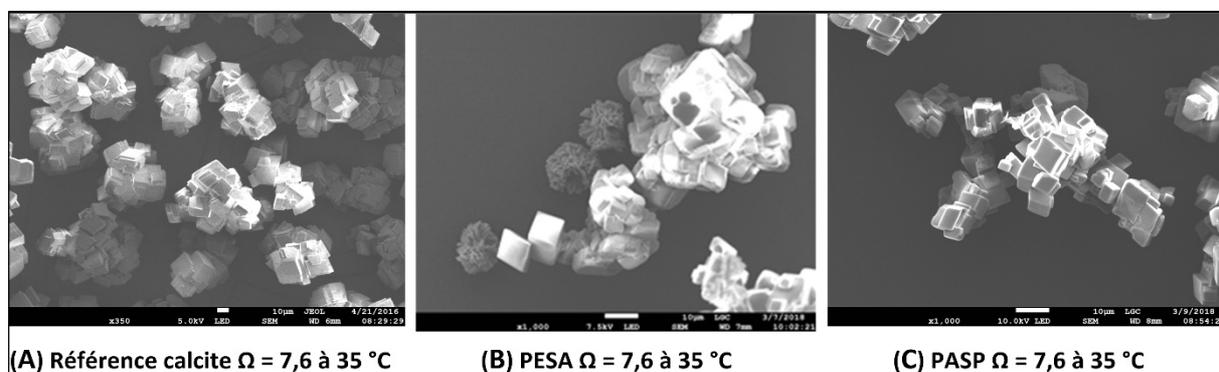


Figure 3-8 : Clichés MEB correspondant aux essais avec PESA (B) et PASP (C) et en absence d'additif (A)

Par comparaison avec le cliché de référence (**figure 3.8A**), les cristaux obtenus avec la présence de PASP sont également de la forme rhomboédrique (**figure 3.8C**). L'utilisation de PASP n'a pas modifié la forme cristalline des cristaux formés, comme c'était le cas pour l'additif « conventionnel » HA.

En revanche, le cliché correspondant à l'utilisation de PESA révèle la présence simultanée de cristaux d'aragonite et de calcite.

La présence d'aragonite est assez surprenante, car cette phase ne cristallise que dans des conditions extrêmes de température et de pression de manière homogène. C'est donc la nucléation hétérogène qui gouverne la formation d'aragonite. Lorsque le PESA est introduit dans la solution, une couche d'ions calcium est formée en surface du polymère par l'interaction des ions Ca^{2+} et les groupes carboxylates du polymère. La formation de cette couche initie le processus de nucléation en attirant des ions carbonates libres en solution. Des résultats similaires ont été obtenus par le groupe de H. Coëlfen, les auteurs proposent que les groupes carboxylates ordonnés servent d'oxyanions de substitution pour la nucléation de cristaux, induisant ainsi une orientation préférentielle des ions calcium et figeant la structure de la phase cristalline [201].

En résumé, dans nos conditions expérimentales, les résultats obtenus mettent en évidence que l'additif PESA est un inhibiteur de la nucléation de carbonate de calcium alors que l'additif PASP est un inhibiteur de croissance ayant un mécanisme d'action similaire aux additifs polymériques conventionnels.

3.3.2.2. Influence de la concentration en PESA et PASP sur le temps de latence apparent

Afin d'évaluer l'influence de la présence d'additifs sur la nucléation, des expériences de croissance cristalline à sursaturation constante (pH=7.6) ont été réalisées à 35°C en faisant varier la concentration en additifs en solution. La **figure 3-9** représente les évolutions du temps de latence apparent correspondant aux PESA (**figure 3-9A**) et PASP (**figure 3-9B**) à différentes concentrations de polymères en solution pour un niveau de sursaturation de 7,6 en présence de semences de calcite de 100 mg.L⁻¹.

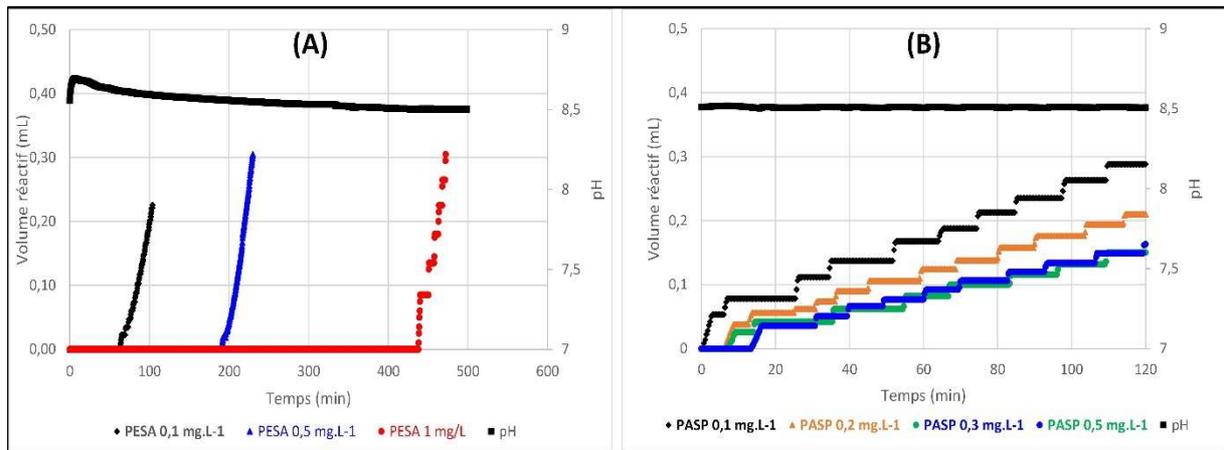


Figure 3-9 : Influence de la concentration en PESA et PASP sur le temps de latence apparente – (A) PESA et (B) PASP

Les temps de latence apparents correspondant aux PESA et PASP sont reportés dans le **tableau 3-12**, en fonction de la concentration.

Concentration (mg.L ⁻¹)	Temps de latence PESA (min)	Temps de latence PASP (min)
0,1	62,99	0,34
0,2	-	6,00
0,3	-	7,33
0,5	190,32	13,33
1	437,97	-

Tableau 3.13 : Temps de latence apparent de PESA et PASP en fonction de la concentration

Quel que soit l'additif utilisé, l'augmentation de la concentration en additif conduit à une augmentation du temps de latence apparent. Cependant, sur les deux additifs testés, le PESA présente des temps de latence nettement plus importants que le PASP pour les mêmes concentrations. En revanche, lorsque la nucléation s'est produite, l'introduction du PESA conduit à des taux d'inhibition de croissance très faibles voire nuls. Par exemple, pour une concentration en PESA à 0,1 mg.L⁻¹, après le temps de latence apparent de 62,99 minutes, la vitesse de croissance cristalline est $R_{\text{PESA}} = 6,28 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ alors que dans les mêmes conditions opératoires, la vitesse de croissance en absence d'additif (R_0) était de $6,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (cf. chapitre 2). L'égalité de ces deux vitesses montre que le taux d'inhibition de croissance cristalline est nul. Il faut cependant nuancer cette remarque car comme le montre les

caractérisations réalisées en diffraction de rayons X ou par microscopie, une autre phase cristalline apparaît lorsque l'additif PESA est introduit.

Pour la même concentration en PASP (0,1 mg.L⁻¹), le temps de latence apparent est réduit à 0,34 minutes, mais la vitesse de croissance cristalline est réduite à 1,44 10⁻⁵ mol.m⁻².min⁻¹ conduisant à un taux d'inhibition de 76,3 %.

Lorsque la concentration en PESA passe à 0,5 mg.L⁻¹, la vitesse de croissance cristalline, après le temps de latence apparent de 190,32 minutes, est évaluée à 5,00 10⁻⁵ mol.m⁻².min⁻¹ conduisant à un taux d'inhibition de croissance de 17,6 % alors qu'avec le PASP à la même concentration le taux d'inhibition de croissance de carbonate de calcium est évaluée à 87,7 % avec un temps de latence apparent seulement de 13,33 minutes.

Ces résultats confirment les caractères inhibiteurs de nucléation de PESA et de croissance de PASP. L'augmentation du temps de latence apparent engendrée avec la concentration en PESA et l'augmentation du taux d'inhibition de croissance générée avec la concentration en PASP conduisent à s'interroger sur leur action combinée en les mélangeant. C'est ce que nous proposons d'aborder au paragraphe 3.3.3.

3.3.2.3. Influence de la température sur la performance de PESA et PASP

Après avoir qualifié les deux additifs « verts » dans les conditions de température constante à 35 °C en présence des semences de calcite de 100 mg.L⁻¹, l'influence de la température sur les vitesses de croissance des cristaux est évaluée, dans la gamme de 25 à 45 °C, correspondant à la gamme de température opérationnelle des circuit de refroidissement.

3.3.2.3.1. Influence de la température sur la vitesse de croissance cristalline et sur l'énergie d'activation en présence des additifs

Les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium à différentes températures de la solution de travail pour une même concentration en PESA et PASP (0,5 mg.L⁻¹) sont reportées dans le **tableau 3-14**.

Additif	25 °C	35 °C	45 °C	E _a (kJ.mol ⁻¹)
	R _a (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _a (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _a (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	
PESA	2,98 10 ⁻⁵	6,02 10 ⁻⁵	1,18 10 ⁻⁴	54,3
PASP	3,73 10 ⁻⁶	7,45 10 ⁻⁶	3,19 10 ⁻⁵	84,3

Tableau 3.14 : Influence de la température sur la performance d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium par PESA et PASP à 0,5 mg.L⁻¹ en présence de semences de calcite à 100 mg.L⁻¹

Comme dans le cas des additifs « conventionnels » et quel que soit l'additif utilisé, la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium croît avec l'augmentation de la température de la solution de travail. Cette variation suggère également que la cinétique de croissance cristalline suit la

loi d'Arrhenius définie dans le chapitre 2 par la relation (19). En traçant la représentation $\ln R_a = f\left(\frac{1}{R_g T}\right)$, les énergies d'activation correspondant à chaque additif sont déterminées expérimentalement et sont reportées dans le **tableau 3.14**.

Il est à rappeler que l'énergie d'activation obtenue, dans le chapitre 2, avec les semences de calcite en absence d'additif était de $53,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et l'énergie d'activation obtenue précédemment avec l'un des meilleurs additifs « conventionnels » est de $76,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (additif HA).

L'énergie d'activation correspondant à l'utilisation de PESA ($54,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sensiblement égale à celle obtenue avec les semences de calcite ($53,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) suggère que les molécules de PESA ne s'adsorbent pas sur la surface des semences. La vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium observée après le temps de latence apparent avec l'utilisation de PESA n'est rien d'autre que celle obtenue avec les semences de calcite uniquement. Ce qui signifie que toutes les molécules de PESA introduites initialement dans le réacteur sont consommées en complexant les ions Ca^{2+} pendant la phase de latence.

L'énergie d'activation obtenue avec le PASP ($84,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) étant relativement proche de celle obtenue avec l'additif HA ($76,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) confirme le caractère inhibiteur de croissance de PASP.

3.3.2.3.1. Influence de la température sur le taux d'inhibition de la croissance et l'adsorption des molécules d'additif sur les semences de calcite

Le taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium obtenu avec les additifs « conventionnels » décroît avec l'augmentation de la température opérationnelle du circuit de refroidissement industriel.

Dans le **tableau 3-15** sont reportés les taux d'inhibition de croissance cristalline obtenus avec différentes températures de la solution de travail.

Additif	25 °C	35 °C	45 °C
	Taux d'inhibition (%)	Taux d'inhibition (%)	Taux d'inhibition (%)
PESA	3	0,9	0,8
PASP	87,9	87,7	73,2

Tableau 3.15 : Influence de la température sur le taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium de PESA et PASP à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$

La variation de la température de la solution de travail n'a pratiquement pas d'effet sur le taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium lorsque le PESA est utilisé (inhibiteur de nucléation). Les molécules de PESA ne s'adsorbent pas sur la surface des semences de calcite.

Comme dans le cas des additifs « conventionnels », le taux d'inhibition de la croissance cristalline en présence de PASP décroît avec l'augmentation de la température de la solution de travail. En utilisant la relation (23) définie précédemment, la constante d'affinité d'adsorption ($K_{a \text{ PASP}}$) des molécules de

PASP sur la surface des semences de calcite est déterminée à différentes températures (cf. **tableau 3-16**).

Additif	25 °C	35 °C	45 °C
	$K_{a\text{ PASP}} \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}$	$K_{a\text{ PASP}} \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}$	$K_{a\text{ PASP}} \text{ (L.mol}^{-1}\text{)}$
PASP	$2,89 \cdot 10^7$	$2,86 \cdot 10^7$	$1,09 \cdot 10^7$

Tableau 3.16 : Influence de la température sur la constante d'affinité d'adsorption de PASP

L'augmentation de la température de la solution de travail conduit également à la décroissance de la constante d'affinité d'adsorption des molécules de PASP. Les constantes d'affinité d'adsorption des molécules de PASP ($K_{a\text{ PASP}}$) sont inférieures à celles obtenues avec les molécules de HA ($K_{a\text{ HA}}$) d'un facteur qui varie de 2 à 3.

3.3.2.2.2. Détermination expérimentale de la tension interfaciale en présence d'additifs

Précédemment, dans le cas des additifs « conventionnels », il est observé que l'adsorption des molécules d'additif sur la surface d'un cristal de calcite conduit à l'augmentation de la tension interfaciale par rapport à la valeur obtenue en absence d'additif : $\gamma_{\text{calcite-1}} = 25,5 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $\gamma_{\text{calcite-CC}} = 34,7 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $\gamma_{\text{calcite-HA}} = 43,7 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$.

En traçant la représentation $\text{Ln } t_{\text{ind}} = f\left[\frac{1}{T^3 (\text{Ln } \Omega)^2}\right]$, les tensions interfaciales correspondant à l'utilisation de PASP ($\gamma_{\text{calcite-PASP}}$) et PESA ($\gamma_{\text{calcite-PESA}}$) peuvent être obtenues expérimentalement en utilisant la relation (Eq. 2-22) définie dans le chapitre 2 et rappelée au paragraphe 3.2.1.2.3.

Quel que soit l'additif utilisé, le temps d'induction (t_{ind}) décroît avec l'augmentation de la température de la solution de travail à sursaturation de 7,6 avec une concentration en PASP et PESA de $0,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette décroissance se traduit respectivement par une droite de pente égale à $8 \cdot 10^8$ pour le PASP (**figure 3.10A**) et $4 \cdot 10^8$ pour le PESA (**figure 3.10B**).

Dans nos conditions, la tension interfaciale ($\gamma_{\text{calcite-PASP}}$) obtenue expérimentalement est évaluée à $32,2 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Cette valeur est supérieure à la tension interfaciale de calcite en absence d'additif et inférieure aux valeurs de tensions interfaciales obtenues en présence d'additifs polymériques « conventionnels » CC et HA. Il est à noter que la tension interfaciale correspondant au PESA ($\gamma_{\text{calcite-PESA}}$) est évaluée, dans les mêmes conditions, à $25,6 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Cette dernière est relativement proche de la valeur obtenue avec les semences de calcite en absence d'additif ($\gamma_{\text{calcite}} = 25,5 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$). Cette similarité signifie que la présence de molécules de PESA n'a pas modifié la tension interfaciale des semences de calcite, dans nos conditions expérimentales. Ce résultat semble confirmer le caractère inhibiteur de « nucléation » observé précédemment.

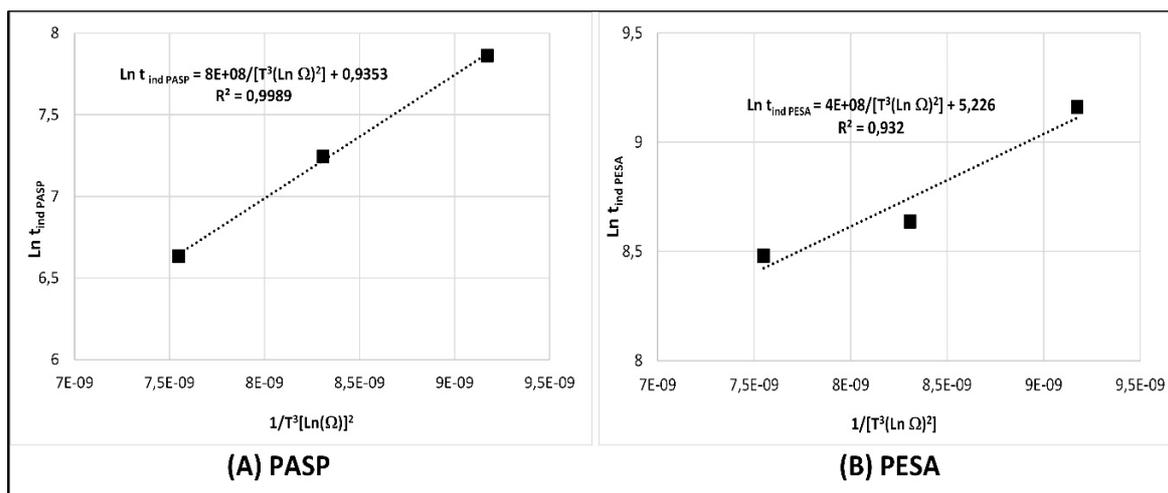


Figure 3-10 : Détermination expérimentale de la tension interfaciale calcite-PASP (A) et calcite-PESA (B) dans une solution de taux de sursaturation de 7,6

3.3.2.3. Influence de la concentration en additif polymérique sur la vitesse de croissance

Dans le **tableau 3-17** sont reportées les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium obtenues avec les différentes concentrations en PASP.

C_{PASP} (mol.l ⁻¹)	dV/dt (L.min ⁻¹)	R_{PASP} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Taux d'inhibition (%)
$5,0 \cdot 10^{-8}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	76,3
$1,0 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	82,5
$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$9,58 \cdot 10^{-6}$	84,2
$2,0 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$8,52 \cdot 10^{-6}$	86,0
$2,5 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$7,45 \cdot 10^{-6}$	87,7

Tableau 3.17 : Influence de la concentration en PASP sur le taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium à taux de sursaturation de 7,6 à 35 °C en présence des semences de calcite à 100 mg.L⁻¹

L'examen de ce tableau montre que le taux d'inhibition de la croissance cristalline augmente avec l'augmentation de la concentration en PASP dans la solution de travail. Afin de connaître le taux d'inhibition maximal et la constante d'affinité d'adsorption, la représentation $\frac{R_0}{R_0 - R_a} = f\left(\frac{1}{C_{add}}\right)$ est tracée et reportée sur le **figure 3-11**.

Dans nos conditions expérimentales, lorsque la concentration en PASP augmente à l'infini, le rapport $R_0/(R_0 - R_{PASP})$ tend vers la valeur de 1,11. Par conséquent, le taux d'inhibition maximal obtenu avec l'utilisation de PASP est de 90 % alors qu'avec l'un des meilleurs d'additifs « conventionnels » (additif HA) le taux d'inhibition maximal de la croissance des cristaux de carbonate de calcium est de 98 % résultant de l'effet seuil.

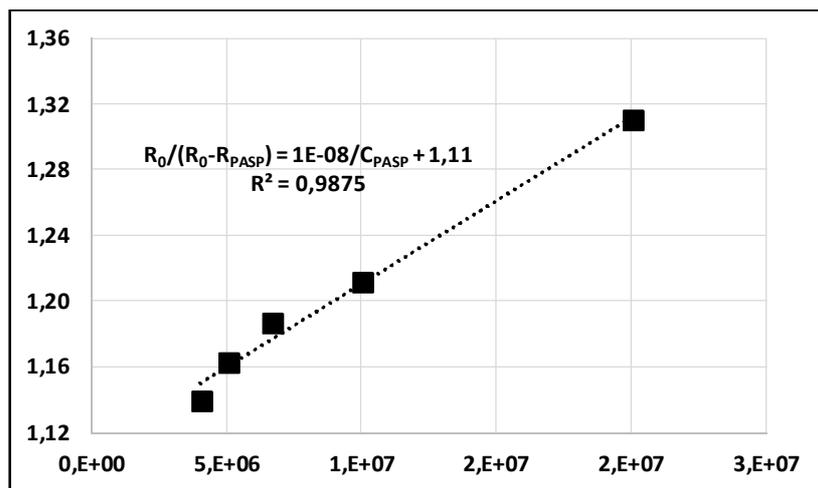


Figure 3-11 : Influence de la concentration en PASP sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium à taux de sursaturation de 7,6 à la température de 35 °C en présence de semences de calcite à 100 mg.L⁻¹

La diminution de l'efficacité du PASP par rapport au HA peut être due à la présence de groupes fonctionnels ayant des tailles et des caractères hydrophobes différents. L'adsorption des molécules d'additifs sur une surface cristalline chargée est fortement influencée par ces paramètres [202]. Le HA ne contient que des groupes carboxyliques qui ont la même charge mais une plus petite taille que les groupes fonctionnels du PASP. Ainsi le HA, ayant une densité de charge plus élevée que PASP, peut interagir plus fortement avec la surface des cristaux formés et présenter ainsi une meilleure performance inhibitrice. L'autre paramètre important conférant une adsorption efficace au HA, est la flexibilité de sa molécule. Des résultats similaires ont été obtenus pour différents cristaux organiques et inorganiques [203].

3.3.3. Mélange d'additifs – Effet synergique du mélange sur la croissance des cristaux

Afin de bénéficier de la synergie entre l'inhibition de nucléation engendrée par le PESA avec un temps de latence apparent relativement long et l'inhibition de croissance cristalline par le PASP et le HA, il est proposé de réaliser des essais supplémentaires en utilisant les différents mélanges : PESA + PASP et PESA + HA. L'objectif est de maintenir l'inhibition de la formation des cristaux de carbonate de calcium pendant un temps équivalent au temps de séjour de l'eau dans le circuit de refroidissement ou au-delà.

L'ensemble des essais menés avec ces mélanges est réalisé dans les mêmes conditions expérimentales que les essais menés sur les additifs individuels, c'est-à-dire, à sursaturation de 7,5 à 35 °C en présence des semences de calcite à raison de 100 mg.L⁻¹.

3.3.3.1. Influence de la concentration en PESA dans le mélange à concentration en PASP constante

Ces essais sont menés en faisant varier la concentration en PESA dans le mélange et en maintenant la concentration en PASP constante à 0,5 mg.L⁻¹. La gamme de concentration en PESA utilisé est de 0,3 mg.L⁻¹ à 1,5 mg.L⁻¹. Ce qui représente une concentration globale d'additifs dans le mélange de 0,8 mg.L⁻¹ à 2,0 mg.L⁻¹. La **figure 3-12** regroupe les évolutions de la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium avec les différentes concentrations en PESA dans le mélange.

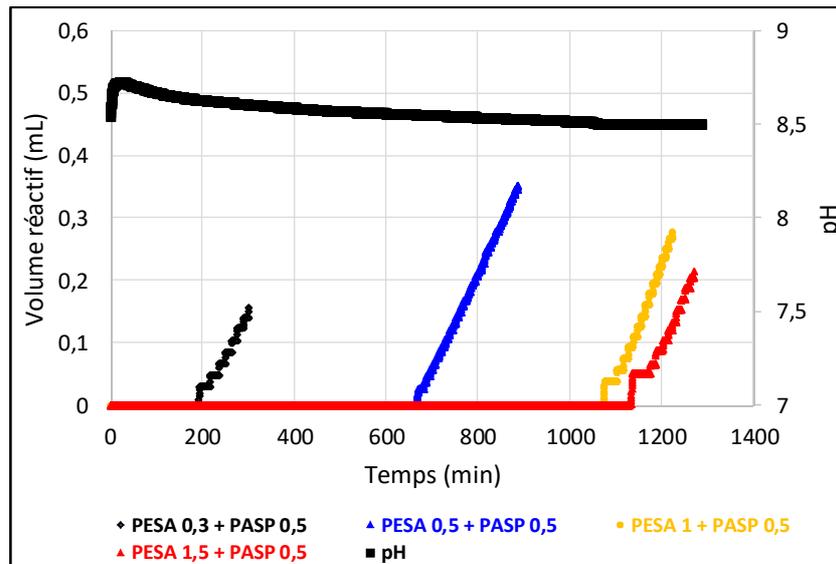


Figure 3-12 : Influence de la concentration en PESA dans le mélange sur le temps de latence

Deux points importants sont à analyser: le temps de latence apparent, la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium au-delà du temps de latence apparent. Le **tableau 3-18** donne le temps de latence apparent, la vitesse de croissance cristalline et le taux d'inhibition correspondant à chaque concentration en PESA dans le mélange.

Mélange d'additifs	Temps de latence apparent (min)	dV/dt (L.min ⁻¹)	R _{mélange} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Taux d'inhibition (%)
PESA 0,3 + PASP 0,5	190,99	1,2 10 ⁻⁶	6,39 10 ⁻⁶	89,5
PESA 0,5 + PASP 0,5	665,63	1,5 10 ⁻⁶	7,98 10 ⁻⁶	86,9
PESA 1,0 + PASP 0,5	1072,30	1,7 10 ⁻⁶	9,05 10 ⁻⁶	85,1
PESA 1,5 + PASP 0,5	1128,63	1,3 10 ⁻⁶	6,92 10 ⁻⁶	88,6

Tableau 3.18 : Influence du mélange de PESA et PASP sur le temps de latence et la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium

Il est à rappeler, lors des expériences menées sur le PESA et le PASP individuellement, que le PESA à concentration de 0,5 mg.L⁻¹ présente un temps de latence apparent de 190,32 min (cf. **figure 3-9A**). Lorsque la même concentration en PESA est mélangée avec le PASP à 0,5 mg.L⁻¹, le temps de latence apparent obtenu est 665,63 minutes. En ce qui concerne la vitesse de croissance des cristaux de carbonate

de calcium après le temps de latence apparent, l'utilisation individuelle de PESA conduit à une vitesse de croissance sensiblement similaire à celle obtenue avec les semences de calcite en absence d'additif. Nous avons avancé l'hypothèse que les molécules de PESA introduites dans le réacteur de précipitation sont consommées par la complexation des ions Ca^{2+} libres pendant la phase de latence. En revanche, lorsque le PESA est utilisé en mélange avec le PASP à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (cf. **tableau 3-18**), ce sont les molécules de PASP qui prennent le relais pour assurer l'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium après le temps de latence de 665,63 minutes, se traduisant par une vitesse de croissance réduite ($R_{\text{mélange}} = 7,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) et un taux d'inhibition (86,9 %) similaire à celui obtenu avec le PASP individuel (87,7 %). A taux d'inhibition de croissance sensiblement constant, l'augmentation du temps de latence observé avec le mélange peut être attribué à une synergie entre les molécules de PESA et PASP. Cet effet de synergie du mélange de PESA avec PASP est également observé dans les travaux de D. Liu [204] qui a rapporté qu'un mélange de PESA à $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ et PASP à $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ conduit à un taux d'inhibition de carbonate de calcium de 84,5 % dans une solution de taux de sursaturation de 9,0 à 9,5 à la température de $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Par ailleurs, dans nos conditions expérimentales, ce temps de latence apparent augmente avec l'augmentation de la concentration en PESA dans le mélange (cf. **tableau 3-18**). Toutefois, le gain en temps de latence apparent devient moins important lorsque la concentration en PESA dans le mélange est supérieure à 1 mg.L^{-1} (cf. **figure 3-13**). Ce début de formation d'un palier peut être attribué à un effet de gêne stérique entre les molécules de PESA et de PASP introduites dans la solution de travail.

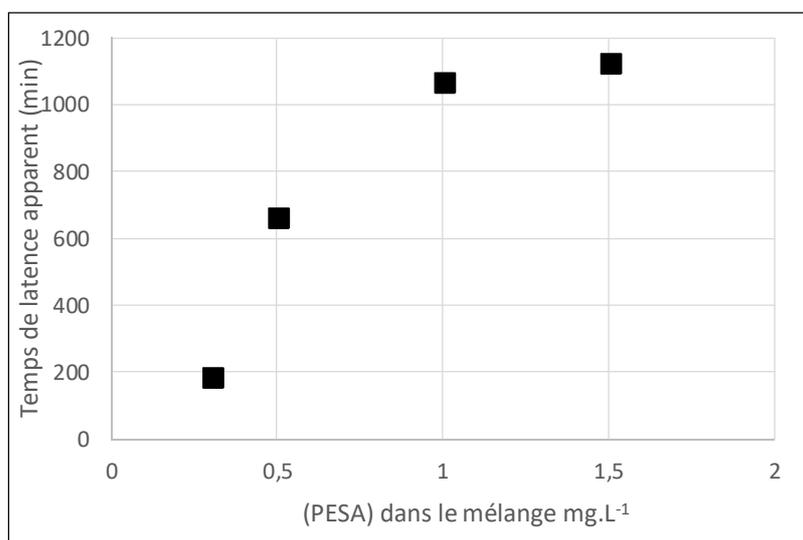


Figure 3-13 : Evolution du temps de latence apparent en fonction de la concentration en PESA dans le mélange à concentration en PASP constante ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$)

La caractérisation des échantillons de cristaux de fin d'essais par le microscope électronique à balayage (MEB) est réalisée. Les clichés du MEB correspondant à chacun des échantillons caractérisés sont regroupés sur la **figure 3.14**. A titre de comparaison, un cliché de référence calcite issu de l'essai en

absence d'additif dans une solution de sursaturation de 7,6 à 35 °C y est également reporté (**figure 3.14A**).

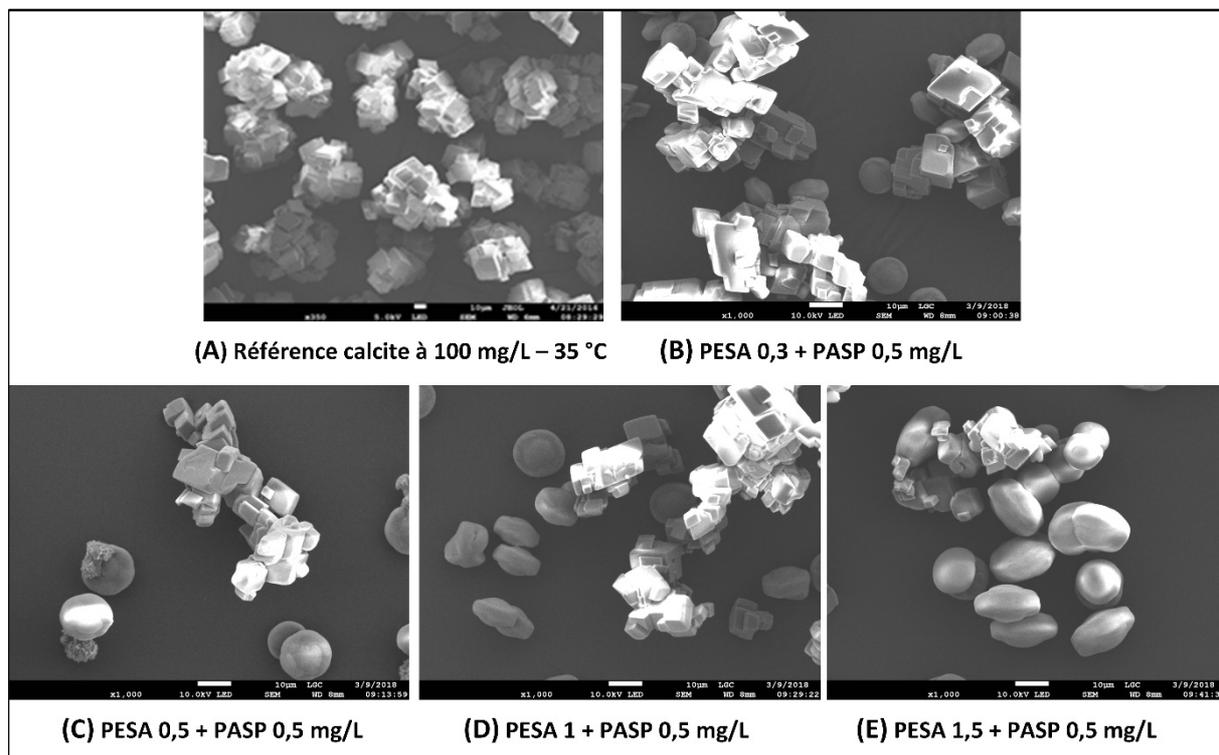


Figure 3-14 : Clichés pris au MEB sur les échantillons issus des essais avec le mélange de PESA et PASP à taux de sursaturation de 7,6 à 35 °C en présence de semences de calcite à 100 mg.L⁻¹

L'examen de ces clichés montre que dans nos conditions expérimentales, l'utilisation d'un mélange de PESA et PASP révèle la présence, sur l'ensemble des clichés MEB, à la fois de la calcite caractérisée par la forme rhomboédrique et de la vaterite caractérisée par sa forme sphérique et de lentille. L'aragonite est suspectée d'être également présente dans ces échantillons, comme le révèle le cliché de la **figure 3.14C** où l'aragonite sous la forme d'oursin pousse sur les sphères de la vaterite. De cette caractérisation, l'utilisation du mélange de PESA et PASP conduit à la modification du polymorphisme des cristaux. Afin de confirmer la présence d'aragonite, une caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) est réalisée sur l'échantillon de la **figure 3.14C**. Les résultats de la caractérisation DRX représentée par la **figure 3.15** révèle la présence de la calcite à 94,9 % suivie de l'aragonite à 3,6 % et de la vaterite à 1,5 %.

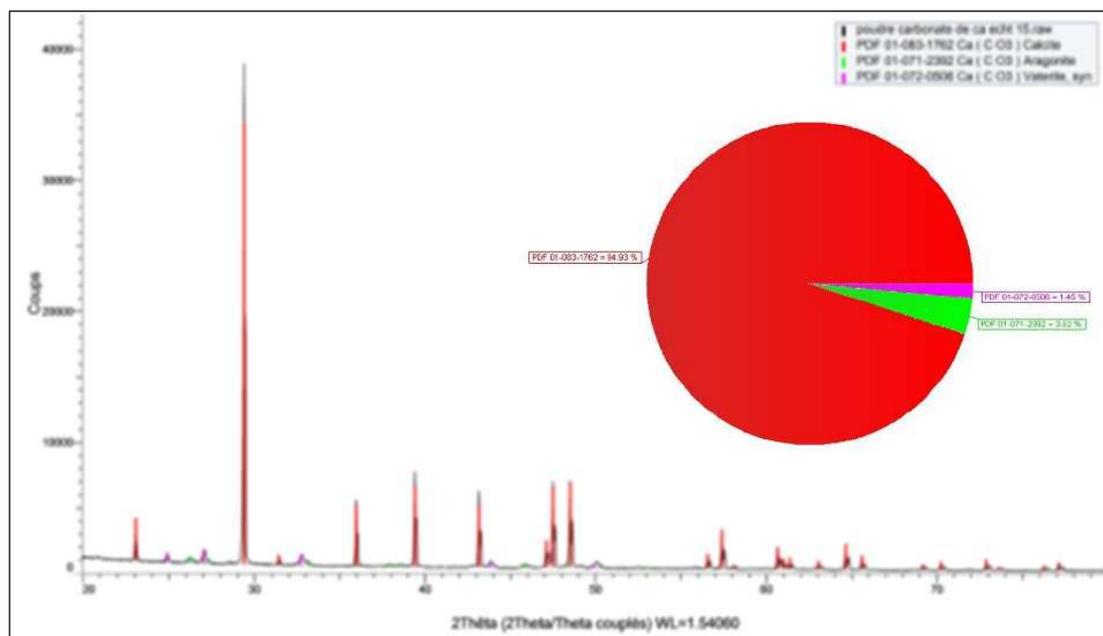


Figure 3-15 : Caractérisation DRX de l'échantillon de cristaux issu de l'essai en présence de mélange de PESA et PASP (PESA 0,5 mg.L⁻¹ + PASP 0,5 mg.L⁻¹)

Si l'on transpose ces résultats au plan industriel, l'utilisation d'un mélange de PESA à 1,5 mg.L⁻¹ et de PASP à 0,5 mg.L⁻¹ devrait assurer un maintien de l'inhibition de la formation des cristaux de carbonate de calcium pendant au moins 1260 minutes (temps de latence apparent par PESA + inhibition de la croissance par PASP) de l'eau circulant dans le circuit de refroidissement industriel avec un taux d'inhibition de croissance cristalline de 88 %. La présence de différents polymorphes (calcite, vaterite et aragonite) observée avec l'utilisation d'un mélange de PESA et PASP pourrait conduire, de par l'instabilité de la vaterite et de l'aragonite, à la formation des dépôts instables pouvant être plus facilement décrochés de la surface de corps d'échange thermiques lors des opérations de maintenance. Au dire des experts, l'ordre de grandeur du temps de séjour de l'eau dans le circuit de refroidissement industriel serait de l'ordre de 24 heures. Le temps de latence apparent de 1260 minutes (21 heures) obtenu avec le mélange de PESA et PASP est relativement proche du temps de séjour de l'eau dans le circuit industriel. Cela signifie qu'il n'y aurait pratiquement pas de dépôt de cristaux de carbonate de calcium sur la surface apportée par les matières en suspension.

3.3.3.2. Influence de la concentration en PESA dans le mélange à concentration en HA constante

Précédemment un mélange d'additifs « verts » dont l'un est à caractère inhibiteur de nucléation (PESA) et l'autre de caractère inhibiteur de la croissance (PASP) a été utilisé. La synergie de ces additifs polymériques est caractérisée par un gain important du temps de latence apparent par rapport à l'utilisation individuelle de ces additifs « verts » tout en préservant le taux d'inhibition de croissance de cristaux de carbonate assuré par la présence de PASP dans le mélange. Dans nos conditions expérimentales, la synergie entre ces deux additifs dans le mélange se traduit également par une durée

globale d'inhibition (au moins 21 heures) pouvant être équivalente au temps de séjour de l'eau dans le circuit de refroidissement industriel.

Il est proposé, dans ce paragraphe, de remplacer le PASP par le HA l'un des meilleurs additifs « conventionnels » évalués précédemment au paragraphe 3.2.1. Les conditions expérimentales sont celles appliquées pour le mélange d'additifs « verts ».

La **figure 3-16** regroupe les courbes représentatives correspondant à chaque concentration en PESA dans le mélange.

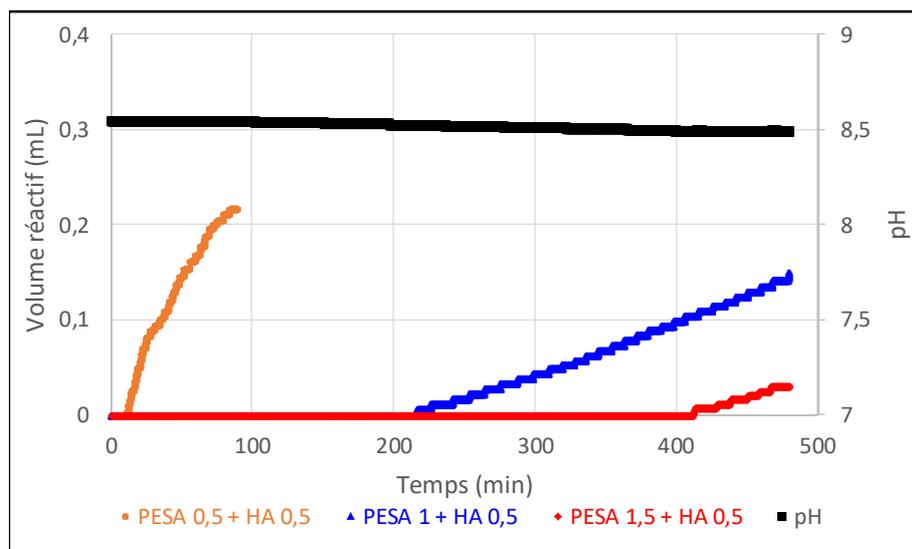


Figure 3-16 : Influence de la concentration en PESA dans le mélange avec HA à 0,5 mg.L⁻¹ dans une solution sursaturée de 7,6 en présence de semences de calcite à 100 mg.L⁻¹

D'une manière générale, le temps de latence apparent augmente également avec l'augmentation de la concentration en PESA dans le mélange avec le HA (cf. **figure 3-16**). Cependant, pour une même concentration en PESA de 0,5 mg.L⁻¹, le mélange avec le PASP à 0,5 mg.L⁻¹ présente un temps de latence apparent plus important (665,63 min) que pour le mélange avec le HA à 0,5 mg.L⁻¹ (11 minutes).

Le temps de latence apparent, la vitesse de croissance cristalline et le taux d'inhibition correspondant à chaque concentration en PESA dans le mélange avec le HA à 0,5 mg.L⁻¹ figurent dans le **tableau 3-19**.

Mélange d'additifs	Temps de latence apparent (min)	dV/dt (L.min ⁻¹)	R _{mélange} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Taux d'inhibition (%)
PESA 0,5 + HA 0,5	10,99	3,0 10 ⁻⁷	1,60 10 ⁻⁶	97,4
PESA 1,0 + HA 0,5	216,31	5,0 10 ⁻⁷	2,66 10 ⁻⁶	95,6
PESA 1,5 + HA 0,5	410,95	4,0 10 ⁻⁷	2,13 10 ⁻⁶	96,5

Tableau 3.19 : Influence de la concentration en PESA dans le mélange sur le temps de latence apparente, la vitesse de croissance et le taux d'inhibition de croissance des cristaux de carbonate de calcium

Il est à noter que les temps de latence apparents obtenus à différentes concentrations en PESA dans le mélange avec le HA restent très inférieurs à ceux obtenus avec le PASP. Cependant, les mélanges de PESA et HA conduisent à des taux d'inhibition de croissance des cristaux de carbonate de calcium plus

élevés (cf. **tableau 3-19**) que ceux obtenus avec les mélanges de PESA et PASP (86,9 % avec PESA 0,5 mg.L⁻¹ + PASP 0,5 mg.L⁻¹) et également que ceux obtenus avec le HA individuel (92,1 % avec HA à 0,5 mg.L⁻¹).

On peut retenir que le mélange de PESA et PASP conduit à une augmentation du temps de latence avec un taux d'inhibition de croissance assuré par la présence de PASP équivalent à celui obtenu avec le PASP utilisé individuellement alors que le mélange de PESA et HA engendre un temps de latence très réduit avec un taux d'inhibition plus élevé que celui obtenu avec le HA individuel. Dans le cas du mélange de PESA et PASP, la synergie porte sur l'augmentation du temps de latence alors qu'elle porte sur l'augmentation du taux d'inhibition de la croissance pour le mélange de PESA et HA. Une synergie idéale d'un mélange d'inhibiteur de nucléation et inhibiteur de la croissance devrait conduire à la fois à un temps de latence élevé et à un taux d'inhibition de la croissance maximal.

3.4. Conclusions

Au terme de cette partie relative à l'évaluation de la performance de deux familles d'additifs dont l'une est qualifiée d'additifs « conventionnels » et l'autre qualifiée d'additifs « verts », il paraît important de rappeler et de mettre en relief l'essentiel des résultats obtenus.

Trois additifs « conventionnels » (acide citrique, acide homopolymère acrylique HA et acide copolymère carboxylique CC) et deux additifs dit « verts » (l'acide polyépoxy succinique (PESA) et l'acide polyaspartique (PASP)) ont été retenus pour évaluer leur performance d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium.

A la lumière des expériences menées en conditions contrôlées sur les deux familles d'additifs retenus, les points à retenir sont les suivants :

Sur la famille des additifs « conventionnels » retenus, l'additif citrique qualifié d'inhibiteur de croissance à effet stœchiométrique présente une performance moindre par rapport aux additifs polymériques lesquels présentent une meilleure performance d'inhibition de croissance des cristaux de carbonate de calcium. Ces additifs polymériques qualifiés d'inhibiteurs à effet seuil ne nécessitent que de très faible concentration (0,5 mg.L⁻¹) pour obtenir un taux d'inhibition de 94,8 % à température de 25 °C dans une solution de taux de sursaturation de 7,6 en présence de semences de calcite de 100 mg.L⁻¹ alors que l'additif citrique, pour la même concentration que les additifs polymériques, arrive à 70,5 % de taux d'inhibition. Lorsque la température de la solution augmente à 45 °C, le taux d'inhibition de croissance correspondant à l'additif citrique à concentration de 0,5 mg.L⁻¹ est drastiquement réduit à environ 20 % alors que, dans les mêmes conditions de température, les taux d'inhibition de croissance en présence de HA et CC sont réduits respectivement à 90,6 % et 86,6 %. Quel que soit l'additif utilisé, le taux d'inhibition de croissance des cristaux de carbonate de calcium décroît avec l'augmentation de

la température. Sur le plan industriel, notamment dans la gamme de températures opérationnelles du circuit de refroidissement (25 à 45 °C), l'additif HA présente une meilleure performance d'inhibition dans cette gamme de températures.

Sur la famille des additifs « verts », le PESA présente un caractère inhibiteur de nucléation dont sa principale action est la complexation importante des ions Ca^{2+} (67 à 70 % dès les 10 premières minutes) en les rendant moins disponible pour la germination. Cette action de complexation se traduit par des temps de latence apparent relativement long. Ce dernier augmente avec l'augmentation de la concentration en PESA. Au-delà du temps de latence, les vitesses de croissance en présence de PESA, en particulier à très faible concentration en PESA, sont sensiblement équivalentes à la vitesse de croissance en absence d'additif.

Le PASP ayant des temps de latence relativement courts (de l'ordre de 0,5 à 15 minutes) par rapport à ceux obtenus avec le PESA pour les mêmes concentrations testées présente des taux d'inhibition de croissance cristalline proches de ceux obtenus avec l'additif HA. Ce comportement confère au PASP un caractère d'inhibiteur de croissance des cristaux de carbonate de calcium.

L'action d'inhibition observée avec les différents additifs, à l'exception de PESA, résulte de l'adsorption de leurs molécules sur les sites de croissance des cristaux. Cette adsorption est caractérisée par la constante d'affinité d'adsorption (K_a) laquelle décroît avec l'augmentation de la température et ce quel que soit l'additif utilisé. Les faibles valeurs de K_a de l'additif citrique obtenues signifient que leurs molécules n'ont pas d'affinité vis-à-vis des cristaux de carbonate de calcium confirmant le caractère complexant de l'additif citrique. Les additifs polymériques (HA, CC et PASP) présentent des valeurs de constante d'affinité d'adsorption du même ordre de grandeur ($1,09$ à $7,28 \cdot 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$).

A taux de sursaturation constant, en présence de concentration en semences de calcite constante et à température constante, l'augmentation de la concentration en additif ne permet pas d'aller au-delà de la valeur seuil de taux d'inhibition de 98 % pour HA et de 90 % pour le PASP. Ce nouveau facteur est important pour optimiser le rapport dose/efficacité de traitement de l'eau du circuit de refroidissement industriel.

Un effet synergique très prometteur est observé lorsque les mélanges de PESA avec PASP et de PESA avec HA sont utilisés.

- Le mélange de PESA à différentes concentrations (de $0,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) avec le PASP à $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ conduit à une augmentation importante du temps de latence apparent (191 à 1128 minutes) tout en préservant le taux d'inhibition de croissance (85,1 à 89,5 %). Une meilleure performance est obtenue en utilisant le mélange de PESA à $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ avec PASP à $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ avec un temps de latence apparent de 1128 minutes (18,8 h) associé à un taux d'inhibition de croissance de 88,6 %. Ce qui représente une durée globale d'inhibition (nucléation + croissance)

d'environ 21 heures pouvant être équivalent au temps de séjour de l'eau dans un circuit de refroidissement industriel.

- Les temps de latence apparents obtenus en utilisant le mélange de PESA avec le HA à 0,5 mg.L⁻¹ sont nettement inférieurs à ceux avec les mêmes concentrations en PESA dans le mélange. Cependant, le mélange de PESA avec le HA conduit à une augmentation du taux d'inhibition de croissance (96,5 à 97,4 %).

**CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE LA
NATURE DES SURFACES EN
CONTACT AVEC LA SOLUTION
SURSATURÉE**

Dans ce chapitre, il est proposé d'étudier les mécanismes de dépôt de carbonate de calcium, en conditions contrôlées, sur des surfaces et en particulier sur les matériaux représentatifs des matériaux constitutifs de corps d'échange thermique (PVC, garnissage commercial en PVC) du circuit de refroidissement industriel. L'influence de l'additif qui s'est révélé être le plus performant pour inhiber la croissance de semences de calcite sera ensuite étudiée, afin d'évaluer sa performance d'inhibition. Nous avons choisi l'additif HA.

4.1. Adaptation du dispositif expérimental à composition constante

4.1.1. Caractéristiques des échantillons de matériau

Les essais de précipitation de carbonate de calcium sur des surfaces, sont réalisés dans le dispositif expérimental à composition constante, décrit dans le chapitre 2. Le protocole reste inchangé, seul un échantillon de matériau est introduit dans le réacteur en même temps que les semences, ou pour certains essais sans semences. L'ensemble des essais avec les matériaux d'intérêt est donc réalisé par immersion d'une surface déterminée, dans le réacteur de précipitation du dispositif à composition constante. Les dimensions et la forme de l'échantillon de matériau, mis en contact par immersion avec la solution sursaturée, sont représentées sur la **figure 4-1A**. La surface disponible en contact avec la solution est de l'ordre de 80 cm^2 . Le positionnement de la plaque de matériau au sein de la solution est réalisé en accrochant ses bords rabattus sur le bord supérieur du réacteur. La plaque est bloquée par le couvercle du réacteur (**figure 4-1B**).

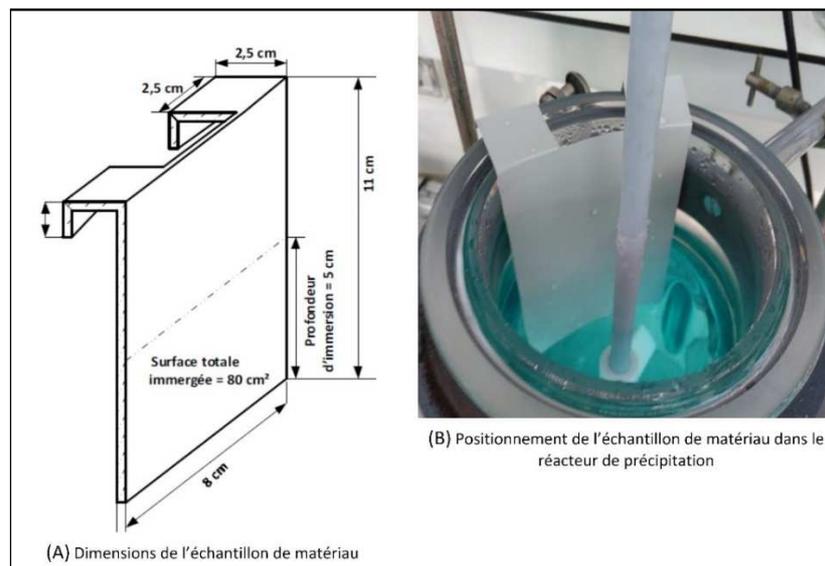


Figure 4-1 : Dimensions (A) et positionnement de l'échantillon dans le réacteur de précipitation (B)

Les matériaux des plaques utilisées pour l'ensemble des essais sont de deux natures : feuilles planes de PVC brut servant à la fabrication de garnissage et feuilles ondulées d'un garnissage commercial en PVC.

- Le PVC brut en feuille, servant à la fabrication de garnissage a subi une opération de laminage afin d'obtenir une épaisseur constante de 0,3 mm. La surface du PVC mise en contact avec la solution de travail est de 80 cm².
- Le garnissage commercial en PVC d'épaisseur de l'ordre de 0,1 mm est mis en œuvre à partir de la feuille de PVC précédente avec des traitements supplémentaires tels que l'étirage en plaque très fine, la perforation de la plaque étirée sur environ 19,9 % de la surface, l'ondulation de la plaque perforée avec un facteur d'ondulation d'environ 1,18. Afin d'augmenter sa résistance mécanique et chimique, la surface de ces plaques a subi également d'autres traitements appropriés (retardateur de flamme, anti-UV, etc). La mise en forme finale de ces plaques ondulées pour la transformation en garnissage commercial est réalisée soit par collage par point, soit par soudage par points (cf. **figure 4-2**).

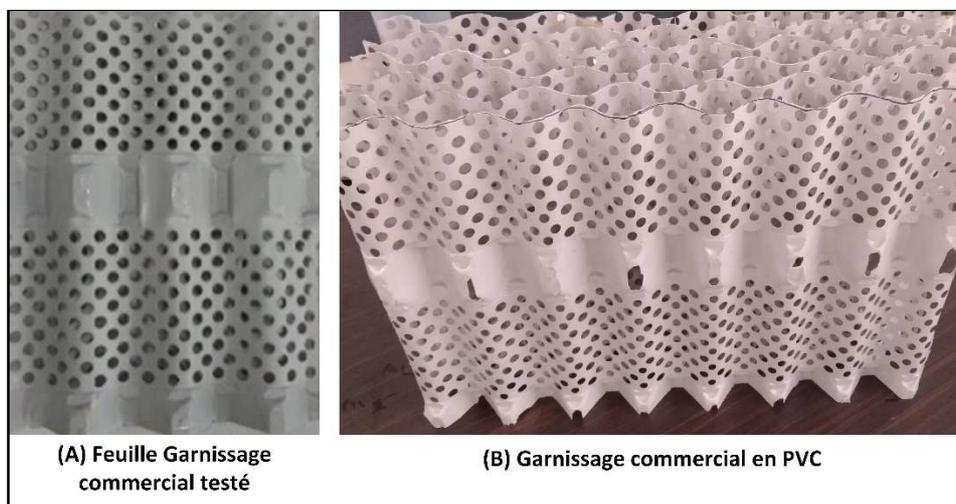


Figure 4-2 : Garnissage commercial en PVC

Pour l'ensemble des essais, la surface d'exposition de la plaque ondulée perforée de ce type garnissage (S_T) est obtenue à partir de la relation empirique suivante :

$$S_T = 2 l p \frac{1,18 (100 - \varepsilon)}{100} \quad (\text{Eq. 4-1})$$

Où le coefficient 2 est le nombre de faces de la plaque immergée, l et p représentent respectivement la largeur (ici l = 8 cm) et la profondeur d'immersion de la plaque dans la solution de travail (ici p = 5 cm), ε est le pourcentage des trous de perforation par rapport à la surface (ici $\varepsilon = 19,9 \%$).

Pour nos essais, la surface totale de la plaque ondulée perforée exposée à la solution de travail est évaluée, à partir de la relation (26), à 75,61 cm² (75,61 10⁻⁴ m²).

Pour l'ensemble des essais, toutes les surfaces exposées à la solution de travail sont préalablement nettoyées à l'éthanol afin d'enlever d'éventuels résidus de produits de traitement de surface.

Les deux échantillons de PVC sont caractérisés au MEB pour observer leur morphologie initiale. Les clichés correspondants sont reportés sur la **figure 4-3**.

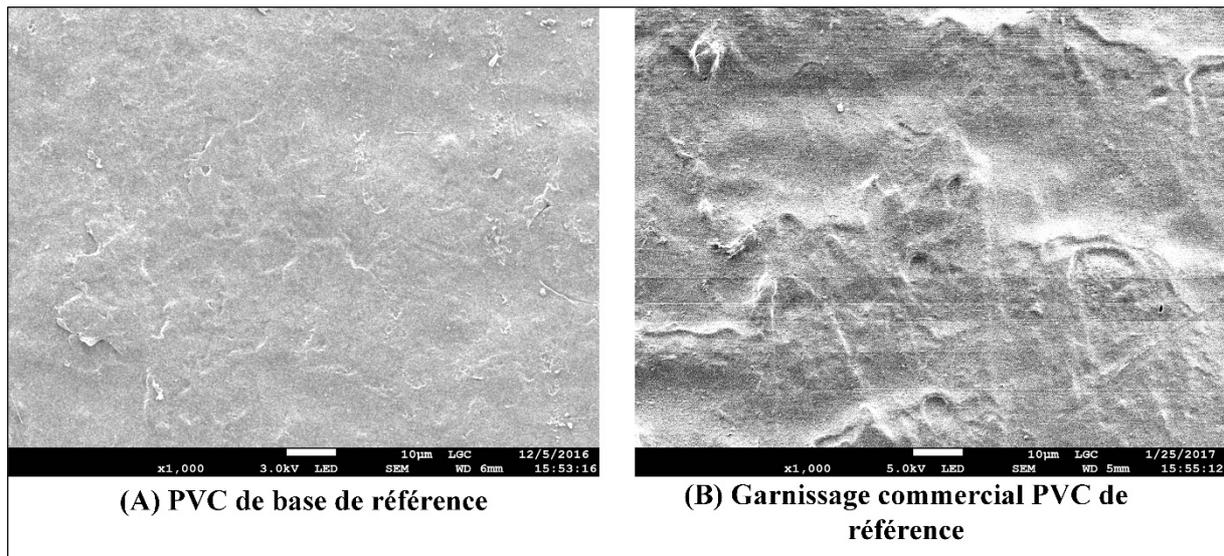


Figure 4-3 : Caractérisation au MEB du PVC (A) et de garnissage commercial en PVC (B) - Clichés de référence

Le garnissage commercial en PVC présente une surface plus rugueuse que la surface du PVC de base. Cet aspect peut être attribué aux différents traitements que le garnissage commercial a subis (produits retardateurs de flamme).

4.1.2. Conditions d'évaluation de la vitesse de croissance cristalline sur la surface des matériaux

La vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur les deux surfaces de matériau dans une solution de travail à sursaturation constante de 7,6 et à température constante de 35°C, sera tout d'abord mesurée, sans semences de calcite. Puis deux paramètres seront étudiés sur la vitesse de dépôt : la température d'une part (25°C, 35°C, 45°C) et la présence de semences d'autre part. On prendra alors pour semences des particules de calcite seules ou bien un mélange des trois principaux éléments (90,3 % de calcite, 6,7 % de silice et 3 % d'illite) que l'on trouve dans les MES des circuits de refroidissement industriels. L'action d'inhibition de l'additif choisi l'homopolymère acrylique (HA) sera ensuite mesurée dans ces différentes conditions opératoires.

4.2. Résultats

4.2.1. Influence de la nature de matériau PVC sur la vitesse de croissance cristalline

La **figure 4-4** reporte, à titre de comparaison, les évolutions de la pente d'ajout de solutions de réactifs correspondant aux plaques immergées de PVC de base d'une part et au garnissage commercial en PVC d'autre part, sans semences.

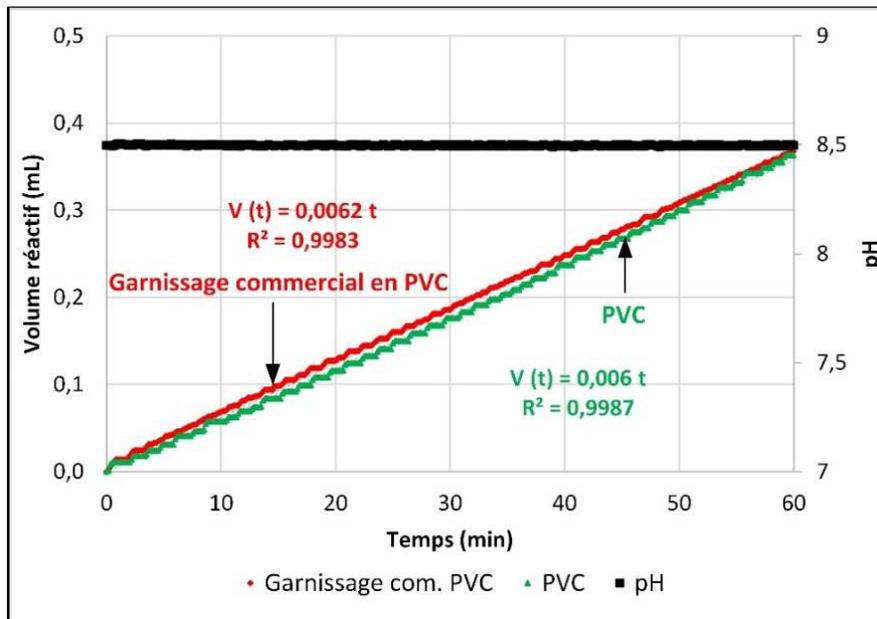


Figure 4-4 : Influence de la nature de matériau PVC sur la vitesse de croissance cristalline dans une solution sursaturée de 7,6 à 35 °C

Le **tableau 4-1** donne les vitesses de croissance correspondant à ces évolutions. On constate que la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du garnissage commercial en PVC est seulement d'environ 10 % plus grande que celle mesurée sur la surface du PVC brut. Cette différence de vitesses peut être attribuée au traitement de surface subi par le garnissage commercial avant sa mise en forme finale (différence de rugosité) et à la présence de certains produits issus de différentes opérations de traitement (mécanique et chimique). Ces produits peuvent modifier les caractéristiques de la surface de ce garnissage commercial par rapport à la surface du PVC de base.

Matériau	Surface exposée (m ²)	dV/dt (L.min ⁻¹)	R ₀ (mol.m ⁻² .min ⁻¹)
PVC	80 10 ⁻⁴	6,0 10 ⁻⁶	7,97 10 ⁻⁵
Garnissage commercial	75,61 10 ⁻⁴	6,2 10 ⁻⁶	8,71 10 ⁻⁵

Tableau 4.1 : Vitesse de croissance de carbonate de calcium sur les surfaces du PVC et de garnissage commercial en PVC dans une solution sursaturée à 35 °C

Les clichés MEB correspondant au PVC et au garnissage commercial obtenus après l'expérience, sont reportés à la **figure 4-5**.

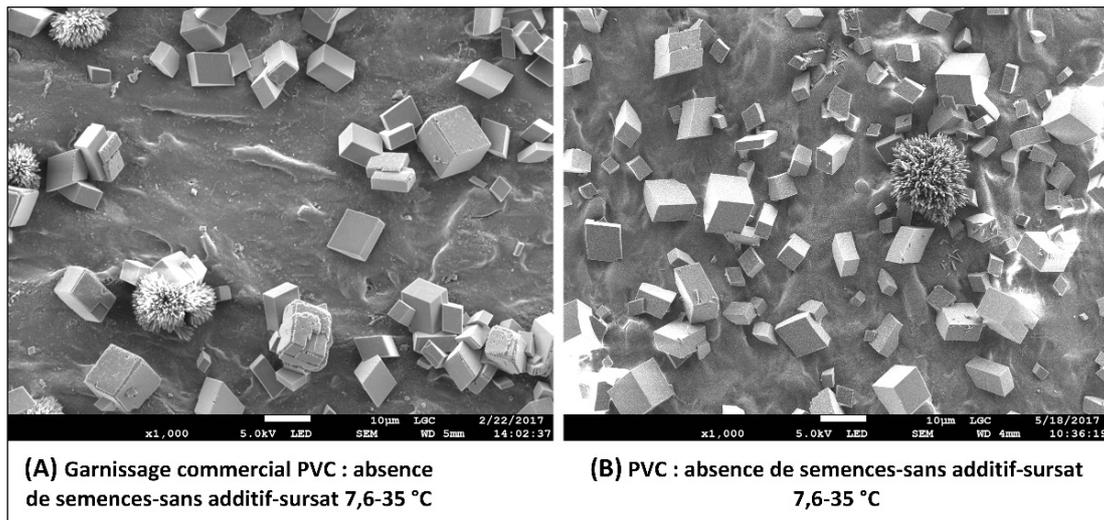


Figure 4-5 : Clichés MEB des cristaux déposés sur la surface du PVC et sur la surface de garnissage commercial en absence de semences

L'examen de la **figure 4-5** montre que les cristaux formés sur les deux surfaces sont sensiblement de mêmes formes. Quant à la nature de ces cristaux, on remarque, quelle que soit la nature de surface mise en contact avec la solution de travail sursaturée, que les cristaux de calcite et quelques-uns d'aragonite sont présents.

En résumé, dans nos conditions expérimentales, les deux matériaux testés conduisent sensiblement à la même vitesse de croissance de carbonate de calcium et aux mêmes types de cristaux formés sur leur surface. Dans la suite, on mesurera donc l'influence des paramètres opératoires température et semences en suspension sur la vitesse de dépôt sur la feuille de PVC brute.

4.2.2. Influence de la température sur la vitesse de croissance cristalline sur la surface du PVC

Comme précédemment, pour ces essais, les semences de calcite, sont remplacées en immergeant le matériau en PVC dans le réacteur de précipitation.

Les essais dont les pentes d'ajout de solutions de réactifs sont reportées sur la **figure 4-6** ont été réalisés dans une solution de travail de taux de sursaturation de 7,6 en absence de semences. Chaque échantillon de PVC utilisé est à usage unique afin d'assurer sa propreté.

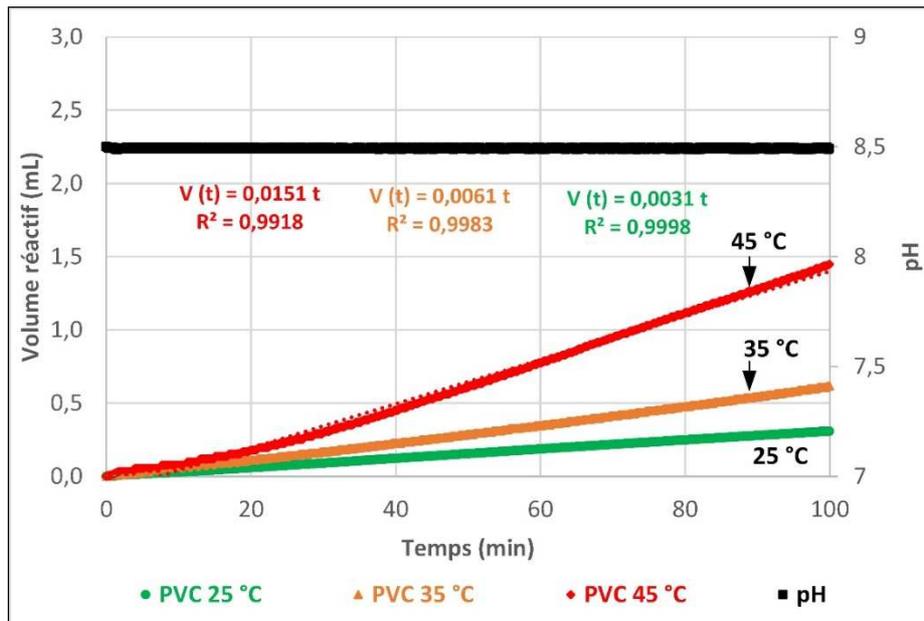


Figure 4-6 : PVC - Influence de la température sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium-Solution sursaturée à 7,6

On observe sur la **figure 4-6** qu'en présence du matériau PVC immergé dans le réacteur de précipitation, l'augmentation de la température de la solution de travail conduit, comme dans le cas de l'utilisation des semences de calcite, à une augmentation de la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium (cf. **tableau 4-2**).

Le **tableau 4-2** regroupe les différentes données expérimentales telles que la vitesse de croissance cristalline (R_{OPVC}), l'énergie d'activation (E_{aPVC}) et la tension interfaciale ($\gamma_{PVC-sol}$) obtenues à partir des essais à différentes températures dans la gamme de températures opérationnelles d'un circuit de refroidissement industriel.

Température (°C)	dV/dt (L.min ⁻¹)	Temps d'induction (s)	R_{OPVC} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	E_a PVC (kJ.mol ⁻¹)	$\gamma_{PVC-sol}$ mJ.m ⁻²
25	$3,10 \cdot 10^{-6}$	589,92	$4,12 \cdot 10^{-5}$	60,7 $R^2 = 0,987$	29,2 $R^2 = 0,939$
35	$6,10 \cdot 10^{-6}$	379,94	$8,10 \cdot 10^{-5}$		
45	$1,51 \cdot 10^{-5}$	144,99	$2,00 \cdot 10^{-4}$		

Tableau 4.2 : Influence de la température sur la vitesse de croissance cristalline sur PVC-Energie d'activation, Tension interfaciale

Cette variation de la vitesse de croissance cristalline sur la surface du PVC immergée suggère que la cinétique suit, comme dans le cas des semences de calcite, une loi d'Arrhenius permettant de déterminer expérimentalement l'énergie d'activation du matériau PVC. La valeur de l'énergie d'activation obtenue, par le tracé de la représentation $\ln R_{OPVC} = f(1/R_g T)$, est de 60,7 kJ.mol⁻¹ (cf. **tableau 4-2**). L'énergie d'activation obtenue avec les semences de calcite, dans les mêmes conditions de sursaturation, dans le chapitre 2 était de 53,4 kJ.mol⁻¹. L'énergie d'activation obtenue avec le matériau PVC est relativement proche de celle obtenue avec les semences de calcite et la vitesse de croissance de cristaux sur ce

matériau présente le même type de mécanisme. A titre de comparaison, l'énergie d'activation sur des tubes en acier inoxydable en contact avec une solution de sulfate de calcium obtenue par T.A. Hoang et al. [205] varie entre 42 et 48 kJ.mol⁻¹. Par ailleurs, les mêmes auteurs ont également rapporté, que pour une énergie d'activation supérieure à 40 kJ.mol⁻¹, la précipitation est contrôlée par le phénomène de surface alors que J.W. Mullin [206] rapporte que la précipitation sous contrôle de la diffusion correspondrait à une gamme d'énergie d'activation allant de 10 à 20 kJ.mol⁻¹. Par rapport à ces gammes d'énergies d'activation rapportées dans la littérature, nos résultats suggèrent que la précipitation de carbonate de calcium sur le matériau PVC est contrôlée par le phénomène de surface.

Quant à la tension interfaciale entre le PVC et la solution sursaturée, on peut l'approcher expérimentalement (cf. **figure 4-7**) en traçant la représentation $\text{Ln } t_{\text{ind}} = f\left[\frac{1}{T^3 (\text{Ln } \Omega)^2}\right]$ issue de la théorie de la nucléation (chapitre 1). A partir de la relation (Eq. 2-22) définie dans le chapitre 2 en considérant la masse molaire du PVC égale à 62,475 g.mol⁻¹ et la masse volumique du PVC de 1,38 10³ Kg.m⁻³, et avec une pente de la droite expérimentale de 9 10⁸, la tension interfaciale $\gamma_{\text{PVC-sol}}$ est de 29,2 mJ.m⁻². Il est à noter que cette valeur de tension interfaciale obtenue avec le matériau PVC est du même ordre de grandeur que la tension interfaciale obtenue avec des semences de calcite ($\gamma_{\text{calcite-sol}} = 25,5 \text{ mJ.m}^{-2}$). A titre de comparaison, les valeurs de la tension interfaciale du PVC rapportées dans la littérature varient de 39 mJ.m⁻² [207] à 41,9 mJ.m⁻² [208].

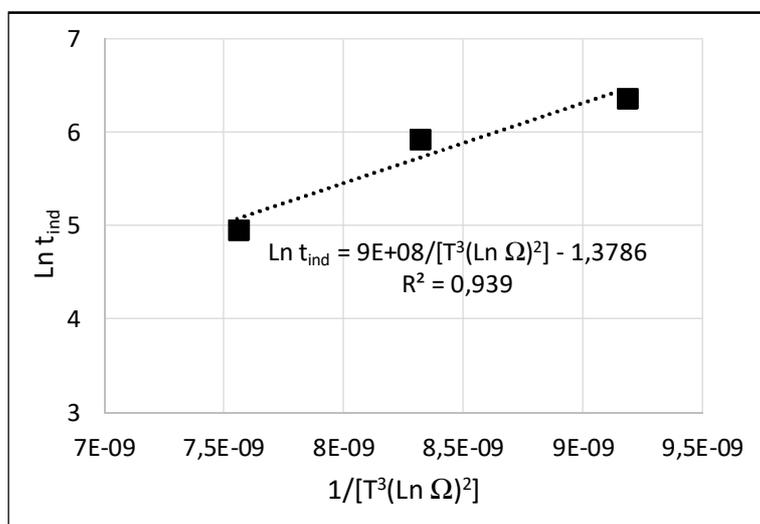


Figure 4-7 : Détermination expérimentale de la tension interfaciale du PVC et solution sursaturée

Les échantillons de PVC chargés de cristaux de carbonate de calcium issus de ces essais sont caractérisés au microscope électronique à balayage (MEB). Les clichés obtenus sont présentés sur la **figure 4-8**.

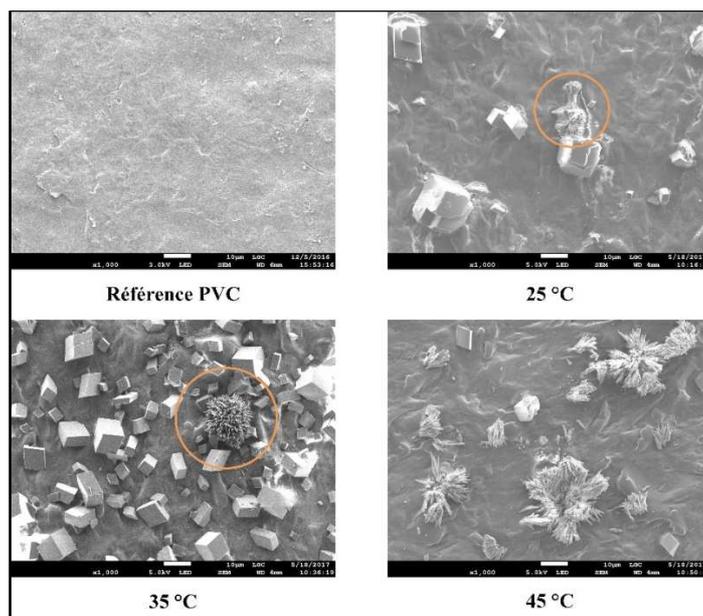


Figure 4-8 : Clichés MEB des cristaux déposés sur le PVC immergé dans la solution sursaturée à 7,6 à différentes températures, sans semences

Quelle que soit la température de la solution de travail, les clichés MEB révèlent la présence à la fois de cristaux de calcite (forme rhomboédrique) et d'aragonite (forme d'aiguilles) sur la surface du PVC alors qu'en présence de semences de calcite seules, seule la forme rhomboédrique avait été identifiée à différentes températures (cf. chapitre 2). Cette comparaison de clichés MEB entre les semences de calcite et sur la surface du PVC, suggère que la nature du matériau en contact avec une solution sursaturée à différentes températures (particules de calcite ou surface de PVC) a une influence sur la forme polymorphe des cristaux formés.

4.2.3. Influence de la présence de semences sur la vitesse de croissance cristalline sur la surface du PVC

4.2.3.1. Semences de calcite sur la vitesse de croissance cristalline sur la surface du PVC

Jusqu'à présent, les vitesses de croissance de cristaux de carbonate de calcium ont été mesurées sur la surface de matériau PVC et garnissage commercial en PVC, dans une solution de travail maintenue à un taux de sursaturation de 7,6, en absence de semences de calcite. Or, comme mentionné dans les chapitres précédents, les circuits de refroidissement industriels contiennent des matières en suspension. Le dépôt de carbonate de calcium peut donc se faire simultanément sur les surfaces et sur les particules en suspension. Afin de se rapprocher au mieux des conditions d'exploitation du circuit de refroidissement industriel, il est proposé de réaliser des essais en présence de semences de calcite à

raison de 100 mg.L^{-1} dans la solution de travail de taux de sursaturation de 7,6 à $35 \text{ }^\circ\text{C}$, en présence d'une plaque de PVC.

La **figure 4-9** représente la pente d'ajout de solutions de réactif correspondant au PVC en présence de semences de calcite à 100 mg.L^{-1} à taux de sursaturation constant et à $35 \text{ }^\circ\text{C}$. La vitesse globale de croissance des cristaux de carbonate de calcium évaluée à partir de cette pente et en prenant une surface totale exposée de $2,795 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ (surface PVC + surface de semences de calcite) est de $8,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

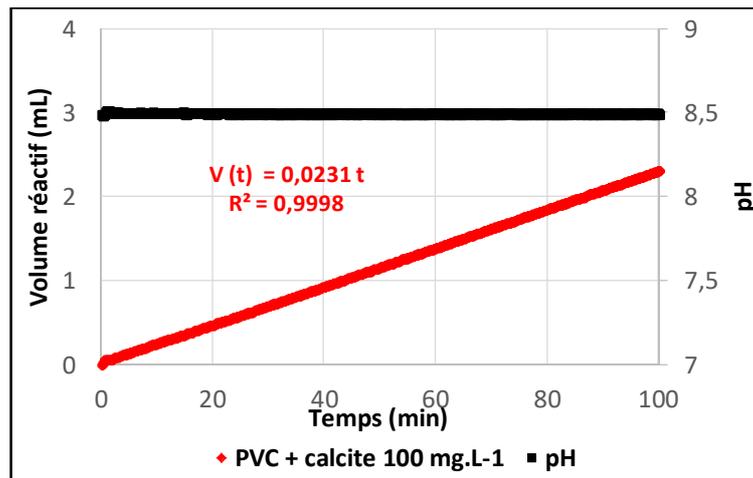


Figure 4-9 : Vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du PVC en présence de semences de calcite à 100 mg.L^{-1} dans une solution sursaturée de 7,6 à $35 \text{ }^\circ\text{C}$

La vitesse de croissance obtenue avec le PVC en présence de semences de calcite ($R_{\text{OPVC+semences}} = 8,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) est supérieure à celle obtenue en absence de semences ($R_{\text{OPVC}} = 8,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) et est également supérieure à la vitesse de croissance obtenue dans le chapitre 2, en présence de semences de calcite seules dans les mêmes conditions ($R_{\text{Ocalcite}} = 6,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$). Cette différence de vitesses de croissance, lorsque le PVC est utilisé en présence de semences de calcite, est attribuée à la présence de matériaux de différentes natures introduits dans le réacteur de précipitation.

Des caractérisations au MEB à la fois sur le filtre chargé de cristaux récupérés à la fin de l'essai (**figure 4-10A**) et sur la surface du PVC (**figure 4-10B**) sont réalisées.

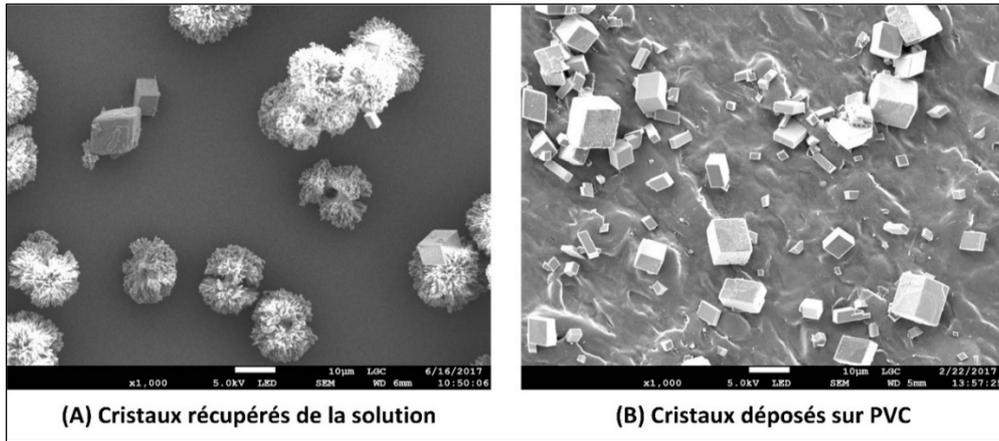


Figure 4-10 : Clichés MEB des cristaux de carbonate de calcium sur filtre et sur la surface du PVC en présence des semences de calcite à 35 °C

Pour la durée de l'essai (100 min) on constate sur la **figure 4-10** que sur la surface du PVC, seule la forme calcite est présente (**figure 10B**) alors que les cristaux d'aragonite se sont formés en suspension dans la solution (**figure 10A**). Il semblerait donc que dans ce cas, les semences de calcite se soient déposées en partie sur le PVC en même temps que d'autres aient été générées sur la surface. Dans la solution, des conditions de sursaturation générées localement ont pu conduire à l'apparition de formes aragonite.

4.2.3.2. Mélange de semences

Les caractérisations minéralogiques réalisées sur les dépôts solides prélevés sur les corps d'échange thermique et sur les matières en suspension prélevées dans l'eau du circuit de refroidissement industriel révèlent la présence de calcite à 90,3 %, de silice à 6,7 % et d'illite à 3 %. Ce sont les trois principaux constituants identifiés dans les dépôts solides adhérents sur la surface de corps d'échange et sur les MES présentes dans l'eau du circuit.

Il est donc proposé d'évaluer la vitesse de dépôt sur la surface du matériau PVC en présence du mélange de ces trois semences en respectant les proportions présentées ci-dessus. La concentration en mélange de semences est également fixée à 100 mg.L⁻¹ renfermant (90,3 mg.L⁻¹ de calcite, 6,7 mg.L⁻¹ de silice et 3,0 mg.L⁻¹ d'illite). La surface totale correspondant au mélange de semences de 100 mg.L⁻¹ (2,071 10⁻² m²) et du PVC (80 10⁻⁴ m²) mise en contact avec la solution de travail est évaluée à 2,871 10⁻² m².

La **figure 4-11** représente l'évolution de la pente d'ajout de réactifs de compensation correspondant au PVC en présence du mélange de semences, en absence d'additif dans une solution de travail de taux de sursaturation de 7,6 à 35 °C.

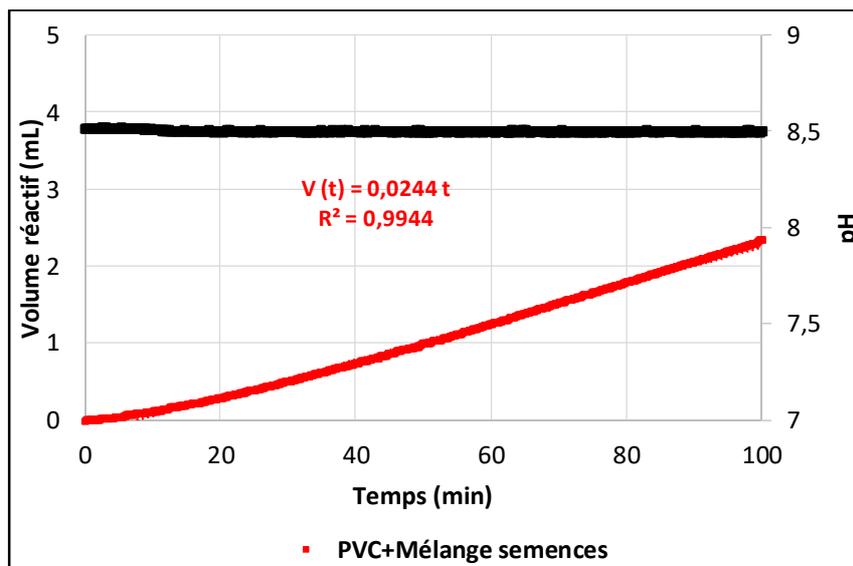


Figure 4-11 : Influence du mélange de semences sur la vitesse de croissance de carbonate de calcium sur la surface du PVC- $\Omega = 7,6$ à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$

Dans ces conditions expérimentales, la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du PVC en présence du mélange de semences (90,3 % calcite + 6,7 % silice + 3 % illite) est évaluée à $9,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ pour une surface totale d'exposition de $2,871 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$. Précédemment, en présence de semences de calcite à 100 %, dans les mêmes conditions, la vitesse de croissance cristalline obtenue est de $8,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ pour une surface totale d'exposition de $2,795 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$. Malgré une teneur plus faible en calcite dans le mélange de 90,3 %, la vitesse de croissance des cristaux sur la surface du PVC en présence de mélange de semences est plus rapide que la vitesse de croissance cristalline avec les semences de calcite. Cette différence de vitesses de croissance cristalline est attribuable à l'augmentation de la surface totale de contact avec la solution de travail.

Les caractérisations au MEB réalisées à partir des surfaces du PVC en présence de semences de calcite et de mélange de semences sont reportées à la **figure 4-12**.

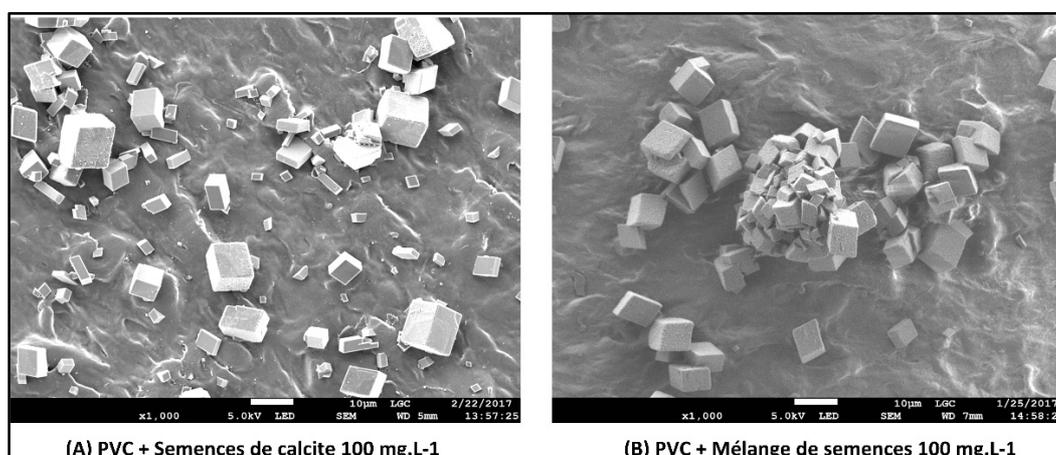


Figure 4-12 : Clichés MEB de surfaces du PVC exposées à la solution de travail contenant des semences de calcite à 100 mg.L^{-1} et du mélange de semences à 100 mg.L^{-1} à $35\text{ }^{\circ}\text{C}$

On observe que les résultats de la caractérisation révèlent uniquement la présence des cristaux de calcite tant en présence de semences de calcite seule (**figure 4-12A**) qu'en présence du mélange de semences (**figure 4-12B**).

A l'échelle du circuit de refroidissement industriel, ce dernier résultat montre que la présence de matières en suspension associée à la surface de matériau de corps d'échange thermique telle que le garnissage en PVC contribuerait à augmenter la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium.

4.2.4. Influence d'additif polymérique sur la vitesse de croissance cristalline sur la surface des matériaux

Précédemment, les essais sont réalisés sur deux types de matériau (PVC et garnissage commercial en PVC) dans une solution sursaturée à température constante et en absence d'additif. Il est proposé d'évaluer la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur ces deux matériaux en présence d'additif polymérique HA dont la performance d'inhibition est déjà connue en présence de semences de calcite (chapitre 3).

L'additif polymérique utilisé pour l'ensemble des essais sur les matériaux de PVC est le homopolymère acrylique (HA). Les résultats obtenus dans le chapitre 3, ont permis de montrer que cet additif présente une meilleure performance d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium en présence des semences de calcite, par rapport aux autres additifs, dans nos conditions expérimentales. Il convient de se reporter au **tableau 3-1** du chapitre 3 pour les caractéristiques de homopolymère acrylique.

La performance d'inhibition est évaluée sur les deux matériaux suivant trois conditions différentes : en absence de semences, en présence des semences de calcite et du mélange de semences.

4.2.4.1. En absence de semences

La **figure 4-13** reporte les pentes d'ajout de réactifs dans la solution de travail correspondant au PVC en absence et en présence d'additif (**figure 4-13A**) et au garnissage commercial en PVC (**figure 4-13B**).

Les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium, les taux d'inhibition de croissance calculés en utilisant la relation (Eq. 3-2) et les constantes d'affinité d'adsorption (K_a) obtenues à partir de la relation (Eq. 3-3) sont reportées dans le **tableau 4-3**.

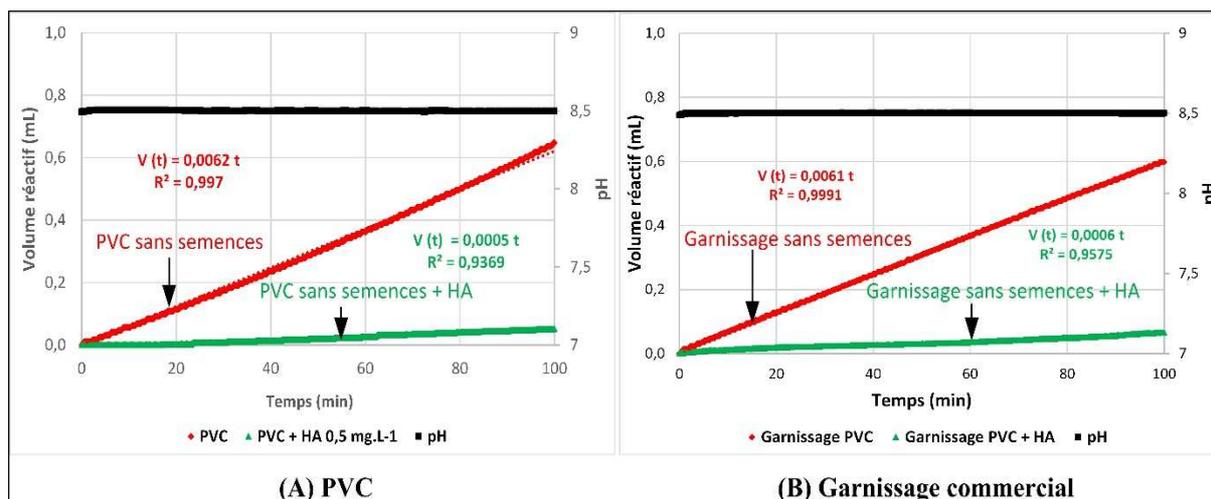


Figure 4-13 : Influence d'additif HA sur la vitesse de croissance cristalline sur PVC et garnissage commercial en PVC en absence de semences

Matériau	dV/dt (L.min ⁻¹)	R_a (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R_0 (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Taux d'inhibition (%)	K_a (L.mol ⁻¹)
PVC	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$6,64 \cdot 10^{-6}$	$8,23 \cdot 10^{-5}$	91,9	$4,6 \cdot 10^7$
Garnissage commercial	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$8,43 \cdot 10^{-6}$	$8,57 \cdot 10^{-5}$	90,2	$3,7 \cdot 10^7$

Tableau 4.3 : Caractéristiques cinétiques de croissance de carbonate de calcium en présence d'additif polymérique sur les matériaux PVC et garnissage commercial en absence de semences

Il est à noter que le taux d'inhibition de croissance de carbonate de calcium sur le matériau PVC est du même ordre de grandeur que celui obtenu avec le garnissage commercial. La constante d'affinité d'adsorption (K_a) correspondant au matériau PVC est supérieure à celle obtenue avec le garnissage commercial. Ce résultat suggère que les molécules d'additif HA présentent une meilleure affinité vis-à-vis de la surface du matériau PVC que vis à vis du garnissage commercial. L'éventuelle présence des substances de traitement de la surface de garnissage commercial (retardateurs de flamme, anti-UV,...) lors des différentes phases de sa fabrication industrielle, pourrait contribuer à réduire cette affinité d'adsorption par rapport à la surface du PVC de base.

4.2.4.1.1. Influence de la température sur la performance d'inhibition de croissance sur la surface du PVC en absence de semences

Etant donné que la performance d'inhibition sur la surface du garnissage commercial est similaire à celle observée sur la surface du PVC de base, l'influence de la température sera mesurée sur la surface du PVC seul.

Le **tableau 4-4** ci-dessous reportent les vitesses de croissance de carbonate de calcium, les taux d'inhibition et les constantes d'affinité d'adsorption correspondant au matériau PVC en fonction de la température de la solution de travail, en présence d'additif à concentration de 0,5 mg.L⁻¹.

Température °C	R_{0PVC} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R_{PVC-HA} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Taux d'inhibition (%)	K_a (L.mol ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	γ_{PVC-HA} mJ.m ⁻²
25	4,12 10 ⁻⁵	2,66 10 ⁻⁶	93,5	5,8 10 ⁷	97,8	38,2
35	8,23 10 ⁻⁵	6,64 10 ⁻⁶	91,9	4,6 10 ⁷		
45	2,00 10 ⁻⁴	3,19 10 ⁻⁵	84,1	2,1 10 ⁷		

Tableau 4.4 : Influence de la température sur la performance d'inhibition de croissance cristalline de l'additif HA sur la surface du PVC

La vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du PVC en présence d'additif augmente avec l'augmentation de la température conduisant à l'obtention de l'énergie d'activation de 97,8 kJ.mol⁻¹ (**figure 4-14B**). Il est à rappeler que l'énergie d'activation du PVC en absence d'additif, obtenue précédemment est de 60,7 kJ.mol⁻¹. L'augmentation de l'énergie d'activation observée ici résulte de la modification de la surface du PVC par la présence des molécules d'additif HA.

L'augmentation de la température conduit également à la décroissance du taux d'inhibition de croissance cristalline sur la surface du PVC passant de 93,5 % à 25 °C à 84,1 % à 45 °C pour une concentration en HA constante (**figure 4-14A**). Cette variation du taux d'inhibition avec la température suggère également que l'action d'inhibition observée résulte de l'adsorption des molécules d'additif HA sur la surface du PVC bloquant la croissance des cristaux de carbonate de calcium. Elle est caractérisée par les constantes d'affinité d'adsorption (K_a) lesquelles décroissent également avec l'augmentation de la température (cf. **tableau 4-4**).

L'augmentation de la température conduit à la diminution du temps d'induction conduisant à l'obtention expérimentale de la tension interfaciale entre le matériau PVC et la solution de travail contenant des molécules de HA (cf. **figure 4-14C**). Dans nos conditions expérimentales, la tension interfaciale correspondante est de 38,2 mJ.m⁻² en présence d'additif alors qu'elle était de 29,2 mJ.m⁻² en absence d'additif. La modification de la surface du PVC par la présence d'additif à 0,5 mg.L⁻¹ dans la solution sursaturée conduit à une augmentation de la tension interfaciale. Ce dernier résultat est en accord avec les conclusions des travaux de W.C. Cheong *et al.* [209] rapportant, pour les matériaux polymériques, que l'augmentation de la tension interfaciale (énergie de surface) conduit à une meilleure résistance à la formation du dépôt de tartre.

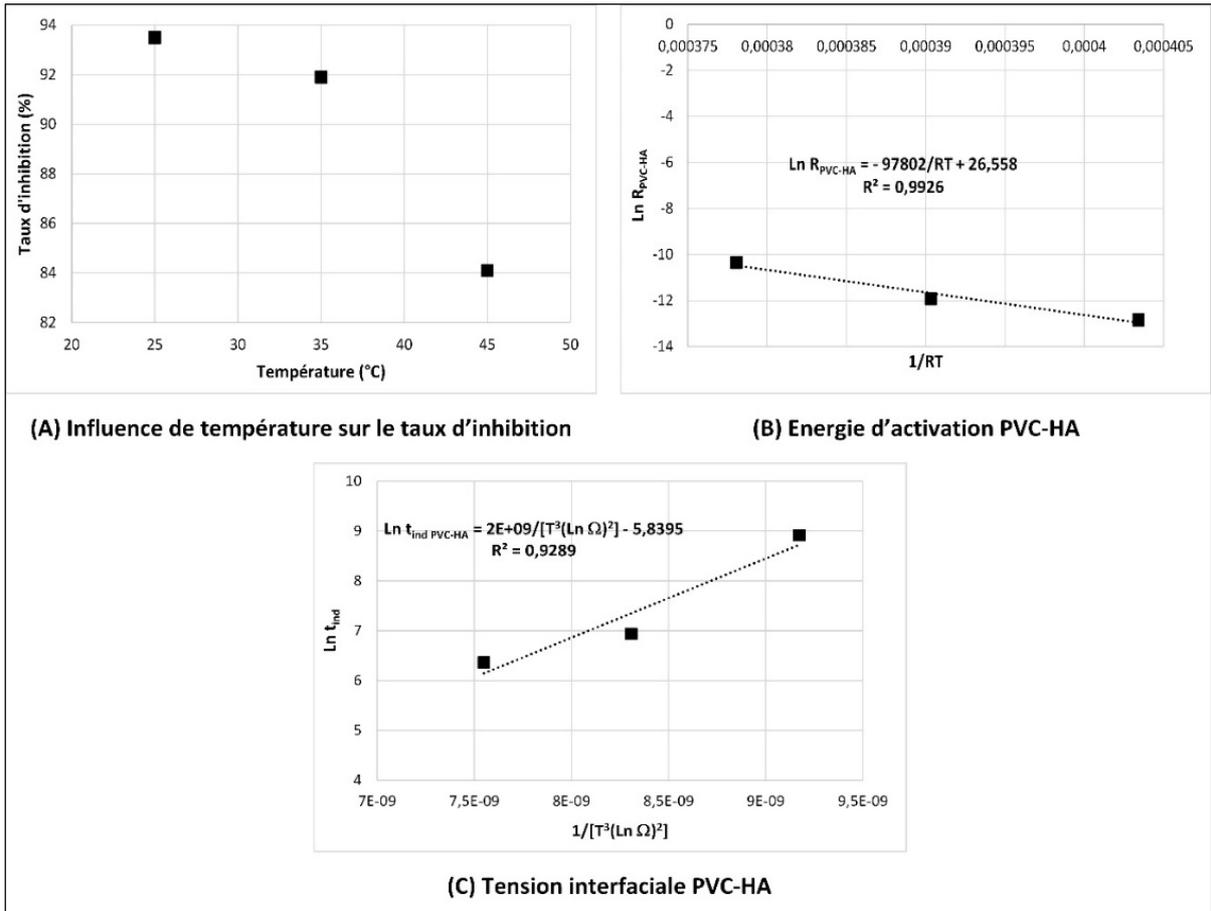


Figure 4-14 : Influence de la température sur la performance d'inhibition de croissance cristalline de l'additif HA sur la surface du matériau PVC (A) - Energie d'activation du PVC en présence de HA (B) et Tension interfaciale du PVC en présence de HA (C)

En présence de molécules d'additif, la caractérisation au MEB des échantillons du PVC exposés à différentes températures révèle uniquement la présence de la calcite (cf. **figure 4-15**) alors que la calcite et l'aragonite sont observées en absence d'additif.

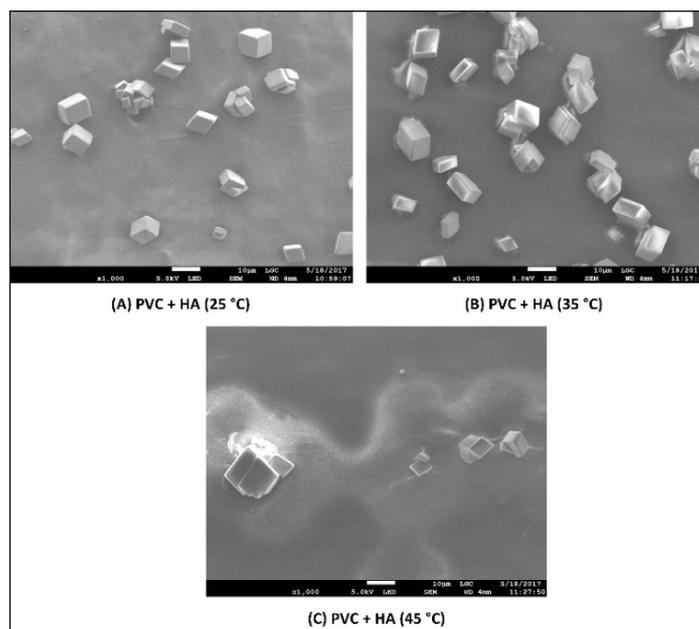


Figure 4-15 : Clichés MEB-Influence de la température sur la morphologie des cristaux sur la surface du PVC en présence d'additif

4.2.4.1.2. Influence de la concentration en HA sur la performance d'inhibition de croissance sur la surface du PVC en absence de semences

Afin de confirmer l'adsorption des molécules d'additif sur la surface du PVC exposée à la solution de travail, il est proposé de réaliser des essais supplémentaires en faisant varier la concentration en HA dans la solution de travail à sursaturation constante (7,6) et à température constante (35 °C). A partir de la vitesse de croissance cristalline correspondant à chaque concentration en additif HA utilisée (R_a), la représentation $\frac{R_0}{R_0 - R_a} = f\left(\frac{1}{C_{add}}\right)$ est tracée pour la détermination expérimentale des caractéristiques d'adsorption.

La **figure 4-16** montre que le rapport de vitesses de croissance est inversement proportionnel à la concentration en additif dans la solution.

Dans le **tableau 4-5** sont reportées les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du matériau PVC obtenues avec les différentes concentrations en additif HA. Les taux d'inhibition de la croissance cristalline, les constantes d'affinité d'adsorption (K_a) calculées à partir de la relation (24) présentée dans le chapitre 3 ainsi que la vitesse de croissance cristalline de référence obtenue en absence d'additif y sont également reportées.

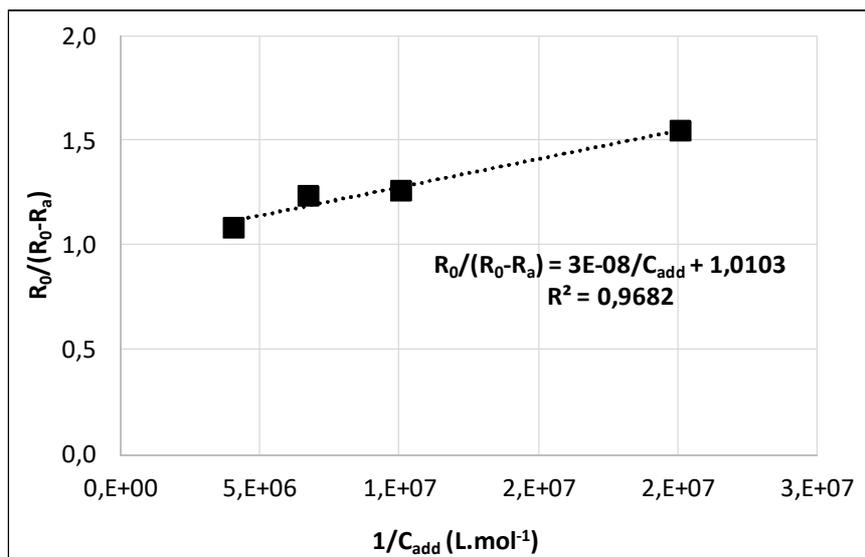


Figure 4-16 : Influence de la concentration en additif HA sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du PVC à taux de sursaturation de 7,6 à la température de 35 °C

C_{HA} (mg.l ⁻¹)	R_{0PVC} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	dV/dt (L.min ⁻¹)	R_a (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Taux d'inhibition (%)	K_a (L.mol ⁻¹)
0,1	8,23 10 ⁻⁵	2,2 10 ⁻⁶	2,92 10 ⁻⁵	64,5	3,64 10 ⁷
0,2		1,3 10 ⁻⁶	1,73 10 ⁻⁵	79,0	3,76 10 ⁷
0,3		1,2 10 ⁻⁶	1,59 10 ⁻⁵	80,7	2,78 10 ⁷
0,5		5,0 10 ⁻⁷	6,64 10 ⁻⁶	91,9	4,56 10 ⁷

Tableau 4.5 : Vitesses de croissance cristalline sur la surface du PVC en présence d'additif HA à différentes concentrations dans une solution sursaturée de 7,6 à 35 °C

L'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du PVC immergée dans la solution sursaturée contenant différentes concentrations en HA résulte de l'adsorption des molécules d'additif caractérisée par une constante d'affinité globale d'adsorption K_a obtenue expérimentalement à $3,30 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}$ avec un facteur d'efficacité de l'additif $(1 - b)$ de 0,990 (cf. relation (Eq. 3-4) chapitre 3). Il est à rappeler, qu'avec le même additif polymérique HA et dans les mêmes conditions, la constante d'affinité globale d'adsorption K_a obtenue avec les semences de calcite seule dans la solution de travail était de $5,10 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}$ avec un facteur d'efficacité de l'additif $(1 - b)$ de 0,980.

4.2.4.2. En présence de semences de calcite

L'évolution des pentes d'ajout de réactifs correspondant au dépôt de carbonate de calcium sur le matériau PVC, en présence de 100 mg.L^{-1} de semences de calcite et en absence ou en présence d'additif HA est reportée à la **figure 4-16**.

Les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium, les taux d'inhibition de croissance et les constantes d'affinité d'adsorption sont reportées dans le **tableau 4-6**.

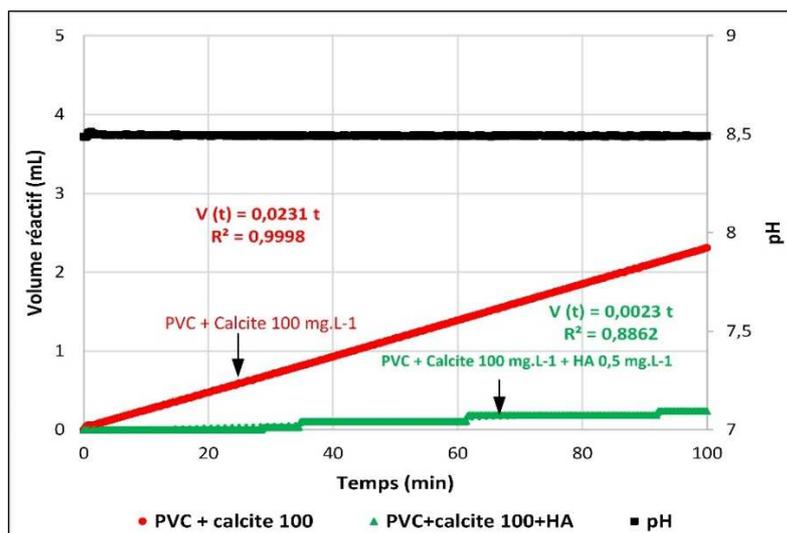


Figure 4-17 : Vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur le matériau PVC en présence de semences de calcite et d'additif HA à 0,5 mg.L⁻¹

Matériau	dV/dt (L.min ⁻¹)	R ₀ (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R ₀ (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Taux d'inhibition (%)	K _a (L.mol ⁻¹)
PVC+calcite sans additif	2,31 10 ⁻⁵	8,78 10 ⁻⁵	-	90,0	3,6 10 ⁷
PVC+calcite avec additif	2,30 10 ⁻⁶	-	8,74 10 ⁻⁶		

Tableau 4.6 : Influence d'additif sur la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur le matériau PVC en présence de semences de calcite

On constate que la présence de semences de calcite contribue à la réduction de la performance d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du matériau PVC, conduisant à un taux d'inhibition de 90,0 % contre 91,9 % en absence de semences de calcite. La constante d'affinité d'adsorption est également réduite par rapport à l'essai en absence de semences. Cette réduction peut être attribuée à la présence simultanée de matériaux de nature différente dans la solution de travail lorsque les molécules d'additif sont ajoutées.

La figure 4-18 représente les clichés pris au MEB correspondant à la surface de matériau PVC de référence (figure 4-18A), la surface du PVC après essai en présence de semences de calcite sans apport d'additif (figure 4-18B) et la surface de matériau PVC après l'essai en présence de semences de calcite et en présence d'additif HA (figure 4-18C). L'examen de cette figure révèle, en particulier le cliché (C), que l'apport d'additif a permis de maintenir la surface du PVC relativement propre et ce, malgré la présence de semences de calcite dans la solution de travail.

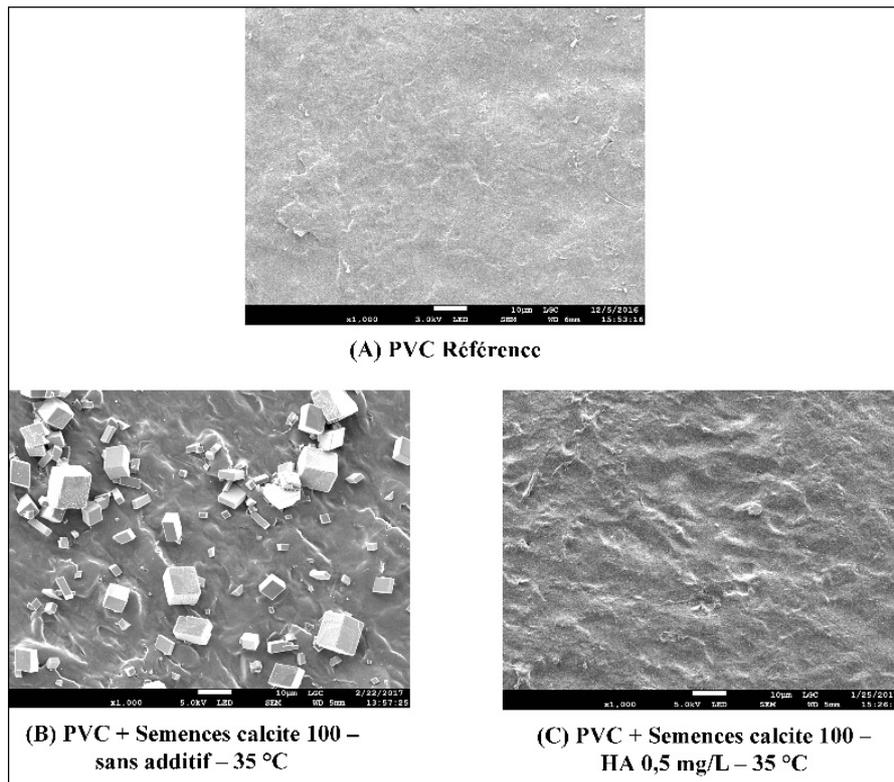


Figure 4-18 : Clichés MEB de l'influence d'additif sur les cristaux formés sur la surface de matériau PVC en présence de semences de calcite

4.2.4.3. En présence d'un mélange de semences

La performance d'inhibition de l'additif HA est évaluée en présence de mélange de semences à 100 mg.L^{-1} dans les mêmes conditions que les essais précédents. La **figure 4-19** présente les pentes d'ajout de réactifs de compensation de la consommation de Ca^{2+} et CO_3^{2-} pour la croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du PVC en absence et en présence d'additif à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

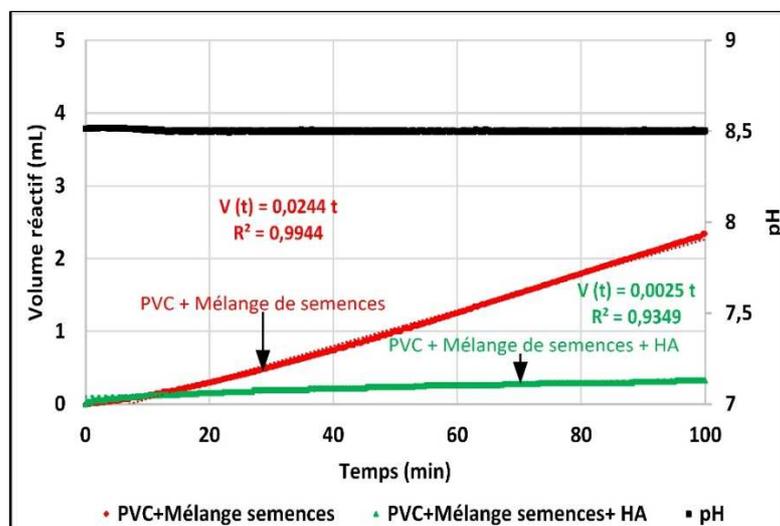


Figure 4-19 : Performance d'inhibition de l'additif de la croissance cristalline sur le matériau PVC en présence du mélange de semences

En présence d'additif HA à $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$, la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du PVC dans une solution sursaturée de 7,6 à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ contenant un mélange de semences à 100 mg.L^{-1} est substantiellement réduite ($R_{\text{a M\u00e9lange-AH}} = 9,25 \cdot 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) par rapport \u00e0 la vitesse de croissance cristalline en absence d'additif ($R_{\text{0 M\u00e9lange}} = 9,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$). Ce qui conduit \u00e0 un taux d'inhibition de croissance cristalline de 89,8 %. La constante d'affinit\u00e9 d'adsorption K_{a} correspondant \u00e0 ces conditions exp\u00e9rimentales est \u00e9valu\u00e9e \u00e0 $3,5 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}$. Cette derni\u00e8re est similaire \u00e0 celle obtenue sur le PVC en pr\u00e9sence de semences de calcite ($K_{\text{a}} = 3,6 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}$).

Il est \u00e0 noter que le taux d'inhibition de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur le PVC en pr\u00e9sence du m\u00e9lange de semences (89,8 %) est sensiblement \u00e9gal \u00e0 celui obtenu en pr\u00e9sence de semences de calcite (90,0 %), dans les m\u00eames conditions de temp\u00e9rature et de sursaturation.

La **figure 4-20** reporte les clich\u00e9s MEB de caract\u00e9risation de la surface du PVC apr\u00e8s les essais en absence (**figure 4-20A**) et pr\u00e9sence d'additif AH \u00e0 $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (**figure 4-20B**) avec un m\u00e9lange de semences.

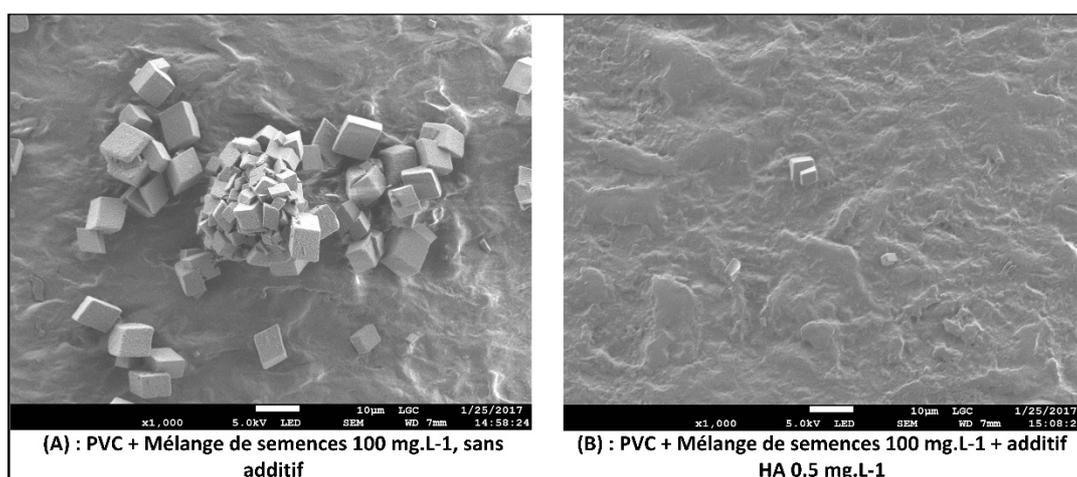


Figure 4-20 : Clich\u00e9s MEB du mat\u00e9riau PVC en absence et pr\u00e9sence d'additif HA dans une solution sursatur\u00e9e de 7,6 \u00e0 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ avec un m\u00e9lange de semences \u00e0 100 mg.L^{-1}

La calcite de forme rhombo\u00e9drique est identifi\u00e9e sur la surface du PVC aussi bien en absence qu'en pr\u00e9sence d'additif \u00e0 $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Cependant, la pr\u00e9sence de mol\u00e9cules d'additif HA, la surface du PVC expos\u00e9e \u00e0 la solution de travail de 7,6 \u00e0 $35 \text{ }^\circ\text{C}$ reste relativement propre, comme une surface du PVC de r\u00e9f\u00e9rence.

Sur le plan industriel, ces r\u00e9sultats sugg\u00e8rent que l'apport d'additif \u00e0 la concentration de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ dans l'eau du circuit de refroidissement en pr\u00e9sence de mati\u00e8re en suspension (repr\u00e9sent\u00e9es ici par les semences de calcite et par un m\u00e9lange de semences) sur une surface propre de mat\u00e9riau de corps d'\u00e9change thermique (ici repr\u00e9sent\u00e9e par la surface du PVC) \u00e9viterait la formation des cristaux de carbonate de calcium avec un taux d'inhibition d'environ 90 %. Ces r\u00e9sultats seront compar\u00e9s \u00e0 ceux obtenus lors d'essais r\u00e9alis\u00e9s sur site EDF, sur un pilote semi-industriel, au cours desquels l'influence

d'additif sur une surface du matériau PVC « pré-entartée » est mesurée. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 5.

4.3. Conclusions

Au terme de cette partie relative à l'évaluation de la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur les surfaces de matériau de PVC dont l'une est un PVC en feuille et l'autre sous forme de garnissage perforé en PVC commercial, il paraît important de rappeler et de mettre en relief l'essentiel des résultats obtenus.

A la lumière des expériences menées en conditions contrôlées sur les deux surfaces du PVC, les points à retenir sont les suivants :

En mettant ces surfaces de PVC en contact avec une solution de travail à sursaturation constante (7,6) et à la température de 35 °C, la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium sur la surface du PVC en feuille ($R_{0-PVC} = 7,97 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) est plus réduite que celle obtenue sur le garnissage perforé commercial ($R_{0-garnissage} = 8,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$). Cette différence d'environ 10 % entre ces deux matériaux de PVC peut être attribuée à une éventuelle présence de produits de traitement de surface du garnissage performé commercial (retardateur de flamme, anti-UV,...) qui aurait pu avoir une réactivité avec les ions précurseurs de formation du carbonate de calcium. Compte tenu du secret industriel, il n'est pas possible de connaître la nature exacte de ces produits de traitement de surface. En termes de polymorphisme des cristaux, les résultats de la caractérisation au MEB sur les deux surfaces du PVC révèlent la présence de cristaux de calcite et d'aragonite dans une moindre proportion.

Dans la gamme de températures opérationnelles d'un circuit de refroidissement industriel, en absence de semences dans la solution de travail, la vitesse de croissance cristalline sur la surface du PVC augmente avec l'augmentation de la température, comme dans le cas où les semences de calcite sont utilisées (cf. chapitre 2). Cette variation de la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium avec la température conduit, dans nos conditions expérimentales, à une énergie d'activation spécifique au matériau PVC de $60,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et à une tension interfaciale de $29,2 \text{ mJ.m}^{-2}$. Ces caractéristiques sont relativement proches de celles obtenues avec les semences de calcite, dans les mêmes conditions, présentées au chapitre 2 : $E_{a \text{ Calcite}} = 53,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\gamma_{\text{calcite-sol}} = 25,5 \text{ mJ.m}^{-2}$. Ces énergies d'activation, comparées à celles rapportées dans la littérature par plusieurs auteurs, suggèrent que le mécanisme de croissance sur les surfaces de PVC et sur des particules de calcite, est contrôlé par le phénomène de surface. En termes de polymorphisme des cristaux, les caractérisations au MEB révèlent également la présence des cristaux de calcite et d'aragonite.

Afin de se rapprocher au mieux à la présence de MES rencontrées dans l'eau du circuit de refroidissement industriel, les semences de calcite et le mélange de semences sont ajoutées dans la solution de travail. Les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium correspondant à ces différents types de semences sont évaluées en présence de surface du PVC immergée dans la solution de travail à sursaturation constante (7,6) à la température de 35 °C. Dans ces conditions expérimentales, la présence simultanée des surfaces du PVC et de semences de calcite conduit à une vitesse globale de croissance cristalline ($R_{\text{PVC}} = 8,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) substantiellement supérieure à la vitesse obtenue en présence unique de semences de calcite ($R_{\text{0Calcite}} = 6,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$) présentée dans le chapitre 2. Cette différence de vitesses de croissance cristalline est attribuable à la présence de matériaux de différentes natures. Les caractérisations au MEB, la présence simultanée de surfaces du PVC et de semences de calcite, révèlent seulement la présence des cristaux de calcite sur la surface du PVC et d'aragonite sur les semences de calcite récupérées de la solution de travail. Lorsque le mélange de semences (90,3 % calcite + 6,7 % de silice + 3 % d'illite) à 100 mg.L⁻¹ est utilisé avec le PVC, la vitesse de croissance cristalline augmente à $9,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ contre $8,10 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$ obtenue sur la surface du PVC en présence des semences de calcite. Sur le plan polymorphisme, quel que soit le type de semences, les résultats de la caractérisation au MEB montrent que seuls les cristaux de calcite sont présents sur la surface du PVC. A l'échelle d'un circuit de refroidissement industriel, ces résultats mettent en évidence une forte contribution de matières en suspension (ici représentées par un mélange de semences) à l'augmentation de la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium caractérisée par la calcite sur la surface du corps d'échange thermique (ici représentée par la surface du PVC).

Afin d'inhiber la croissance des cristaux de carbonate de calcium sur les deux surfaces de matériau PVC, le homopolymère acrylique est utilisé.

En absence de semences, la présence d'additif polymérique HA à concentration constante (0,5 mg.L⁻¹) conduit à une réduction substantielle de vitesse de croissance cristalline sur les surfaces du PVC et de garnissage commercial, avec des taux d'inhibition situés entre 90 % et 92 %. Dans la gamme de températures opérationnelles du circuit de refroidissement industriel, ces taux d'inhibition sur la surface du PVC décroissent passant 93,5 % à 25 °C à 84,1 % à 45 °C. La présence d'additif polymérique conduit à une énergie d'activation de 97,8 kJ.mol⁻¹ contre 60,7 kJ.mol⁻¹ en absence d'additif. La présence d'additif polymérique conduit également à une augmentation de la tension interfaciale passant de 29,2 mJ.m⁻² sans additif à 38,2 mJ.m⁻². L'action d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium résulte également de l'adsorption des molécules d'additif sur la surface de matériau PVC caractérisée par une constante d'affinité d'adsorption K_a qui décroît également avec l'augmentation de la température : $K_a = 5,8 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}$ à 25 °C et $K_a = 2,1 \cdot 10^7 \text{ L.mol}^{-1}$ à 45 °C. En absence de semences dans la solution, la caractérisation au MEB de la surface du PVC révèle uniquement la présence de la calcite.

En présence simultanée de semences de calcite de 100 mg.L^{-1} et de matériau PVC, l'additif polymérique de concentration de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ dans une solution sursaturée de $7,6$ à 35 °C a permis d'assurer un taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium de $90,0 \%$. Lorsque les semences de calcite sont remplacées par un mélange de semences à 100 mg.L^{-1} , le taux d'inhibition de la croissance cristalline est de $89,8 \%$ proche de celui obtenu avec les semences de calcite, dans les mêmes conditions. Les caractérisations au MEB montrent que seule la calcite est présente sur la surface du PVC lorsque l'additif polymérique est utilisé. Ces résultats suggèrent, à l'échelle d'un circuit de refroidissement industriel, que les molécules d'additif polymérique doivent à la fois s'adsorber sur la surface des matières en suspension présentes naturellement dans l'eau du circuit pour inhiber la croissance cristalline et également sur la surface du PVC de corps d'échange thermique. Enfin, ces résultats mettent également en évidence, en conditions d'exploitation d'un circuit de refroidissement industriel avec la présence de matière en suspension, l'intérêt de maintenir l'injection d'additif polymérique à faible concentration ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) afin de préserver la « propreté » de la surface du corps d'échange en PVC et de réduire le potentiel de formation des cristaux de carbonate de calcium.

**CHAPITRE 5 : ESSAIS A L'ECHELLE
PILOTE : VALIDATION DES LOIS
LOCALES ET MODELISATION DE
L'EFFICACITE**

Les chapitres précédents se sont focalisés sur la détermination des cinétiques de croissance du carbonate de calcium, afin de quantifier l'effet d'additifs et des surfaces à *échelle locale*. Il est proposé dans ce chapitre d'évaluer l'efficacité des additifs à *l'échelle système*. Ce chapitre a pour objectifs de valider à l'échelle système les effets quantifiés à l'échelle locale, et de proposer une modélisation de l'efficacité à l'échelle industrielle. Des essais dédiés sur un pilote semi-industriel ont été réalisés pour mesurer l'efficacité à cette échelle, et acquérir de nouvelles données locales à l'aide de coupons. Une modélisation phénoménologique sera proposée sur la base des mesures locales, et les résultats de simulation seront confrontés aux mesures à l'échelle système.

5.1. Evaluation de l'efficacité à l'échelle industrielle

5.1.1. Inhibition à l'échelle locale et efficacité à l'échelle système

L'inhibition à l'échelle locale a été étudiée, en absence et en présence de MES, dans les précédents chapitres avec des dispositifs de laboratoire (le dispositif à composition constante et le dispositif d'adsorption). L'homopolymère acrylique s'est révélé l'un des meilleurs additifs en termes d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium à l'échelle locale.

Les indicateurs de l'efficacité de l'additif polymérique à l'échelle locale sont les vitesses locales de croissance des cristaux de carbonate de calcium en absence et en présence d'additif alors qu'à l'échelle du système les indicateurs permettant de déterminer l'efficacité de l'additif sont le bilan d'entrées/sorties de calcium. Ce « bilan calcique » représente alors la masse de CaCO_3 déposé dans le circuit par unité de temps entre l'appoint et la purge du circuit, il s'exprime par l'équation 5-1 :

$$\Delta Ca = THCa_{appoint} * F_{cv} - THCa_{purge} \quad (\text{Eq. 5-1})$$

Le taux d'inhibition ($\eta_{\Delta Ca}$) de la croissance du dépôt de CaCO_3 à l'échelle de l'installation est obtenu par la relation (Eq. 5-2) :

$$\eta_{\Delta Ca} (\%) = 100 \left[1 - \left(\frac{\Delta Ca_{add}}{\Delta Ca_0} \right) \right] \quad (\text{Eq. 5-2})$$

Où ΔCa_0 et ΔCa_{add} représentent respectivement le bilan calcique en absence et en présence d'additif polymérique.

Par ailleurs, il est à souligner que l'efficacité locale d'inhibition de la croissance de dépôt de carbonate de calcium est différente de l'efficacité globale du système industriel. Par exemple, une inhibition de 50 % de la cinétique de précipitation du carbonate de calcium ne se traduira pas par une diminution de 50 % du bilan calcique du fait du régime d'écoulement « piston » dans les tubes des condenseurs et en surface des garnissages. En effet, la vitesse de réaction doit être intégrée le long de l'écoulement, la

concentration en sortie d'un équipement n'est alors pas proportionnelle à la vitesse de réaction mais suit une évolution logarithmique.

De plus, le système est constitué de plusieurs éléments de différentes natures (condenseur, garnissage en PVC, conduits,...etc) exposés aux différents régimes hydrodynamiques de l'eau (turbulent dans le condenseur et laminaire sur le garnissage en PVC). Par conséquent, l'efficacité globale de l'additif à l'échelle du système représente l'ensemble des phénomènes se produisant sur ces différents éléments constitutifs du circuit de refroidissement industriel.

5.1.2. Facteurs d'influence de l'entartrage à l'échelle système

Le circuit de refroidissement semi-fermé industriel⁶ est constitué de trois principaux éléments dépendants (voir **figure 1-1**) :

- un réfrigérant atmosphérique dans lequel les garnissages en PVC sont généralement utilisés afin d'augmenter la surface d'échange à contre-courant entre l'eau à refroidir et l'air ascendant. Pendant cette opération de refroidissement, une partie d'eau est évaporée avec un débit de 0,75 à 0,80 m³.s⁻¹ (2700 à 2880 m³.h⁻¹) conduisant à une augmentation des concentrations en espèces chimiques et également en matières en suspension (MES), en particulier les sels précurseurs de formation du dépôt de CaCO₃.
- un bassin « froid » dans lequel l'eau refroidie est récupérée. Afin d'assurer la déconcentration des espèces chimiques accumulées dans le circuit de refroidissement, une partie d'eau du bassin « froid » est purgée vers la rivière avec un débit de 1,20 à 1,25 m³.s⁻¹ (4320 à 4500 m³.h⁻¹).
- un condenseur constitué d'environ 140 000 faisceaux tubes métalliques est alimenté en eau provenant pour une partie du bassin « froid » et pour une autre partie de l'eau d'appoint « fraîche » puisée dans la rivière. Cette eau d'appoint de débit de 2 m³.s⁻¹ (7200 m³.h⁻¹) permet à la fois de compenser l'évaporation dans le réfrigérant atmosphérique et également d'assurer une composition chimique de l'eau acceptable pour l'exploitation du système industriel de refroidissement. Après son passage dans le condenseur, l'eau sortant à la température de 35 à 45 °C est retournée dans le réfrigérant atmosphérique pour y être refroidie. Le cycle de refroidissement est renouvelé.

Pour caractériser la surconcentration des espèces chimiques entrant dans le circuit de refroidissement, il est usuel de considérer le rapport du débit d'eau d'appoint sur le débit de purge, appelé facteur de concentration volumique (F_{Cv}). Par ailleurs, une autre manière d'évaluer le F_{Cv} est le rapport de la

⁶ Les ordres de grandeurs mentionnés correspondent à un circuit de refroidissement évacuant de 2000 à 3000 MW d'énergie thermique, pour un débit circulant d'eau de refroidissement de l'ordre de 30 à 50 m³.s⁻¹.

concentration d'une espèce chimique inerte tel que le chlorure (Cl⁻) dans l'eau du circuit de refroidissement, sur la concentration de la même espèce chimique dans l'eau d'appoint. Le F_{cv} des circuits de refroidissement industriels (du parc nucléaire français) se situe entre 1,2 et 1,75 avec une valeur moyenne de 1,5.

Lorsque les conditions de concentrations des espèces chimiques sont réunies, des dépôts cristallins apparaissent préférentiellement sur les surfaces de garnissage en PVC dans les réfrigérants atmosphériques et sur la surface des tubes du condenseur. Les matières en suspension (MES) présentes naturellement dans l'eau de rivière contribuent également à la formation de dépôts cristallins, leurs concentrations fluctuent temporellement selon les saisons et usages de l'eau en amont du prélèvement. Les mécanismes de formation de dépôts de tartre dans un circuit de refroidissement industriel semi-fermé sont complexes car ils résultent du couplage de nombreux paramètres physico-chimiques et opératoires :

- **qualité d'eau d'appoint** (sursaturation, MES, matières organiques, pH)
- **conditions d'exploitation** du circuit (températures, facteur de concentration volumique F_{cv} , hydrodynamique de l'écoulement, temps de séjour)
- **matériaux de corps d'échange** (nature, état de surface,...).

D'autre part, l'efficacité d'inhibition de la croissance de dépôts de tartre par la présence d'additif polymérique est influencée par :

- **la concentration en additif** laquelle conditionne l'efficacité d'inhibition
- **la température de l'eau circulante** dans le système de refroidissement avec un impact sur la cinétique d'inhibition de la croissance
- **la présence de MES dans le système et les matériaux de corps d'échange thermique** impactant sur la quantité d'additif polymérique

Afin de comprendre les mécanismes de formation de dépôts de tartre et d'inhibition à l'échelle du circuit de refroidissement industriel, nous avons mis en place des essais à l'échelle locale du laboratoire (dispositif à composition constante, dispositif de mesure d'adsorption) dans des conditions contrôlées en reproduisant aux mieux des conditions opérationnelles industrielles et en intégrant les différents facteurs d'influence identifiés tels que la nature des additifs et leur concentration ou la température. L'effet de MES est traité directement à l'échelle système dans ce chapitre.

5.1.3. Présentation des pilotes et du logiciel *CooliSS*

Pour étudier l'efficacité d'inhibition de la croissance de dépôts de carbonate de calcium dans des conditions représentatives des circuits de refroidissement industriels, deux moyens sont disponibles : l'installation pilote sur le site EDF Lab Chatou et le logiciel CooliSS (Cooling circuit Simulation Software) développé par EDF R&D.

Il est proposé d'étudier l'efficacité de l'additif polymérique dans les conditions représentatives des circuits de refroidissement industriels en utilisant ces outils disponibles à partir des données obtenues à l'échelle locale et à l'échelle d'installations pilotes.

5.1.3.1. Installation pilote

Dans cette étude, l'installation expérimentale est composée de quatre installations pilotes identiques. La **figure 5-1** représente schématiquement une installation pilote. Les quatre installations pilotes sont situées sur le site EDF Lab Chatou et sont exploitées depuis 2014 pour des études d'encrassement, de croissance biologique, et des traitements associés.

Chaque installation pilote est principalement composée d'un condenseur de vapeur basse pression (avec une charge thermique jusqu'à 24 kW_{th}), d'une tour de refroidissement à contre-courant, d'un ventilateur d'air ambiant équipé d'un régulateur d'humidité et de température, d'une tour de traitement des panaches, de bassins chauds et froids, d'une pompe de recirculation, et des pompes à injection pour divers additifs (acides, polymères et biocides, par exemple).

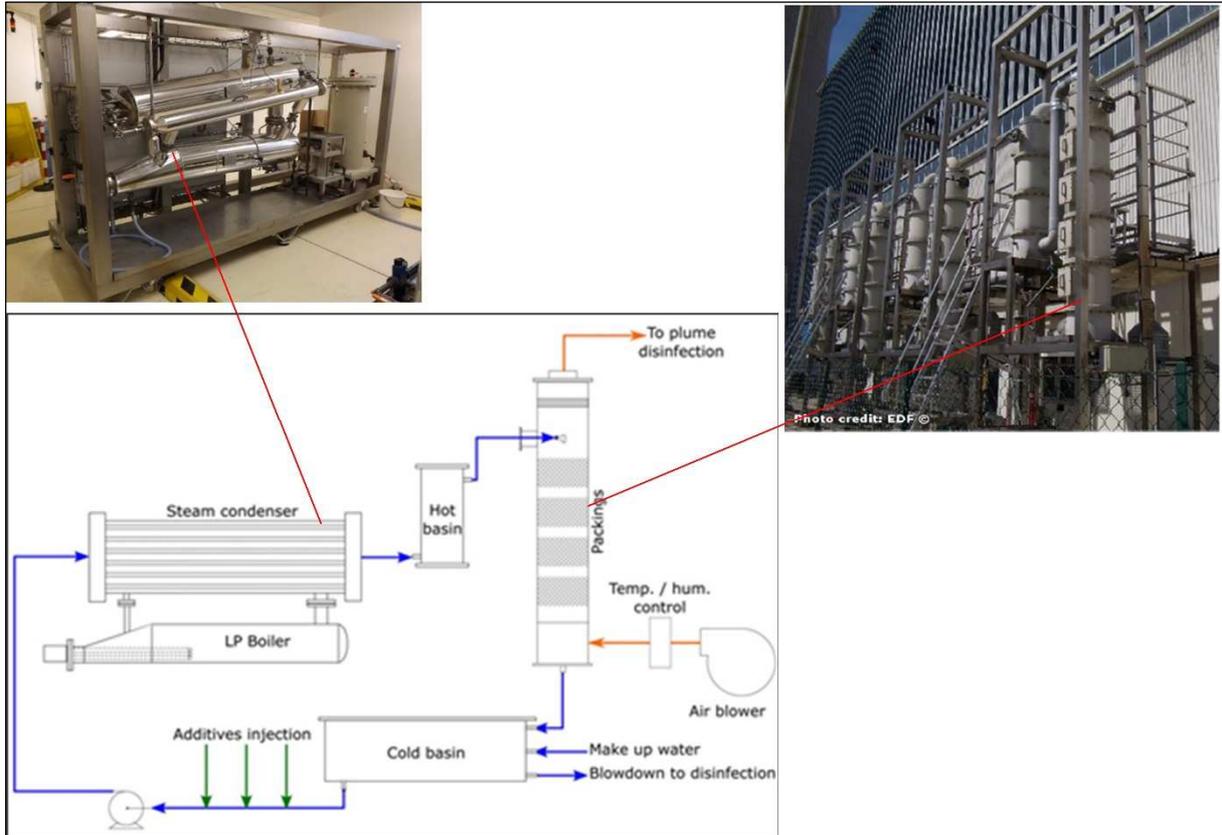


Figure 5-1 : Représentation schématique d'une installation pilote sur site EDF [2]

L'installation pilote est conçue à l'échelle 1/140000^{ème} pour être représentative de l'hydrodynamique et de la chimie de l'eau du circuit de refroidissement industriel. Le temps de passage dans chaque compartiment de l'installation pilote est égal aux valeurs rencontrées dans le circuit de refroidissement industriel. L'installation pilote peut fonctionner dans les mêmes conditions que celles du circuit de refroidissement industriel. La configuration est également représentative des matériaux dans les composants actifs principaux, car les mêmes métaux sont utilisés dans le tube de condenseur (par exemple en acier inoxydable, en laiton ou en titane) et pour le garnissage de la tour de refroidissement (garnissage commercial en PVC); les conduits et les bassins sont néanmoins en plastique au lieu d'être en béton.

5.1.3.2. Logiciel CooliSS

Afin d'optimiser les coûts, d'améliorer la productivité, de respecter l'environnement et d'accroître les performances opérationnelles, il était nécessaire de développer un outil de calcul appelé CooliSS (Cooling circuit Simulation Software) permettant de prédire les différents phénomènes chimiques se produisant dans les circuits de refroidissement industriel.

Cet outil numérique permet de simuler la précipitation du carbonate de calcium dans un circuit de refroidissement semi-fermé en fonction des données de conception et de la conduite du circuit en renseignant des données :

- de dimensionnement sur le circuit : surfaces, débits et volumes des différents équipements
- sur l'état thermodynamique du circuit : puissance thermique, conditions ambiantes (température d'eau, température et humidité d'air)
- sur la qualité d'eau de rivière : alcalinité (TAC), dureté calcique (THCa), conductivité, pH etc.
- sur les traitements chimiques (injection d'acide) : localisation, débit et concentration de l'injection

A partir de ces informations, le logiciel simule les états stationnaires et dynamiques du circuit, en considérant les équilibres thermochimiques mis en œuvre ainsi que les phénomènes à limitation cinétique (réaction de précipitation, transfert gaz-liquide).

Il permet notamment de dimensionner des traitements, d'étudier l'influence des perturbations exogènes (qualité de l'eau d'appoint, puissance condenseur ...) sur la composition de la purge et sur la quantité de CaCO_3 formée au cours du temps, ou encore d'orienter des essais sur pilotes pour réduire le temps d'expérimentation. Le logiciel est présenté plus en profondeur en **ANNEXE 5-1**.

5.1.4. Connaissances acquises

Les études proposées dans la littérature se concentrent principalement sur la comparaison d'efficacité des polymères entre eux, notamment dans le cas des travaux de D. Liu [204], parfois l'identification (sans quantification) de mécanismes d'inhibition H. Li [120], mais relativement peu à la modélisation de leur efficacité. On répertorie ci-dessous les études relatives à la modélisation de l'efficacité (ou le calcul de dose minimale) des polymères dans la lutte contre l'entartrage.

Les propositions de Puckorius rappelées par R.R.Cavano [210] dans ses travaux ont présenté des ordres de grandeurs de quantité d'inhibiteur à injecter en fonction des indices classiques de saturation (Langelier, Ryznar, Puckorius) pour 3 inhibiteurs : HEDP, PBTC et PAA⁷. Aucune considération théorique n'est utilisée et ces ordres de grandeurs sont uniquement basés sur le retour d'expérience et ne considèrent pas les conditions de fonctionnement du circuit (température, F_{cv}), ils sont donc peu transposables d'un système industriel à l'autre.

⁷ HEDP : Acide 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonique, PBTC : Acide Phosphonobutane-tricarboxylique, PAA: Acide polyacrylique

Les travaux de S. He *et al.* [211, 212, 119, 197] ont proposé un modèle d'inhibition de la nucléation basé sur l'équation (Eq. 1-11), en mesurant les écarts de temps d'induction en l'absence et en présence d'inhibiteur de tartre, ils peuvent ainsi remonter à la variation des énergies de surface. Ils ont ainsi observé expérimentalement que ce terme était proportionnel à la quantité d'inhibiteur injecté. Ils en déduisent alors une expression pour le calcul de la dose d'inhibiteur à injecter en fonction de l'indice de sursaturation de l'eau, de la température et du temps d'induction souhaitées pour protéger le système pendant le temps de passage de l'eau dans le circuit.

De façon très similaire aux équations présentées dans les travaux de He *et al.*, Fergusson *et al.* [213] proposent un modèle pour calculer l'allongement du temps d'induction. Ils observent qu'il varie en fonction de la concentration en [Inhibiteur]^m pour différents précipités (calcite, gypse, barite, célestite, silice, phosphates de calcium), là où He *et al.* trouvent une relation linéaire ($m = 1$) pour la calcite et la barite, même si leurs courbes peuvent suggérer des ordres supérieurs. Ce modèle est vraisemblablement implémenté dans le logiciel « Water Cycle » qui calcule une dose minimale d'inhibiteur dont l'évaluation est réalisée dans les travaux de C. Rousseau [214].

D. Vanderpool [215] propose lui-aussi un calcul de dose minimale basée sur 3 termes : un terme de nucléation homogène (similaire aux auteurs précédents), un terme correspondant à la quantité d'inhibiteur adsorbé sur les surfaces, et un terme correspondant à la quantité d'inhibiteur nécessaire pour maintenir l'équilibre d'adsorption (empêcher la désorption du polymère). Ainsi, l'effet des matières en suspension et des matériaux du circuit est pris en compte via des coefficients d'adsorption et des surfaces spécifiques. Des valeurs sont indiquées pour plusieurs inhibiteurs (HEDP, PBTC, PAPEMP, AMP⁸) mais pas pour les PAA. L'application numérique du modèle de D. Vanderpool montre que la dose correspondant à l'inhibition de la nucléation homogène est négligeable devant les autres termes présentés dans les travaux de R.R. Cavano [210], montrant bien l'intérêt de se concentrer sur les effets de surface plutôt que sur la nucléation homogène.

En négligeant le phénomène de nucléation homogène, Lisitsin *et al.* [216] ont focalisé leurs travaux sur la réaction de surface conduisant à la croissance cristalline et ont proposé un modèle d'adsorption des molécules d'inhibiteur polymérique, qui occupent alors des sites actifs de croissance. Il s'agit là d'une utilisation des modèles de croissance cristalline en présence d'impuretés rapportés dans les travaux de N. Kubota *et al.* [217], appliqués ici à l'inhibition de l'entartrage. Malheureusement, leur approche n'a pas été déclinée pour des additifs polymériques du type HA mais pour des inhibiteurs commerciaux à base de phosphonates (Permatreat PC 191, Calgon SHMP, Coatex E 201, Genesys LS). D'autre part, l'effet de la température n'est pas investigué alors que le mécanisme d'adsorption est fortement favorisé à température plus faible.

⁸ PAPEMP : Acide Polyamino Polyéther Méthylène Phosphonique, AMP : Acide Amino-tris-(méthylène-phosphonique)

Le **tableau 5-1** propose un résumé des différents travaux d'intérêt pour la modélisation de l'efficacité des polymères. On note que les études se focalisent principalement sur la nucléation et peu sur la croissance, qu'elles sont souvent réalisées à l'échelle du laboratoire avec des eaux synthétiques puisque les auteurs s'attachent à empêcher l'apparition de tartre dans les procédés. Ce focus est probablement lié au fait que les industries concernées par les études précédentes utilisent des systèmes ouverts pour lesquels il « suffit » de rallonger le temps d'induction pour qu'il soit supérieur au temps de passage de l'eau dans le circuit industriel. Deux études présentent cependant des approches intéressantes qui s'intéressent aux effets de surfaces : celles de D. Vanderpool [215] et de D. Lisitsin *et al.* [216].

Auteurs	Usage	Inhibition de la nucléation	Inhibition de croissance	Développement du modèle
Puckorius, cité par R.R. Cavano [210]	Prévention	Dose minimale selon la dureté	Non	REX industriel
S. He <i>et al.</i> [212, 119]	Prévention	Oui (calcul d'une dose minimale)	Non	Laboratoire Eau synthétique
D. Vanderpool [215]	Prévention	Oui (calcul d'une dose minimale)	Oui (constante)	Non spécifié
D. Lisitsin <i>et al.</i> [216]	Ralentissement	Non	Oui (adsorption)	Laboratoire Eau synthétique
R. J. Fergusson <i>et al.</i> [213]	Prévention	Oui (allongement du temps d'induction)	Non	Laboratoire + tests terrain Eaux synthétique + process

Tableau 5.1 : Synthèse des travaux proposant des modèles d'efficacité des polymères pour la prévention ou le ralentissement de l'entartrage, extrait des travaux de T. Neveux [103]

Cependant, il est à souligner que nos circuits de refroidissement industriels sont des systèmes semi-fermés avec des temps de passage de l'eau brute assez longs. Dans ce cas, les circuits restent rarement propres, l'entartrage a principalement lieu par croissance sur des cristaux déjà formés ou sur des surfaces présentant des sites favorables. Par conséquent, la plupart des modèles proposés dans la littérature ne sont pas applicables en l'état.

Un travail d'adaptation de ces modèles et une proposition d'un nouveau modèle plus adapté aux conditions de fonctionnement des circuits de refroidissement industriels semi-fermés est réalisé par T. Neveux *et al.* [2]. Ce modèle consiste à modifier la cinétique de précipitation du carbonate de calcium en considérant une fraction des sites rendus inactifs θ_{add} par les molécules d'additif qui varie en fonction de la température et de la concentration totale en additif polymérique injectée dans le circuit :

$$\begin{cases} R_{add} = (1 - \theta_{add})R_{CaCO_3} \\ \theta_{add} = \theta_{max} \frac{K_{ads} C_{add}}{1 + K_{ads} C_{add}} \\ K_{ads}(T) = K_{ads}^0 \text{Exp}\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right) \end{cases} \quad (\text{Eq. 5-3})$$

R_{CaCO_3} et R_{add} sont respectivement les vitesses de croissance cristalline en absence et en présence d'additif polymérique exprimées en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, θ_{add} est la fraction de sites de croissance rendus inactifs (θ_{add} varie entre 0 (quand $C_{add} = 0$) et 1 (quand C_{add} tend vers l'infini)). C_{add} représente la concentration

en additif polymérique exprimée en mg.L^{-1} , K_{ads} est la constante d'équilibre de l'adsorption exprimée L.mg^{-1} . K^0 est la constante pré-exponentielle pour l'équilibre d'adsorption avec la prise en compte de la masse molaire d'additif polymérique utilisée ($K_{\text{ads}}^0 = K^0 M_{\text{add}}^{2/3}$) et ΔE^0 l'énergie d'activation sont les paramètres du modèle qu'il faudra identifier expérimentalement.

Le modèle développé permet de prédire l'efficacité de l'additif polymérique choisi par rapport à la configuration du circuit de refroidissement, à la qualité de l'eau d'appoint et aux conditions de fonctionnement. Bien que le modèle soit validé pour une gamme étendue de qualités d'eau et de conditions d'exploitation, les résultats expérimentaux sont représentatifs des installations pilotes dotées de matériaux de surface spécifiques et dans l'eau naturelle de la Seine [2]. Cependant, il est à souligner que ce modèle a été développé et validé pour l'eau de la Seine naturellement très peu chargée en matières en suspension ($\text{MES} < 20 \text{ mg.L}^{-1}$). La transposition de ce modèle pour les autres types d'eau de rivière relativement chargés, notamment l'eau du Rhône où la concentration en MES peut atteindre des valeurs pics de 300 mg.L^{-1} , est limitée. L'effet de surfaces de matériaux constitutifs de corps d'échange thermique telles que les surfaces métalliques du condenseur, les surfaces du garnissage en PVC n'ont pas été prises en compte dans ce modèle. La représentativité des conditions hydrodynamiques de l'installation pilote par rapport à celles des circuits de refroidissement industriels constitue également une question en suspens et elle fait l'objet des travaux de thèse en cours à EDF R&D.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette présente thèse contribuent à l'amélioration de ce premier modèle en se focalisant sur les effets locaux de MES et de certains matériaux de corps d'échange thermique sur l'efficacité des additifs polymériques dans les conditions opérationnelles représentatives des circuits de refroidissement industriels.

5.1.5. Méthodologie

A partir des connaissances acquises à l'échelle du laboratoire sur le dispositif à composition constante, et le dispositif d'adsorption, complété par des données supplémentaires acquises localement sur les installations pilotes, par le suivi de l'évolution de la masse de dépôt sur des échantillons prélevés en cours d'opération, appelés « coupons » (**figure 5-2 cadrant A**), les lois de cinétiques locales de croissance et d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium sont établies en fonction de différents facteurs d'intérêt (**figure 5-2 cadrant B**). Ces lois locales permettent d'implémenter la loi rattachée au logiciel CooliSS (Cooling circuit Simulation Software) présentée précédemment afin de simuler l'efficacité de l'additif polymérique à l'échelle du système du circuit de refroidissement industriel (**figure 5-2 cadrant C**). Les résultats de la simulation par CooliSS permettent, par

comparaison, de valider l'efficacité de l'additif polymérique à l'échelle des installations pilotes obtenue par le bilan d'entrées/sorties de calcium (**figure 5-2 cadrant D**).

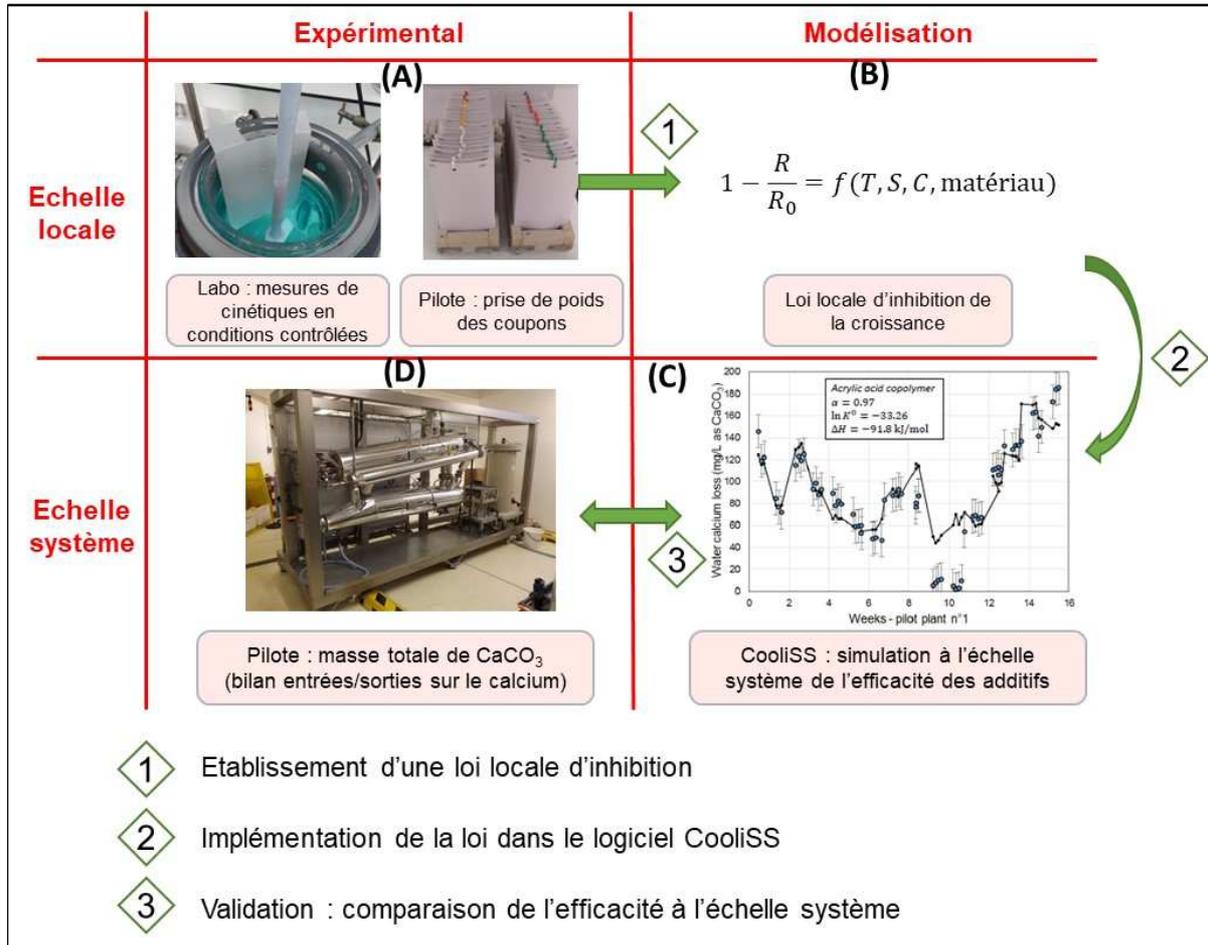


Figure 5-2 : Représentation schématique de la méthodologie des essais à l'échelle locale du laboratoire et des installations pilotes (prise de masse de coupons) et à l'échelle globale du système

5.2. Campagne d'essais sur pilotes

5.2.1. Objectifs des essais

Les essais menés sur l'installation pilote ont pour objectifs d'acquérir les données supplémentaires sur :

- l'influence de la concentration en additif polymérique à concentrations en MES constantes, à 0 mg.L⁻¹ et à 100 mg.L⁻¹, alors que les travaux antérieurs ont été réalisés pratiquement en absence de MES. Cela permet, à partir du bilan calcique Eq. 5-1, de déterminer les quantités de dépôt de carbonate de calcium dans les installations pilotes et également les vitesses locales de croissance de dépôt, sur les coupons de différentes natures, disposés sur différents points de chaque installation, données jamais obtenues lors des travaux antérieurs.

- l'influence de la concentration en MES à concentrations en additif polymérique constantes à 0,5 mg.L⁻¹ et à 2 mg.L⁻¹ alors que l'effet de MES sur les vitesses de croissance cristalline n'a jamais été abordé dans les travaux antérieurs. Cela permet de déterminer d'une part, les bilans calciques de formation de dépôt de carbonate de calcium dans les installations pilotes, par le bilan d'entrée/sortie de calcium et d'autre part, les vitesses locales de croissance cristalline sur la surface de différents coupons par le suivi de la prise de masse (pesage) en fonction du temps.

Les nouvelles connaissances sur les vitesses locales de croissance cristalline dans les installations pilotes sur la surface de différents coupons, sous l'influence de ces deux facteurs, permettent également de compléter les connaissances acquises lors des essais en laboratoire sur le dispositif à composition constante et sur le dispositif d'adsorption.

L'ensemble des essais est organisé en 4 phases:

- **Phase 1** (2 semaines) : Elle a pour objectif de pré-entartrer les surfaces des installations pilotes et les surfaces des différents coupons disposés sur les différents points de l'installation. En partant des surfaces pré-entartrées, la durée des essais est ainsi réduite. Durant cette phase, le bilan d'entrée/sortie de calcium est quotidiennement calculé sur chaque installation pilote afin de suivre les bilans calciques de formation de dépôts de carbonate de calcium. Le suivi de la prise de masse des coupons est également réalisé à différents pas de temps durant cette phase 1, pour la détermination des vitesses locales. Les bilans calciques et les vitesses locales de formation de dépôt de carbonate de calcium obtenues à la fin de la phase 1 constitueront des vitesses de références (R_0) pour les calculs des taux d'inhibition lors des essais réalisés dans la phase 2.
- **Phase 2** (4 semaines) : Elle a pour objectif, à partir des surfaces pré-entartrées, de déterminer les bilans calciques de formation du dépôt de CaCO₃ dans les installations pilotes et les vitesses locales de croissance cristalline en présence de différentes concentrations en additif à concentration en MES constantes (R_a) et également de déterminer les caractéristiques d'adsorption des molécules d'additif sur la surface des coupons par la représentation $\frac{R_0}{R_0 - R_a} = f\left(\frac{1}{C_{add}}\right)$. A la fin de cette phase, les installations pilotes sont vidangées et les dépôts de carbonate de calcium accumulés sont récupérés pour les caractérisations au microscope électronique à balayage (MEB) et à la spectroscopie infra-rouge (FTIR).
- **Phase 3** (2 semaines) : Elle a pour objectif, comme la phase 1, de pré-entartrer les surfaces des installations et les surfaces des coupons. Les mêmes suivis sont réalisés que pendant la phase 1.
- **Phase 4** (4 semaines) : Elle a pour objectif, en partant des surfaces pré-entartrées pendant la phase 3, de déterminer les vitesses globales de formation de dépôt de carbonate de calcium dans les installations pilotes et les vitesses locales de croissance cristalline sur les surfaces des

coupons, sous l'influence de différentes concentrations en MES, à concentrations en additif polymérique constantes. Deux types de MES sont utilisés durant cette phase 4 : pendant la moitié de la phase 4, les MES utilisées sont constituées de semences de calcite à 100 % et pendant l'autre moitié de la phase 4 les MES sont constituées d'un mélange de trois semences (90,3 % de calcite + 6,7 % de silice + 3 % d'illite). A la fin de la phase 4, les installations pilote sont vidangées et les dépôts de carbonate de calcium sont récupérés pour les caractérisations.

5.2.2. Protocole

Deux installations pilotes ont été affectées à l'ensemble des essais avec une durée globale de 12 semaines. Cette durée est relativement courte par rapport au nombre de facteurs d'intérêt à étudier et en particulier par rapport à la durée de l'apparition de dépôts de tartre. Afin de respecter ce délai, il est décidé de réaliser les essais avec les facteurs d'intérêt (effets de la concentration en additif polymérique et de la concentration en MES) en partant des surfaces de pilotes pré-entartrées.

Pour ce programme d'essais, l'utilisation de l'eau de rivière expose à la fluctuation de sa qualité physico-chimique avec des difficultés d'avoir les différentes concentrations en MES visées (20 à 300 mg.L⁻¹). Pour éviter la fluctuation de la qualité d'eau, rendant difficile la comparaison des résultats (entre dispositif à composition constante et installations pilotes), il est décidé de travailler avec une solution sursaturée dont la composition est parfaitement connue.

Une partie de la solution sursaturée, après son contact avec ces différents types d'échantillons, retourne dans le bassin froid du module correspondant alors qu'une autre partie est évaporée dans la tour et rejetée dans l'atmosphère après son passage successif dans la tour d'abattage du panache et dans le réacteur UV (**figure 5-1**). Cette évaporation engendre l'augmentation de la concentration en espèces ioniques de la solution arrivant dans le bassin froid de chaque module. Afin de maintenir le volume de la solution sursaturée constant et de déconcentrer les espèces ioniques dans le bassin froid, une purge à débit constant est appliquée.

Les deux installations pilotes sont alimentées par la même solution sursaturée, préparée à partir de trois réactifs dont les concentrations et les débits d'injection dans le container contenant ce mélange sont calculés pour obtenir un taux de sursaturation de 7,6 (présentées dans **P'ANNEXE 5-2**). Le montage expérimental pour l'ensemble des essais est schématisé sur la **figure 5-3**.

L'ensemble des essais sur les deux installations pilotes est réalisé en fixant un facteur de concentration volumique (F_{cv}) de l'installation aux alentours de 1,6. Pour un taux de sursaturation de la solution

d'alimentation de 7,6, le taux de sursaturation⁹ dans les installations pilotes est évalué à environ 19,5, pour un volume circulant de 270 litres, par l'équation 5-4.

$$\Omega_{installation} = F_{cv}^2 \Omega_{solution entrante} \quad (\text{Eq. 5-4})$$

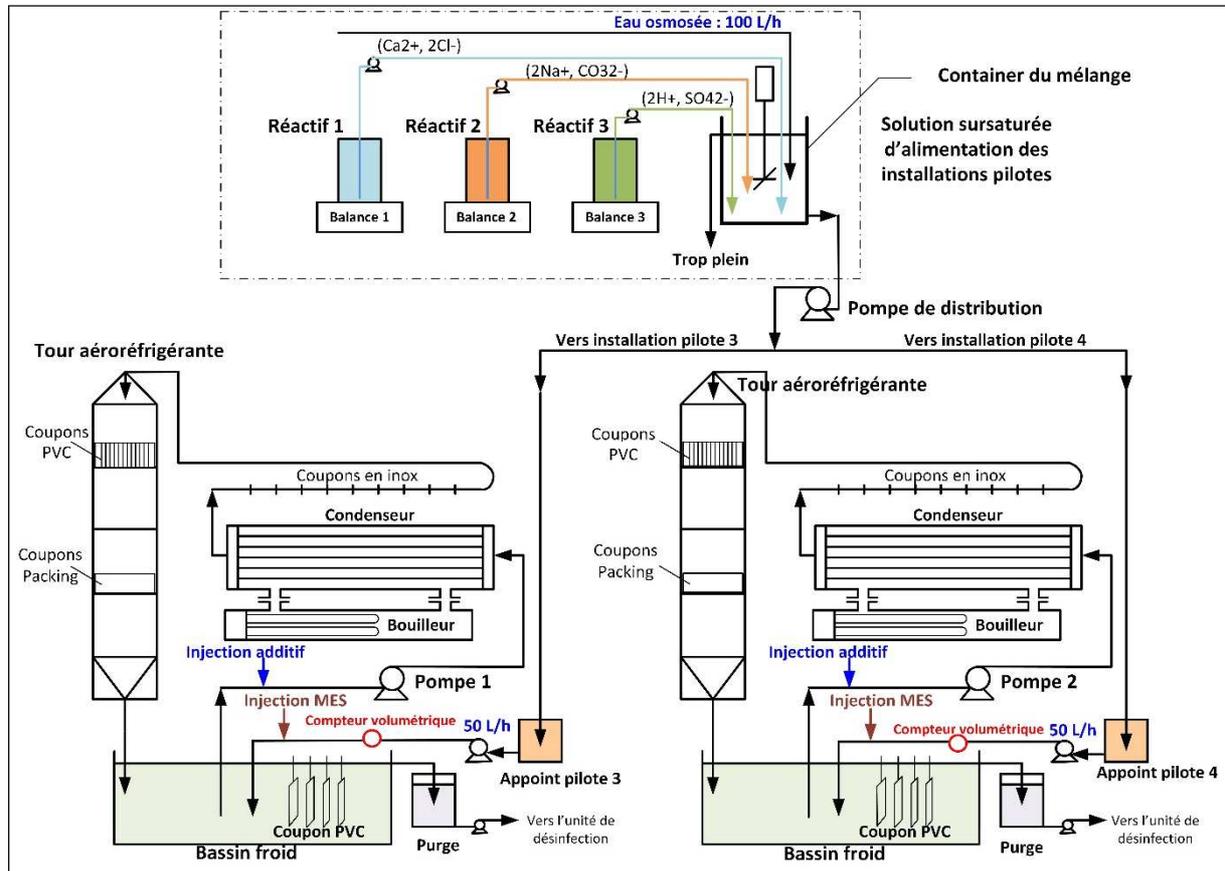


Figure 5-3 : Schéma de principe des essais sur les installations pilotes – bassin chaud bipassé

Les essais réalisés pendant les phases 2 et 4 impliquent des apports de MES dans les installations pilotes à différentes concentrations à partir d'une solution « mère » de suspension de MES. La préparation de la suspension de MES et la manière dont ces MES sont injectées dans les installations pilotes sont présentées dans L'ANNEXE 5-3.

Durant les différentes phases présentées au paragraphe 5.2.1, le suivi de la prise de masse sur les différents coupons et de la quantité de dépôts formés par le bilan d'entrée/sortie de calcium dans chaque installation pilote est réalisé. Ce suivi permet d'une part, la détermination de la vitesse locale de croissance cristalline sur chaque type de coupon (échelle locale) et d'autre part l'obtention de la vitesse globale de croissance dans chaque module (échelle du système). L'ensemble des relations permettant

⁹ Il s'agit d'un taux de sursaturation théorique en absence de précipitation

de déterminer ces différentes vitesses, à partir de la prise de masse pour les coupons et du bilan d'entrée/sortie de calcium pour chacune des installations pilote, est présenté dans l'ANNEXE 5-4.

Pendant le déroulement de toutes les phases d'essais sur les installations pilote, un certain nombre de paramètres physico-chimiques est suivi quotidiennement dans chaque installation pour le contrôle des facteurs de concentration volumique et pour assurer le bon fonctionnement des installations pilotes. L'ensemble des paramètres et les conditions de leur suivi sont présentés dans L'ANNEXE 5-5.

5.2.3 Résultats obtenus

Dans le **tableau 5-2**, les conditions expérimentales sont rappelées, à titre indicatif, avec les valeurs cibles de concentration en additif et en MES correspondant à chacune des phases.

		Phase 1		MES = Calcite				Phase 3		MES = Calcite				Calcite + Silice + Illite			
		Pré-entartrage	Phase 2				VIDANGE/ Pré-entartrage	Phase 4									
Pilote 3	Additif		0,2	0,5	1	2		4	8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	MES	100	100	100	100	100	100	20	100	200	300	20	100	200	300		
Pilote 4	Additif	0,2	0,5	1	2	4	8	2	2	2	2	2	2	2	2		
	MES	0	0	0	0	0	0	20	100	200	300	20	100	200	300		

Tableau 5.2 : Conditions expérimentales des essais réalisés sur les installations pilotes d'EDF

5.2.3.1. Phase 1 : Bilans calciques de croissance de carbonate de calcium sur les surfaces de coupons et dans les installations pilotes

Pendant la phase 1, les installations pilotes, munies de différents coupons disposés localement sur les différents points, sont alimentées par la solution sursaturée. Durant cette phase, on cherche à entartrer intentionnellement les surfaces des installations et les surfaces des coupons pour les raisons évoquées plus haut. Les suivis de prise de masse des différents coupons disposés sur les différents points des installations pilotes (2 fois par semaine) et les bilans calciques effectués ont permis de déterminer respectivement, les vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ à l'échelle locale et les quantités du dépôt formé à l'échelle de l'installation pilote. Ces différentes vitesses de croissance cristalline et les quantités du dépôt de CaCO₃ obtenues constituent des vitesses de référence (R₀) et sont présentées dans le **tableau 5-1** en ANNEXE 5-6.

Il est à noter que la vitesse de croissance du dépôt de CaCO₃ à l'échelle de l'installation pilote 3 ($\Delta Ca_0 = 6,508 \text{ g.h}^{-1}$) est sensiblement identique à celle obtenue sur l'installation pilote 4 ($\Delta Ca_0 = 6,439 \text{ g.h}^{-1}$) à la fin de la phase 1.

Hormis pour les coupons de garnissage commercial en PVC placés dans les réfrigérants atmosphériques où les vitesses de formation du dépôt sont relativement faibles, les autres coupons présentent des vitesses sensiblement du même ordre de grandeur (cf. **figure 5-4**). Les faibles vitesses observées sur les coupons de garnissage commercial peuvent être expliquées par la présence d'une couche de revêtement spécial lors de leur fabrication. Cette couche de revêtement pourrait être à l'origine de ces faibles vitesses.

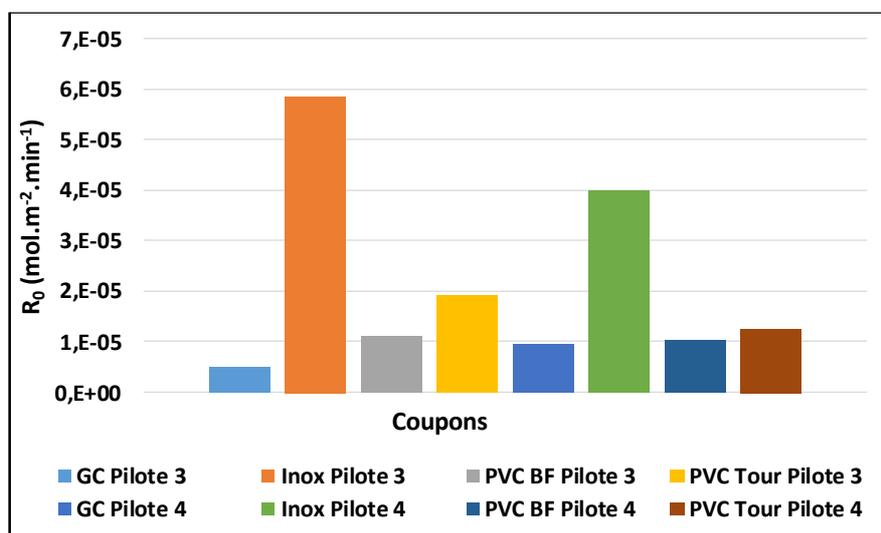


Figure 5-4 : Vitesses de croissance du dépôt de $CaCO_3$ sur les surfaces de différents coupons

5.2.3.2. Phase 2 : Influence de la concentration en additif polymérique à concentration en MES constante

Pour ces essais, les MES constituées de 100 % de semences de calcite sont apportées dans l'installation pilote 3 à concentration de $97,3 \pm 4,4$ mg.L⁻¹ alors qu'aucune MES n'est apportée dans l'installation pilote 4. Quant à l'additif polymérique, les deux installations pilotes reçoivent la même concentration, variant au cours du temps de 0,2 à 8 mg.L⁻¹.

5.2.3.3.1. A l'échelle de l'installation pilote

La **figure 5-5** présente les taux d'inhibition du dépôt de carbonate de calcium à l'échelle des installations pilotes en présence d'additif polymérique HA à différentes concentrations.

A l'échelle des installations pilotes, les résultats montrent, qu'en présence d'apport de MES (semences de calcite) dans le pilote 3, le dépôt de cristaux de carbonate de calcium sur la surface de l'installation diminue avec l'augmentation de la concentration en additif polymérique HA.

En absence d'apport de MES dans le pilote 4, le dépôt de $CaCO_3$ décroît également avec l'augmentation de la concentration en HA passant de 5,360 g.h⁻¹ à 3,372 g.h⁻¹. Cependant, malgré l'absence d'apport de

MES et la présence d'additif polymérique, les dépôts de CaCO_3 dans le pilote 4 restent relativement élevés et sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans le pilote 3. Ces quantités élevées de CaCO_3 conduisent aux taux d'inhibition dans les pilotes ne dépassant pas les 50 % et ce malgré la concentration croissante de HA.

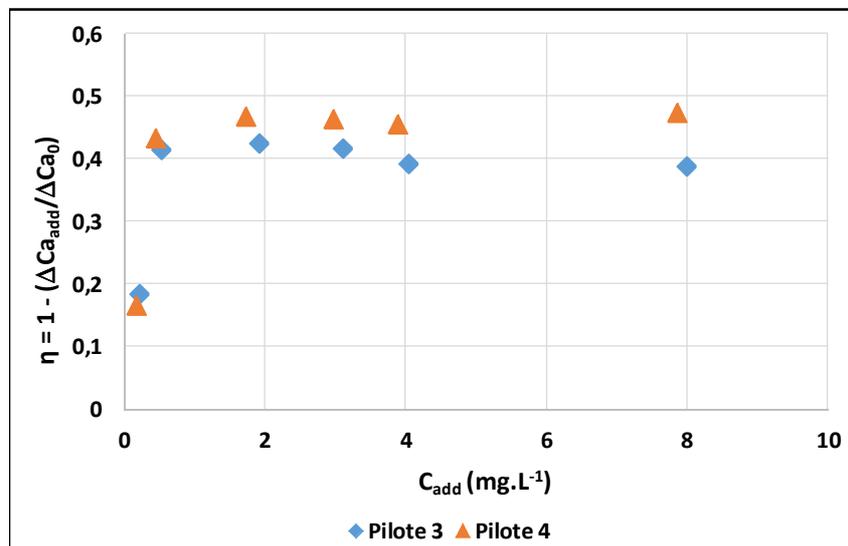


Figure 5-5 : Influence de la concentration en additif polymérique : bilans calciques de formation du dépôt de CaCO_3 à l'échelle des installations pilotes en absence et en présence de MES

Ces faibles taux d'inhibition peuvent être attribués d'une part à la surface de chacune des installations pilotes déjà recouverte de dépôt de carbonate de calcium, et d'autre à la présence de MES apportant de la surface supplémentaire dans le pilote 3. Dans le pilote 4 où aucune MES n'est apportée, les bilans calciques de formation du dépôt de CaCO_3 restent néanmoins relativement élevés et ce malgré l'apport d'additif à des concentrations croissantes. Ces derniers résultats suggèrent que la surface entartrée des installations pilotes a fortement contribué à la consommation d'additif polymérique.

Les données de bilans calciques de formation du dépôt et les taux d'inhibition du dépôt de carbonate de calcium dans les installations pilotes sont reportées dans le **tableau 5-2 de l'ANNEXE 5-6**.

L'inhibition de la croissance du dépôt de carbonate de calcium observée dans les deux installations pilotes résulte bien de l'adsorption des molécules polymériques HA, d'une part sur les sites de croissance du dépôt déjà formé sur la surface et d'autre part, pour le pilote 3, sur les sites de croissance apportés par les MES. Ces dernières, comme le montrent les résultats, contribuent à réduire drastiquement l'efficacité de l'additif polymérique et ce malgré ses concentrations croissantes. Dans les conditions expérimentales du pilote 3, le taux d'inhibition maximal pouvant être atteint par l'injection d'additif n'excèdera pas les 50 % alors qu'en absence d'apport de MES ce taux maximal d'inhibition peut atteindre les 60 %. Quant aux valeurs de la constante d'affinité d'adsorption des molécules d'additif polymériques, elles sont du même ordre de grandeur.

Pendant ces essais à différentes concentrations en additif polymérique, seul le pilote 3 a reçu une concentration en MES constante ($97,3 \pm 3,0 \text{ mg.L}^{-1}$). Le bilan des flux de MES entrant, sortant et accumulé présenté dans le **tableau 5-3 de l'ANNEXE 5-6** montre, que la quantité totale de MES apportée dans le pilote 3 est de 1594,5 g. Sur cette quantité de MES apportée, 20 % de MES ressortent du pilote 3 par la purge et 80 % seulement sont restés accumulés. Il faut noter que le flux de MES sortant du pilote 3 augmente avec l'augmentation de la concentration en HA (**figure 5-6**). Ces résultats suggèrent que l'adsorption des molécules sur la surface de MES apportées dans le pilote 3, contribue également à la modification des charges de surface conduisant à la dispersion.

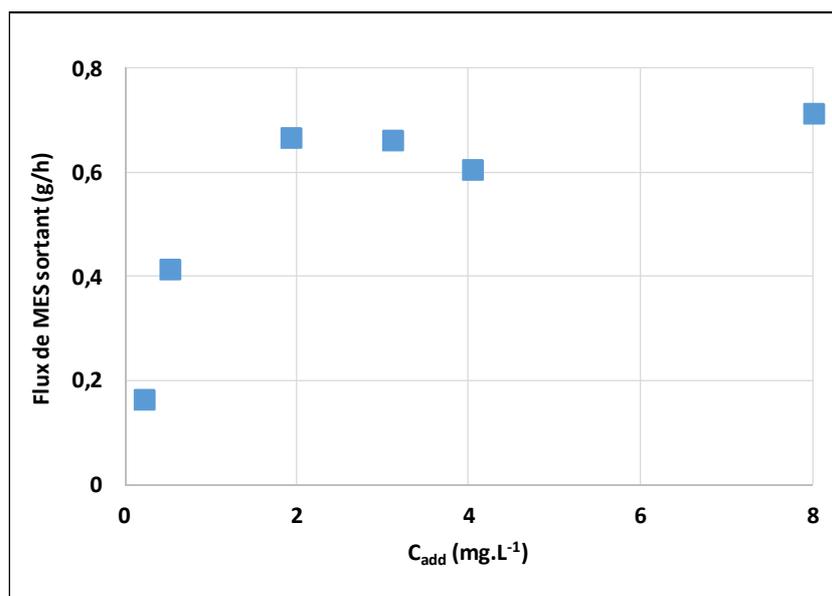


Figure 5-6 : Influence de la concentration en additif polymérique sur le flux de MES sortant de l'installation pilote 3 – Dispersion de MES par la présence des molécules d'additif

5.2.3.3.2. A l'échelle locale des coupons

Le suivi de la prise de masse de différents coupons est réalisé avant chaque modification des consignes de concentration en additif polymérique, dans les installations pilotes.

La vitesse de croissances du dépôt de CaCO_3 sur la surface de chaque type de coupon en présence de différentes concentrations en additif polymérique HA est déterminée à partir de la prise de masse en utilisant les relations présentées dans l'ANNEXE 5-4. Les valeurs de vitesse obtenues sont consignées dans le **tableau 5-4 de l'ANNEXE 5-6**.

La représentation $\frac{R_0}{R_0 - R_a} = f\left(\frac{1}{C_{add}}\right)$ correspondant à chaque type de coupon est reportée à la **figure 5-7**.

Il faut signaler que la prise de masse sur les coupons de garnissage commercial en PVC n'a pas pu être réalisée car les dépôts étaient trop friables et avaient tendance à se décrocher pendant les opérations de pesage et de remise en place.

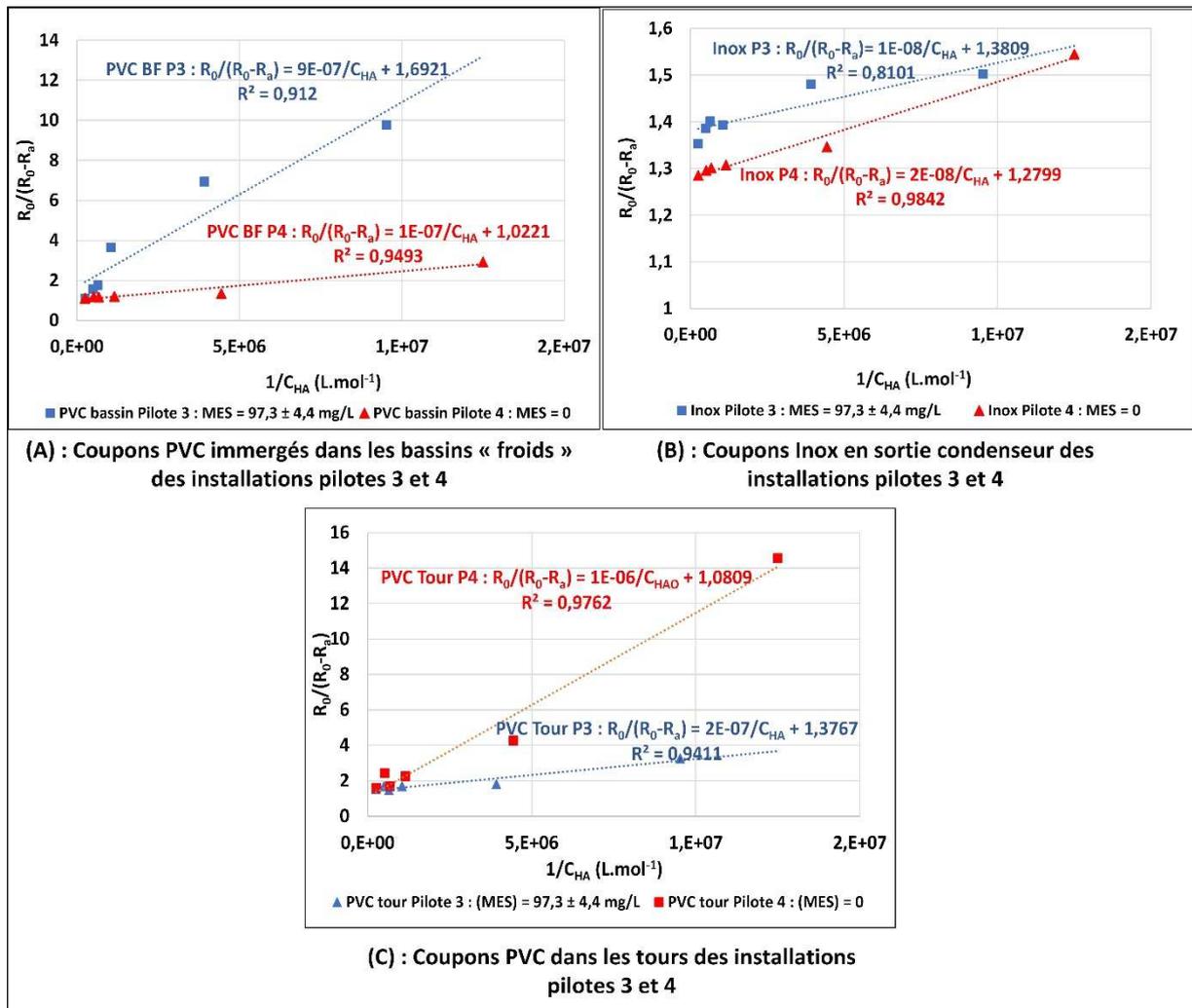


Figure 5-7 : Influence de la concentration en additif polymérique sur les vitesses locales de croissance cristalline à l'échelle des coupons – Adsorption des molécules d'additif sur les sites de croissance du dépôt

Quelle que soit la nature du coupon, l'inhibition de la croissance du dépôt de $CaCO_3$ à l'échelle locale de ces coupons, résulte aussi de l'adsorption des molécules d'additif polymérique sur les sites de croissance (surface de coupon déjà recouverte de dépôt pendant la phase 1). Les caractéristiques d'adsorption correspondant à chaque type de coupon ayant la surface préalablement recouverte par le dépôt de $CaCO_3$ sont reportées dans le **tableau 5-3**, K_a étant la constante d'équilibre de l'adsorption exprimée $L.mg^{-1}$.

	Caractéristiques d'adsorption	Coupons PVC immergés dans le bassin froid	Coupons Inox	Coupons PVC dans la tour
Pilote 3	(1 - b)	0,591	0,724	0,726
	K_a ($L.mol^{-1}$)	$1,88 \cdot 10^6$	$1,38 \cdot 10^8$	$6,88 \cdot 10^6$
Pilote 4	(1 - b)	0,978	0,781	0,925
	K_a ($L.mol^{-1}$)	$1,02 \cdot 10^7$	$6,40 \cdot 10^7$	$1,08 \cdot 10^6$

Tableau 5.3 : Caractéristiques d'adsorption à l'échelle locale obtenues sur les différents coupons disposés dans les installations pilotes 3 et 4.

La comparaison des coupons Inox en absence (pilote 4) et en présence de MES (pilote 3) semble indiquer que l'influence de la présence de MES n'est pas significative. Les facteurs d'efficacité de l'additif polymérique dans ces conditions sont du même ordre de grandeur : $(1 - b) = 0,724$ dans le pilote 3 et $(1 - b) = 0,781$ dans le pilote 4.

Une forte influence de la présence de MES est constatée sur le coupon PVC immergé dans le bassin « froid » du pilote 3, dans lequel les MES sont apportées à raison de $97,3 \pm 4,4 \text{ mg.L}^{-1}$. Comme l'apport de MES s'effectue par injection dans le bassin « froid », cette forte influence conduit à une réduction drastique de l'efficacité de l'additif polymérique sur le coupon PVC immergé dans ce bassin « froid ». Cette faible efficacité peut être attribuée d'une part, à l'apport de MES et d'autre part, à l'état de surface du coupon déjà recouverte du dépôt de CaCO_3 pendant la phase 1. Lorsqu'aucune MES n'est apportée dans l'installation pilote 4, l'efficacité de l'additif polymérique sur le coupon PVC immergé dans le bassin « froid » est de 0,978 et ce malgré la surface du coupon PVC déjà recouverte du dépôt de CaCO_3 .

Pour les coupons PVC disposés dans la tour aérorefrigérante de chacune des installations pilotes, on peut remarquer qu'il y a une différence significative d'efficacité de l'additif polymérique entre le coupon PVC dans le pilote 3 ($(1 - b) = 0,726$) et celui dans le pilote 4 ($(1 - b) = 0,925$). L'absence de MES a permis une bonne efficacité de l'additif polymérique.

Selon les constantes d'affinité d'adsorption (K_a), les molécules d'additif polymérique semblent présenter une meilleure affinité vis-à-vis des coupons Inox que pour les autres coupons et ce quel que soit l'apport ou non de MES dans l'installation. Pour les coupons PVC disposés dans les bassins « froids » et dans les réfrigérants atmosphériques des installations pilotes, les constantes d'affinité obtenues sont du même ordre de grandeur.

L'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO_3 à l'échelle locale des coupons et à l'échelle de l'installation pilote résulte d'un même phénomène d'adsorption des molécules d'additif polymérique sur les sites de croissance de la surface exposée à la solution sursaturée. Que ce soit à l'échelle locale des coupons ou à l'échelle de l'installation, la présence supplémentaire de MES dans la solution sursaturée a fortement contribué à la réduction de l'efficacité de l'additif polymérique et donc à la consommation de l'additif polymérique. Quelles seraient alors les caractéristiques d'adsorption des molécules d'additif polymérique sur des coupons ayant une surface propre ?

Les vitesses de croissance du dépôt sur les surfaces des coupons propres en présence d'additif polymérique à concentration croissante sont reportées dans le **tableau 5-5 de l'ANNEXE 5-6**. A partir de ces différentes vitesses, la représentation $\frac{R_0}{R_0 - R_a} = f\left(\frac{1}{C_{\text{add}}}\right)$ correspondant à chaque type de coupon propre est réalisée et reportée à la **figure 5-8**.

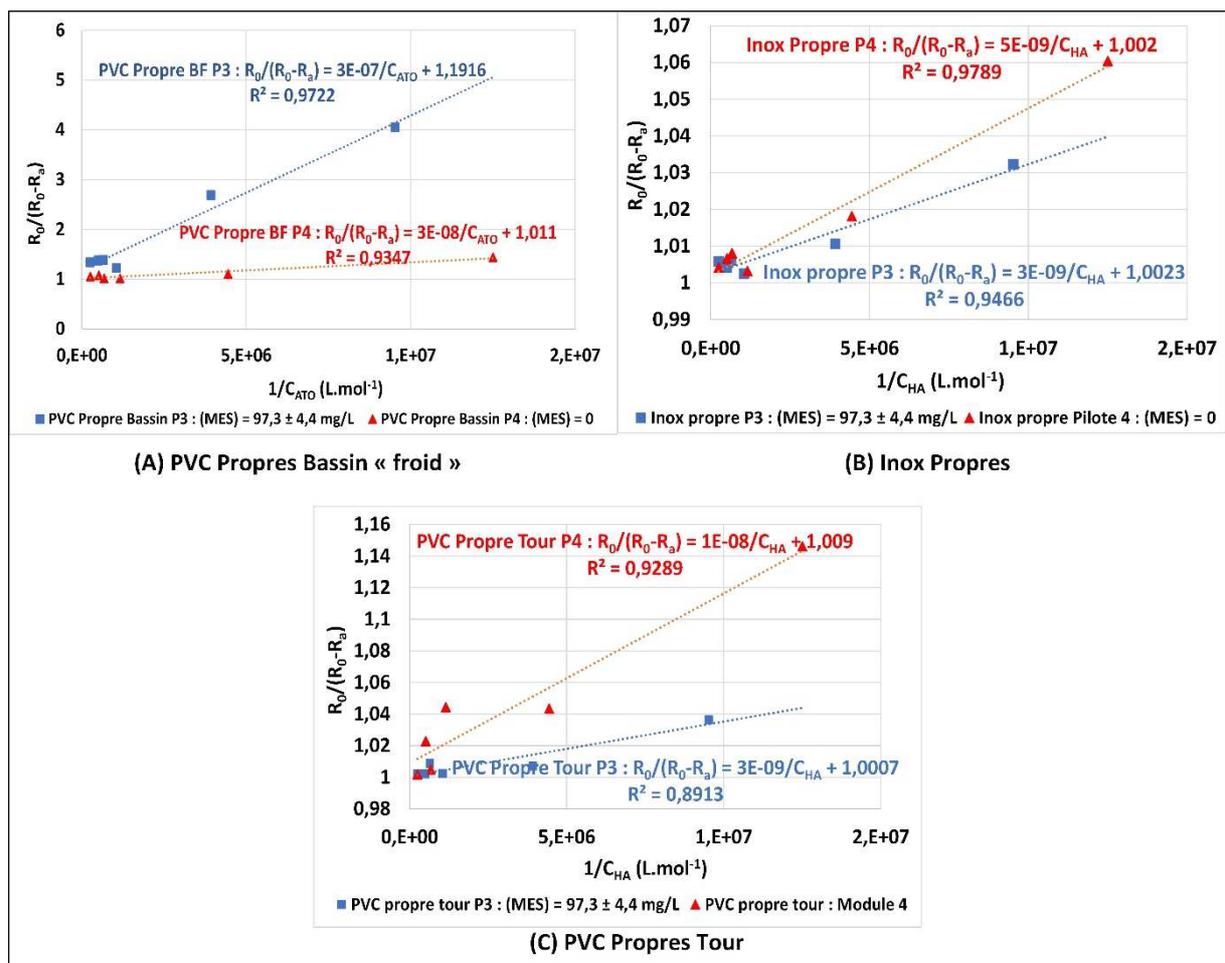


Figure 5-8 : Influence de la concentration en additif sur les vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 sur les surfaces propres de différents coupons – Détermination des caractéristiques d'adsorption des molécules polymériques

Les résultats montrent que les molécules d'additif polymérique s'adsorbent aussi sur les différents coupons ayant leur surface propre puisque la représentation $\frac{R_0}{R_0 - R_a} = f\left(\frac{1}{C_{\text{add}}}\right)$ peut être considérée comme une droite, compte tenu des erreurs de mesures, quel que soit le type de coupon exposé. Les caractéristiques d'adsorption correspondant à chaque type de coupon sont reportées dans le **tableau 5-4**.

	Caractéristiques d'adsorption	Coupons PVC propres immergés dans le bassin froid	Coupons Inox surfaces propres	Coupons PVC surfaces propres dans les tours
Pilote 3	(1 - b)	0,839	0,998	0,999
	K_a (L.mol ⁻¹)	$3,97 \cdot 10^6$	$3,34 \cdot 10^8$	$3,34 \cdot 10^8$
Pilote 4	(1 - b)	0,989	0,998	0,991
	K_a (L.mol ⁻¹)	$3,37 \cdot 10^7$	$2,00 \cdot 10^8$	$1,01 \cdot 10^8$

Tableau 5.4 : Caractéristiques d'adsorption des molécules d'additif polymérique sur la surface propre de différents coupons

On observe que, malgré l'apport de MES à raison de $97,3 \pm 4,4 \text{ mg.L}^{-1}$ dans le pilote 3, l'exposition de ces différents types de coupons, ayant des surfaces propres, conduit à des facteurs d'efficacité de l'additif polymérique supérieurs à ceux obtenus précédemment avec des surfaces de coupons

recouvertes préalablement de dépôt de CaCO_3 (cf. **tableau 5-4**). Malgré un facteur d'efficacité plus élevé qu'avec des surfaces entartrées, les coupons PVC immergés dans le bassin « froid » du pilote 3 subissent toujours une influence de MES conduisant à une valeur de constante d'affinité d'adsorption (K_a) plus faible que les autres coupons disposés sur d'autres points de l'installation. Par ailleurs, pour ces coupons, les taux d'inhibition augmentent avec l'augmentation de la concentration en additif polymérique. Ces taux d'inhibition restent néanmoins faibles (24,7 % à $0,21 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ et 74,7 % à $7,99 \pm 0,19 \text{ mg.L}^{-1}$) par rapport aux autres coupons.

Dans l'installation pilote 4 où aucune MES n'est apportée, les facteurs d'efficacité de l'additif polymérique sont relativement importants (0,989 à 0,998) et sont supérieurs à ceux obtenus avec les coupons à surface déjà entartrée (0,781 à 0,978). Les taux d'inhibition augmentent également avec l'augmentation de la concentration en additif polymériques. Ces taux d'inhibition sont supérieurs à ceux obtenus dans l'installation pilote 3 en présence de MES.

Ces résultats montrent que l'additif polymérique présente une meilleure efficacité vis-à-vis des surfaces propres que des surfaces déjà recouvertes du dépôt de carbonate de calcium et ce malgré la présence de MES dans la solution sursaturée. Cette meilleure efficacité se traduit par des taux d'inhibition de la croissance du dépôt, plus élevés.

A la fin de la phase 2, les dépôts accumulés dans le bassin « froid » de chacune des deux installations pilotes sont récupérés pour le contrôle de la présence des molécules d'additif polymérique adsorbées sur la surface de dépôts d'une part, par la spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (FTIR) et d'autre part par la spectrophotométrie UV-VIS dont le protocole de dosage est disponible pour la solution aqueuse et est présenté dans l'**ANNEXE 3-3**. Après récupération des dépôts, les installations pilotes sont nettoyées à l'acide sulfamique (H_3NSO_3) et rincées à l'eau osmosée.

5.2.3.3. Phase 3 : Bilans calciques dans les installations pilotes et les vitesses de croissance de carbonate de calcium sur les surfaces de coupons

Après les opérations de nettoyage et de rinçage, les installations pilotes et les différents coupons sont à nouveau pré-entartrés. Pendant cette phase 3 de pré-entartrage, les suivis de différents paramètres des installations pilotes (**ANNEXE 5-5**) et la prise de masse de différents coupons sont réalisés afin de déterminer les bilans calciques de formation du dépôt de CaCO_3 à l'échelle des installations et à l'échelle locale des coupons (**ANNEXE 5-4**).

Les différentes vitesses de croissance cristalline et les bilans calciques obtenus à la fin de la phase 3 sont reportés dans le **tableau 5-6** de l'**ANNEXE 5-6**. Ce sont des vitesses de croissance cristalline de référence (R_0) pour les calculs des taux d'inhibition lors de la phase 4.

A l'échelle des installations pilotes, le bilan calcique de formation du dépôt de CaCO_3 dans l'installation pilote 3 est sensiblement similaire à celui de l'installation pilote 4. Les deux installations se comportent de la même manière. Il est à noter que ces bilans calciques sont également du même ordre de grandeur que ceux obtenus à la fin de la phase 1.

5.2.3.4. Phase 4 : Influence de la concentration en MES à concentration en additif polymérique constante

L'objectif de cette phase 4 est d'étudier l'influence de la concentration en MES sur les bilans calciques de formation du dépôt de CaCO_3 à l'échelle des installations pilotes et sur les vitesses de croissance cristalline à l'échelle locale des coupons dont les surfaces sont déjà recouvertes du dépôt de CaCO_3 , à la fin de la phase 3. Les concentrations en additif polymérique HA sont maintenues constantes dans chaque installation pilote : $(\text{HA}) = 0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ dans le pilote 3 et $(\text{HA}) = 2 \text{ mg.L}^{-1}$ dans le pilote 4. Les concentrations en MES dans chaque installation pilote varie de 20 à 300 mg.L^{-1} . Durant la première partie de la phase 4, les MES utilisées sont constituées de calcite à 100 %. La deuxième partie de la phase 4, les MES sont constituées d'un mélange massique de calcite (90,3 %), de silice (6,7 %) et d'illite (3 %).

Avant chaque changement de consigne de concentration en MES, les coupons sont sortis définitivement pour le suivi de la prise du poids (sauf les coupons GC M3 et GC M4 qui sont remis après pesage). La prise du masse de chaque coupon permet le calcul de la vitesse de croissance du dépôt de CaCO_3 en présence de HA et en présence de MES.

5.2.3.4.1. MES constituées de semences de calcite

5.2.3.4.1.1. A l'échelle de l'installation pilote

Les bilans calciques de formation du dépôt de CaCO_3 et les taux d'inhibition correspondant à chaque apport de MES dans les deux installations pilotes sont reportés dans le **tableau 5-7** de l'**ANNEXE 5-6**.

5.2.3.4.1.2. A l'échelle locale des coupons

Les vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 sur les surfaces de différents types de coupons disposés sur les différents points de chaque installation sont obtenues par les suivis de prise de masse et en

utilisant les relations présentées dans l'ANNEXE 5-4. Les vitesses et les taux d'inhibition correspondant aux différentes concentrations en MES sont reportés dans le **tableau 5-8** de l'ANNEXE 5-6.

Il faut noter qu'à la fin de la phase de pré-entartrage (phase 3), chaque type de coupon exposé dans chaque installation pilote présente une vitesse de croissance du dépôt de CaCO_3 (R_0) similaire. Ce qui suggère que les coupons se comportent de la même manière pendant la phase de pré-entartrage. Ce sont les vitesses de référence à l'échelle locale des coupons permettant le calcul du taux d'inhibition. Ce dernier n'est possible que si la vitesse de croissance cristalline obtenue en présence d'additif polymérique est inférieure à la vitesse de référence.

A l'échelle locale des coupons et à concentrations en additif polymérique constantes (pilote 3 : $(\text{HA}) = 0,53 \pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$, pilote 4 : $(\text{HA}) = 2,07 \pm 0,10 \text{ mg.L}^{-1}$), les résultats suivants sont obtenus, :

- les vitesses de croissance de CaCO_3 sur la surface des coupons Inox décroissent lorsque la concentration en MES augmente dans les installations pilotes, dans la gamme de concentrations en MES allant de 15 à 100 mg.L^{-1} . Cependant, au-delà de la concentration en MES de 100 mg.L^{-1} , cette influence cesse (**figure 5-9A**).
- les vitesses de croissance de CaCO_3 sur la surface des coupons PVC immergés dans le bassin « froid » subissent une forte influence des MES apportées dans chacune des deux installations. Ces vitesses de croissance cristalline augmentent avec l'augmentation de la concentration en MES. Il est à rappeler que les MES sont injectées dans les bassins « froids » dans lesquels ces coupons PVC sont immergés. Cette forte influence de MES conduit à des vitesses de croissance cristalline supérieures aux vitesses de référence obtenues pendant la phase de pré-entartrage. Par conséquent, le calcul des taux d'inhibition n'est pas possible pour les coupons PVC immergés dans le bassin « froid » à partir d'une certaine concentration en MES (**figure 5-9B**).
- pour les coupons PVC disposés dans le réfrigérant atmosphérique de chacune des installations, les vitesses de croissance cristalline décroissent, comme pour les coupons Inox, lorsque les concentrations en MES augmentent. Ces vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 restent toutes inférieures aux vitesses de référence de coupons PVC obtenues à la fin de la phase de pré-entartrage (**figure 5-9C**).
- les vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 sur la surface des coupons de garnissage commercial (coupons GC) diminuent également avec l'augmentation des concentrations en MES. Ces vitesses de croissance cristalline restent inférieures aux vitesses de référence obtenues à la fin de la phase de pré-entartrage (**figure 5-9D**).

Les différents comportements des coupons exposés dans les tours de refroidissement (PVC et GC), en sortie de condenseurs (Inox) et dans les bassins « froids » (PVC) sont attribuables aux différents régimes d'hydrodynamique d'exposition. Dans les tours de refroidissement et la sortie de condenseurs, les

coupons sont soumis au régime d'écoulement du type « piston » alors que les coupons immergés dans les bassins « froids » sont exposés au régime du type d'un réacteur parfaitement agité.

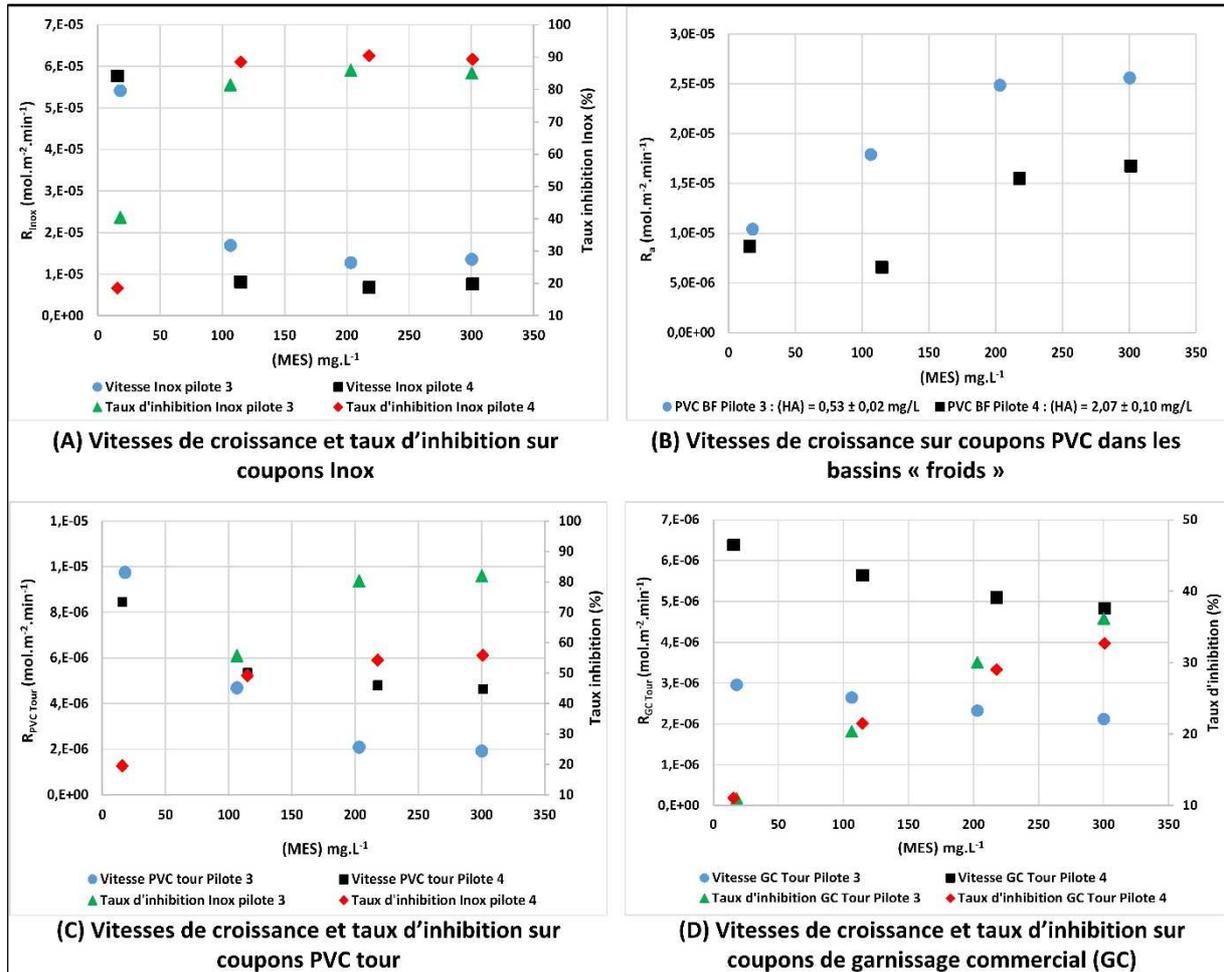


Figure 5-9 : Vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 et taux d'inhibition à l'échelle locale des coupons – (A) coupons Inox, (B) coupons PVC dans bassins « froids », (C) coupons PVC dans les réfrigérants atmosphériques et (D) coupons de garnissage commercial (GC)

Les meilleurs taux d'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO_3 , proches de 90 %, sont obtenus avec les coupons Inox qui sont très peu sensibles aux apports de MES dans les installations pilotes.

Il faut noter que les coupons PVC dans le réfrigérant atmosphérique de l'installation pilote 3 présentent des taux d'inhibition supérieurs (proches de 80 %) à ceux obtenus avec les coupons PVC dans le réfrigérant atmosphérique de l'installation pilote 4 (proches de 60 % seulement) alors que cette dernière reçoit une concentration en additif polymérique plus importante (pilote 4 : $(\text{HA}) = 2,07 \pm 0,10 \text{ mg.L}^{-1}$) que l'installation pilote 3 (pilote 3 : $(\text{HA}) = 0,53 \pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$). Les résultats obtenus avec les coupons PVC disposés dans les réfrigérants atmosphériques semblent suggérer qu'il y a probablement des problèmes de transport et de distribution de MES.

Les coupons GC (garnissage commercial) disposés également dans les réfrigérants atmosphériques présentent des taux d'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO_3 qui n'excèdent pas les 40 %. Les

coupons dans l'installation pilote 4 ayant reçu plus d'additif polymérique présente également, comme pour les coupons PVC précédents, des taux d'inhibition inférieurs à ceux obtenus dans l'installation pilote 3. Ces derniers résultats semblent également confirmer le problème de transport et de distribution de MES dans les réfrigérants atmosphériques.

5.2.3.4.2. MES constituées d'un mélange de semences

L'ensemble des résultats présenté ci-dessus est obtenu en utilisant les MES constituées de 100 % de semences de calcite à différentes concentrations. Pour la suite, les essais sont menés en utilisant les MES constituées d'un mélange de semences de 90,3 % de calcite, de 6,7 % de silice et de 3 % d'illite.

Les taux d'inhibition, les bilans calciques de formation du dépôt de référence à l'échelle des installations et les vitesses de croissance cristalline à l'échelle locale des coupons, sont celles obtenues à la fin de la phase de pré-entartrage et présentées dans le **tableau 5-6** de l'**ANNEXE 5-6**.

Comme indiqué précédemment, à la fin de la phase d'injection de MES représentées par les semences de calcite à 100 %, les installations pilotes n'ont pas été détartrées à l'acide sulfamique, ni pré-entartrées avant l'injection du mélange massique de MES (CaCO_3 à 90,3 % + SiO_2 à 6,7 % + Illite 3 %). Par conséquent, il y a une accumulation dans chacune des installations pilotes, d'une part de dépôts formés pendant la phase de pré-entartrage et d'autre part, de dépôts formés pendant l'injection de MES constituées de CaCO_3 à 100 % à différentes concentrations. Comme précédemment, le HA est injecté à raison de $0,53 \pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le pilote 3 et de $2,07 \pm 0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le pilote 4.

5.2.3.4.2.1. A l'échelle de l'installation pilote

Les bilans calciques de formation du dépôt de CaCO_3 et les taux d'inhibition de la croissance à l'échelle des installations pilotes, dans ces conditions expérimentales sont reportées dans le **tableau 5-9** dans l'**ANNEXE 5-5**.

5.2.3.4.2.2. A l'échelle locale des coupons

Les suivis de la prise de masse des différents coupons disposés à différents points des installations pilotes ont permis, en utilisant les relations présentées dans l'**ANNEXE 5-4**, de déterminer les vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 et les taux d'inhibition correspondant à l'utilisation du mélange de MES reportés dans le **tableau 5-10** de l'**ANNEXE 5-6**.

La **figure 5-10** représente les vitesses de croissance du dépôt et les taux d'inhibition sur la surface de différents coupons.

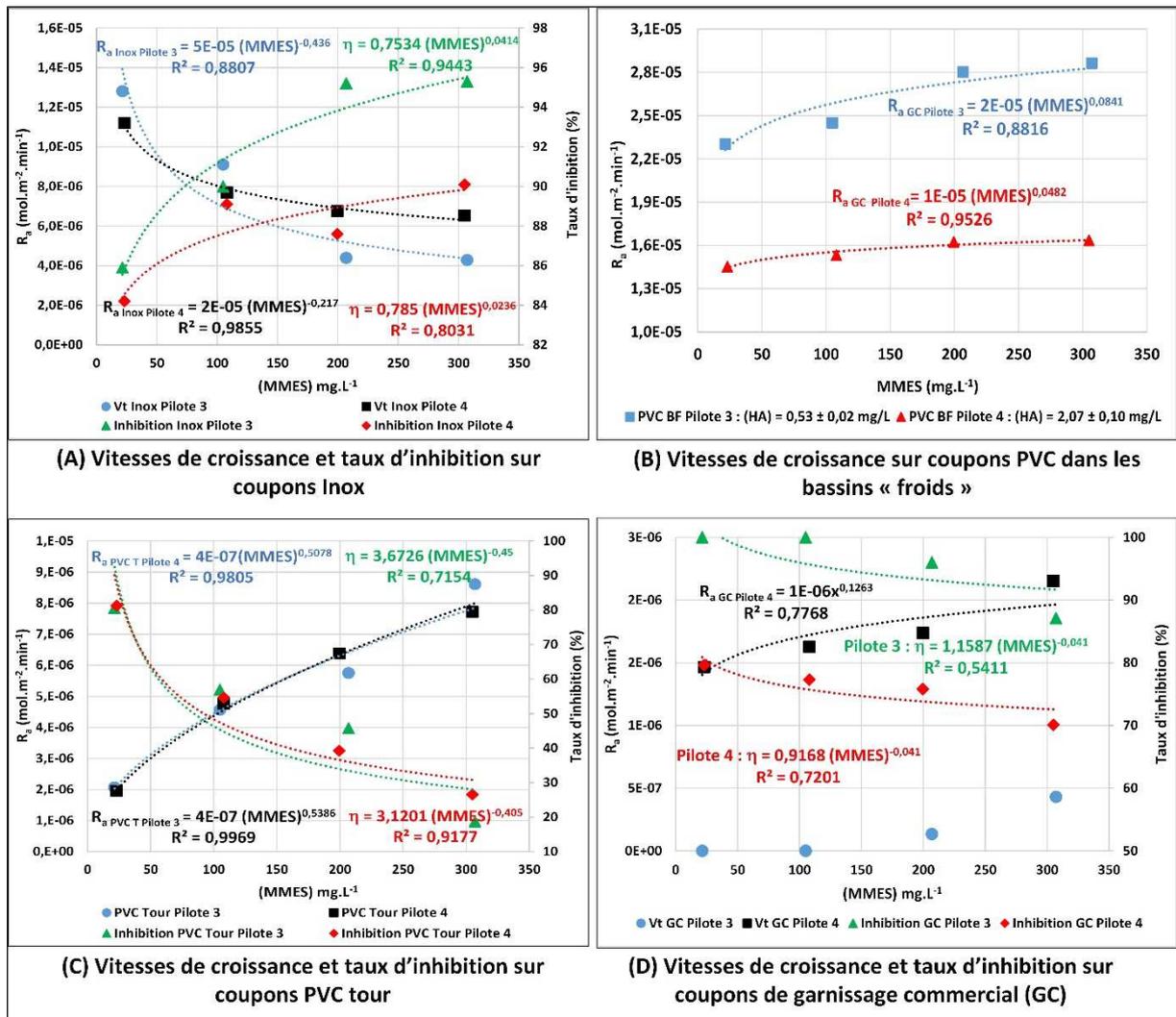


Figure 5-10 : Vitesses de croissance du dépôt et taux d'inhibition à l'échelle locale des coupons en présence de différentes concentrations en mélange de MES à concentrations en additif polymérique constantes

Pour les coupons Inox, (comme dans le cas où les MES sont constituées de calcite à 100 %), ne semblent pas subir l'influence du mélange de MES apportées dans les installations pilotes (cf. **figure 5-10A**). Ils sont plus sensibles à la présence d'additif polymérique conduisant à des taux d'inhibition qui augmentent pour se stabiliser aux alentours de 90 à 96 %.

Les coupons PVC immergés dans le bassin « froid » de chacune des installations pilotes ont fortement subi l'effet de MES conduisant à des vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ supérieures aux vitesses de référence obtenues à la fin de la phase de pré-entartrage (Pilote 3 : $R_{0, \text{PVC BF}} = 1,114 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$, Pilote 4 : $R_{0, \text{PVC BF}} = 1,036 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$). Par conséquent, les taux d'inhibition de la croissance cristalline n'ont pas pu être déterminés pour ce type de coupons (**figure 5-10B**).

Pour les coupons PVC disposés dans les réfrigérants atmosphériques des installations pilotes, les vitesses de croissance augmentent avec l'augmentation de la concentration en mélange de MES (cf. **figure 5-10C**) et les taux d'inhibition (η) diminuent.

Pour les coupons de garnissage commercial (GC) disposés dans les réfrigérants atmosphériques des deux installations pilotes, les vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 augmentent également avec l'augmentation de la concentration en mélange de MES (cf. **figure 5-10D**) et les taux d'inhibition correspondant décroissent.

Dans les réfrigérants atmosphériques où sont disposés les coupons PVC et les coupons de garnissage commercial, nous observons un comportement différent par rapport aux essais menés avec les MES constituées de semences de calcite à 100 %. Précédemment, les taux d'inhibition augmentent avec l'augmentation de la concentration en MES alors que dans les essais réalisés avec le mélange de MES, les taux d'inhibition décroissent avec l'augmentation de la concentration en mélange de MES. Cette différence de comportements semble être indépendante de la nature de MES utilisées pendant ces différents essais. Elle serait peut-être attribuable aux problèmes de répartition et de dispersion hydrauliques de la solution dans les réfrigérants atmosphériques. Ce résultat est consolidé aussi par les taux d'inhibition de la croissance cristalline dans le réfrigérant atmosphérique de l'installation pilote 3 qui sont systématiquement supérieurs à ceux obtenus dans le réfrigérant atmosphérique de l'installation pilote 4, alors que la concentration en additif polymérique injectée dans l'installation pilote 4 ($2,07 \pm 0,10 \text{ mg.L}^{-1}$) est plus importante que dans l'installation pilote 3 ($0,53 \pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$).

L'inhibition de la formation du dépôt de CaCO_3 observées dans les deux installations pilotes résulte de l'adsorption des molécules d'additif sur les sites de croissance. Les dosages d'additif polymérique dans la solution sursaturée (cf. **tableaux 5-11 et 5-12 de l'ANNEXE 5-6**) et dans les dépôts solides prélevés en fin de chaque phase d'essais après une attaque à l'acide ont permis de confirmer que les molécules d'additif s'adsorbent sur la surface du dépôt (cf. **tableaux 5-13 et 5-14 de l'ANNEXE 5-7**). Ces résultats de dosage sont également consolidés qualitativement par la caractérisation à la spectroscopie d'infrarouge en mode d'absorption (cf. **figure 5-6-1 de l'ANNEXE 5-6**).

5.3. Proposition d'une loi locale d'inhibition

A l'issue de cette campagne d'essais menée à l'échelle pilote, on constate que les facteurs d'efficacité (1-b) obtenus avec l'additif HA sont d'une part, du même ordre de grandeur de ceux rapportés dans les travaux antérieurs de T. Neveux *et al.*, menés sur les installations pilotes, en absence de MES (0,970) et d'autre part, qu'à l'échelle locale des coupons, nos résultats sont relativement proches des valeurs obtenues avec le dispositif à composition constante, avec les semences de calcite et le PVC (cf. **tableau 5-5**).

(1 - b) Facteur d'efficacité de l'additif HA				
	Dispositif à composition constante	Locales d'installations pilotes Surface propre avec MES	Locales d'installations pilotes Surface entartrée présence MES	Installations pilotes T. Neveux <i>et al.</i> 2016
Calcite	0,980	-	-	0,970
PVC	0,999	-	-	
Inox	-	0,998	0,724 - 0,781	
PVC Tour	-	0,991 - 0,999	0,726 - 0,925	
PVC BF	-	0,839 - 0,989	0,591 - 0,978	

Tableau 5.5 : Comparaison des facteurs d'efficacité de l'additif polymérique à l'échelle locale et à l'échelle des installations pilotes avec les travaux antérieurs

Les facteurs expérimentaux identifiés comme étant nécessaires pour alimenter le modèle CooliSS sont :

- les facteurs d'efficacité (1 - b) de l'additif polymérique en présence de MES pour le matériau d'inox (condenseur) de 0,724 à 0,781 et pour le matériau PVC (garnissage du réfrigérant atmosphérique) de 0,591 à 0,978 (cf. **tableau 5-5**).
- les constantes d'affinité d'adsorption (K_a) lesquelles dépendent de la température par la relation $K_{ads}(T) = K_{ads}^0 \text{Exp}\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right)$ avec K_{ads}^0 est le facteur pré-exponentiel de Langmuir obtenu expérimentalement à $1,839 \cdot 10^{-6} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($9,195 \cdot 10^{-13} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$) en traçant la représentation $\text{Ln } K_{ads} = f\left(\frac{1}{RT}\right)$ à partir des données obtenues dans le chapitre 3 avec le dispositif à composition constante et le dispositif d'adsorption.
- Les valeurs de ΔE^0 à prendre en considération varient de $-97,8$ à $-76,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (cf. **tableau 3-7 et tableau 4-4**). Il est à noter que la valeur de ΔE^0 obtenue dans les travaux de T. Neveux *et al.* [2], était de $-91,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- L'équation reliant la fraction des sites de croissance des cristaux occupée par les molécules d'additif (θ) à la constante d'affinité d'adsorption K_{ads} (T) et la concentration en additif polymérique C_{add} (voir démonstration dans l'**ANNEXE 3-2**) s'écrit :

$$\theta = \frac{K_a C_{add}}{1 + K_a C_{add}} \quad (\text{Eq. 5-4})$$

La vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium en présence de semences de calcite en absence d'additif est R_0 et bR_0 est la vitesse limite de croissance des cristaux en présence de semences

et d'additif. (1-b) est une constante caractéristique de l'efficacité de l'additif comprise entre 0 et 1. La vitesse de croissance en présence d'additif R_a est donnée par l'équation :

$$R_a = R_0 - \theta R_0 (1 - b) \quad (\text{Eq. 5-5})$$

La loi d'inhibition de la croissance du dépôt de carbonate de calcium par l'adsorption des molécules d'additif polymérique obtenue en substituant l'équation (Eq. 5-4) dans l'équation (Eq. 5-5) est de la forme :

$$\frac{R_0 - R_a}{R_0} = (1 - b) \frac{K_a(T) C_{add}}{1 + K_a(T) C_{add}} \quad (\text{Eq. 5-6})$$

Où le terme $\frac{R_0 - R_a}{R_0}$ représente le taux d'inhibition $\eta_{\Delta Ca}(T)$ de la croissance du dépôt de carbonate de calcium dépendant de la température.

L'expression généralisée caractéristique de la loi locale d'inhibition de la croissance cristalline utilisée pour la simulation par le logiciel CooliSS est de la forme :

$$\eta_{\Delta Ca}(T) = (1 - b) \frac{K_{ads}^0 e^{\left(\frac{-\Delta E^0}{RT}\right)} C_{add}}{1 + K_{ads}^0 e^{\left(\frac{-\Delta E^0}{RT}\right)} C_{add}} \quad (\text{Eq. 5-7})$$

Où les valeurs de différents termes de l'expression (Eq. 5-7) sont présentées en début de ce paragraphe.

5.4. Validation à l'échelle système

5.4.1. Modélisation à l'aide du logiciel CooliSS

La première étape consiste à renseigner dans la feuille de calcul, les principales informations suivantes :

- **Conditions d'utilisation** : les débits d'appoint, de purge et d'évaporation, les températures de la solution en sortie du condenseur et dans le réfrigérant atmosphérique,
- **Eau d'appoint** : le titre alcalimétrique total (TAC en °f), le titre alcalimétrique (TA en °f), le titre hydrotimétrique calcique (THCa en °f), la conductivité, la température d'appoint, le pH, la concentration en Cl^- en $mg.L^{-1}$, la concentration en oxygène dissous, les concentrations en additif polymérique et en MES en $mg.L^{-1}$.

La deuxième étape est l'implémentation de la loi locale proposée dans le logiciel CooliSS, via l'interface Scilab et les informations suivantes :

- La valeur de l'ISAC (cf. signification présentée dans l'ANNEXE 5-1) laquelle a été validée antérieurement sur les installations pilotes utilisées à 0,5. Par ailleurs, dans nos conditions expérimentales, ce choix est justifié par le fait que tous nos essais ont été réalisés à partir des

surfaces déjà entartrées et que la solution d'appoint des installations pilotes dont la composition est présentée dans l'ANNEXE 5-2 est moyennement entartrante.

- Les valeurs locales du facteur d'efficacité de l'additif polymérique ($1 - b$) correspondant au matériau Inox (pour le condenseur) et au matériau PVC (pour le réfrigérant atmosphérique) obtenues par les différents coupons lors des essais sur les installations pilotes ou pendant les essais sur le dispositif à composition constante : $(1 - b) = 0,724$ à $0,781$ pour l'Inox et $(1 - b) = 0,591$ à $0,978$ pour le PVC.
- La loi locale correspondant à l'équation (Eq. 5-7) proposée dans laquelle ΔE varie de $-76,8$ à $-97,8$ kJ.mol⁻¹ et $K_{\text{ads}}(T) = 9,195 \cdot 10^{-13} \text{Exp}(-\Delta E/RT)$.

5.4.2. Comparaison des résultats

Les valeurs moyennes de bilans calciques obtenues par simulation à l'aide du logiciel CooliSS pour différents facteurs d'efficacité de l'additif polymérique sur les matériaux d'inox et de PVC et les valeurs moyennes de bilans calciques suivies dans les installations pilotes pendant les 4 phases d'essais sont reportées dans l'ANNEXE 5-7.

5.4.2.1. Comparaison des bilans calciques sur les installations pilotes et simulés par CooliSS en absence d'additif polymérique et de MES

Avant l'utilisation du logiciel CooliSS pour le modèle d'inhibition de la croissance de carbonate de calcium en présence de matières en suspension (MES), il est important de vérifier préalablement la corrélation entre les bilans calciques obtenus par des mesures quotidiennes sur les installations pilotes et les bilans calciques résultant de la précipitation de CaCO₃ prédits par le logiciel CooliSS dans les conditions d'absence d'additif polymérique et également d'absence de MES dans les installations pilotes, c'est-à-dire, pendant les phases de pré-entartrage (Phase 1 et Phase 3). La **figure 5-11** montre les bilans calciques suivis dans la solution sur les installations pilotes et obtenus par simulation à l'aide de CooliSS correspondant aux deux installations pilotes.

Pendant toute la durée de chaque phase, nous observons une corrélation entre les variations de bilans calciques expérimentaux, obtenues sur les installations pilotes (**figure 5-11A**) et celles simulées par CooliSS (**figure 5-11B**) (attribuées à l'évolution de la solution d'appoint et/ou aux ajustements des conditions de fonctionnement des installations). Ces variations sont prédites par le logiciel CooliSS avec une assez bonne précision avec des écarts moyens de $3,2$ °f (pilote 3 et CooliSS P3) et de $2,9$ °f (pilote 4 et CooliSS P4). Les écarts relatifs sont respectivement de 17 % et de 15 %. Étant donné les incertitudes expérimentales de bilans calciques, suivis dans la solution de chacun des pilotes estimée à environ $1,5$ °f (15 mg CaCO₃.L⁻¹ précision du dosage volumétrique de Ca²⁺ à l'EDTA), le modèle est considéré comme suffisamment représentatif des installations pour simuler l'effet d'inhibition de la croissance du

dépôt de CaCO_3 par l'additif polymérique HA, en présence de MES. On remarque également que les deux pilotes se comportent de façon similaire lorsqu'ils sont soumis aux mêmes conditions expérimentales.

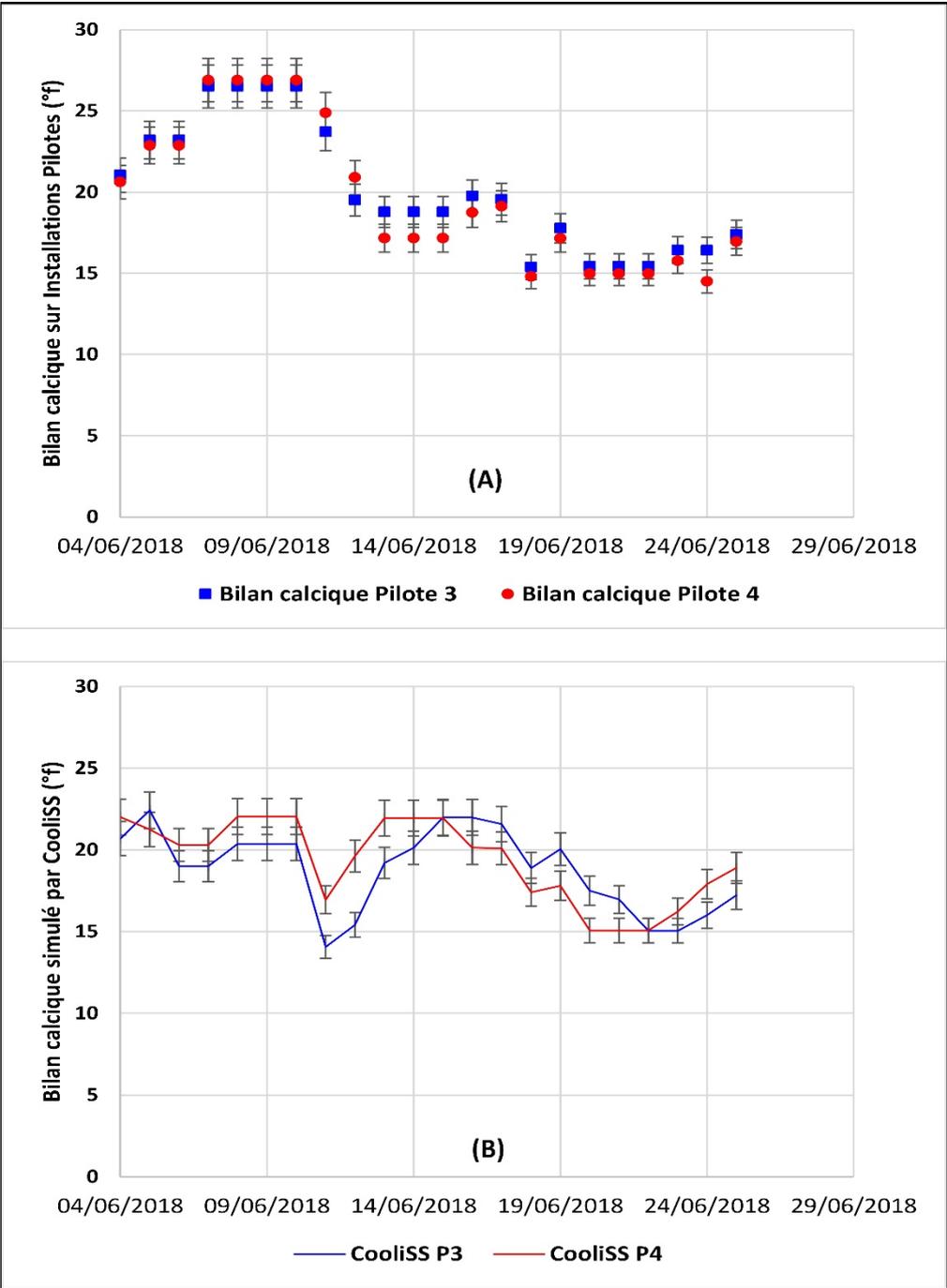


Figure 5-11 : Comparaison des bilans calciques sur les installations pilotes (A) et simulés à l'aide du logiciel CooliSS (B) en absence d'additif polymérique et en absence de MES – $1^\circ\text{f CaCO}_3 = 10 \text{ mg CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$

5.4.2.2. Effet d'additif polymérique sur l'inhibition de la croissance du dépôt – Comparaison des résultats expérimentaux et simulés par CooliSS

Dans cette section, il est proposé de simuler l'effet d'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO_3 par l'additif polymérique en présence de MES apportées dans les installations pilotes. La simulation est effectuée avec les différentes valeurs de facteurs d'efficacité $(1 - b)$ correspondant aux gammes obtenues à l'échelle locale.

5.4.2.2.1. Facteurs d'efficacité de l'additif : $(1 - b)_{\text{Inox}} = 0,724$ et $(1 - b)_{\text{PVC}} = 0,591$

Dans cette section, il est proposé de comparer les bilans calchiques simulés par CooliSS avec les résultats expérimentaux obtenus sur les installations pilotes, plus particulièrement pendant les phases 2 et 4 (puisque les phases 1 et 3 sont déjà comparées précédemment). Durant la phase 2, les essais sont réalisés à différentes concentrations en additif polymérique en maintenant constante la concentration en MES dans chacune des installations pilotes (pilote 3 : $(\text{MES}) = 97,3 \pm 4,4 \text{ mg.L}^{-1}$ et pilote 4 : $(\text{MES}) = 0$). La simulation réalisée par le logiciel CooliSS est effectuée en renseignant dans la base de calcul, avec un indice de saturation critique ($\text{ISAC} = 0,5$), la loi locale proposée précédemment et le facteur d'efficacité local correspondant à chaque type de matériau. Par ailleurs, pour l'ensemble des simulations, l'enthalpie d'adsorption utilisée dans la loi locale proposée est de $92,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

La **figure 5-12** reporte les évolutions de bilans calchiques simulés par le logiciel CooliSS correspondant aux valeurs les plus faibles des facteurs d'efficacité de l'additif polymérique sur les matériaux : $(1 - b)_{\text{Inox}} = 0,724$ et $(1 - b)_{\text{PVC}} = 0,591$, respectivement pour la loi d'action dans le condenseur (tube en Inox) et sur les garnissages de l'aéroréfrigérant (feuilles de PVC)

On observe que dans ces conditions de facteurs d'efficacité de matériaux, l'injection d'additif polymérique à différentes concentrations dans les installations pilotes, se traduit par la décroissance des bilans calchiques par rapport à la phase 1 (absence d'additif et de MES) passant en moyenne de $24,1 \text{ °f}$ à $12,4 \text{ °f}$ pour le pilote 3 ($\Delta = 11,7 \text{ °f}$) et de $24,4 \text{ °f}$ à $9,7$ pour le pilote 4 ($\Delta = 14,7 \text{ °f}$). Cette différence résultant de la présence d'additif polymérique est attribuable à la présence de MES apportée dans le pilote 3. Au cours de la phase 4, où les MES sont apportées à différentes concentrations avec des concentrations en additif respectives de $0,53 \pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ dans le pilote 3 et $2,07 \pm 0,10 \text{ mg.L}^{-1}$ dans le pilote 4, après la phase 3 (absence d'additif et de MES), les bilans calchiques décroissent également, passant en moyenne de $17,3 \text{ °f}$ à $11,9 \text{ °f}$ dans le pilote 3 ($\Delta = 5,4 \text{ °f}$) et de $16,4 \text{ °f}$ à $9,1 \text{ °f}$ dans le pilote 4 ($\Delta = 7,3 \text{ °f}$). Cette différence peut être attribuée à la concentration en additif plus importante dans le pilote 4 que dans le pilote 3.

La simulation par le logiciel CooliSS reproduit également ces évolutions de bilans calchiques correspondant à l'injection d'additif polymérique : le bilan calchique passe en moyenne de $19,1 \text{ °f}$ à $13,6 \text{ °f}$ pour le pilote 3 ($\Delta = 5,5$) et de $20,7 \text{ °f}$ à $15,8 \text{ °f}$ pour le pilote 4 ($\Delta = 4,9 \text{ °f}$). Pendant la phase 4, la

décroissance des bilans calciques par rapport à la phase 3 est aussi observée par la simulation, passant de 18,6 °f à 14,3 °f dans le pilote 3 ($\Delta = 4,3$ °f) et de 18,4 °f à 14,1 °f dans le pilote 4 ($\Delta = 4,3$ °f).

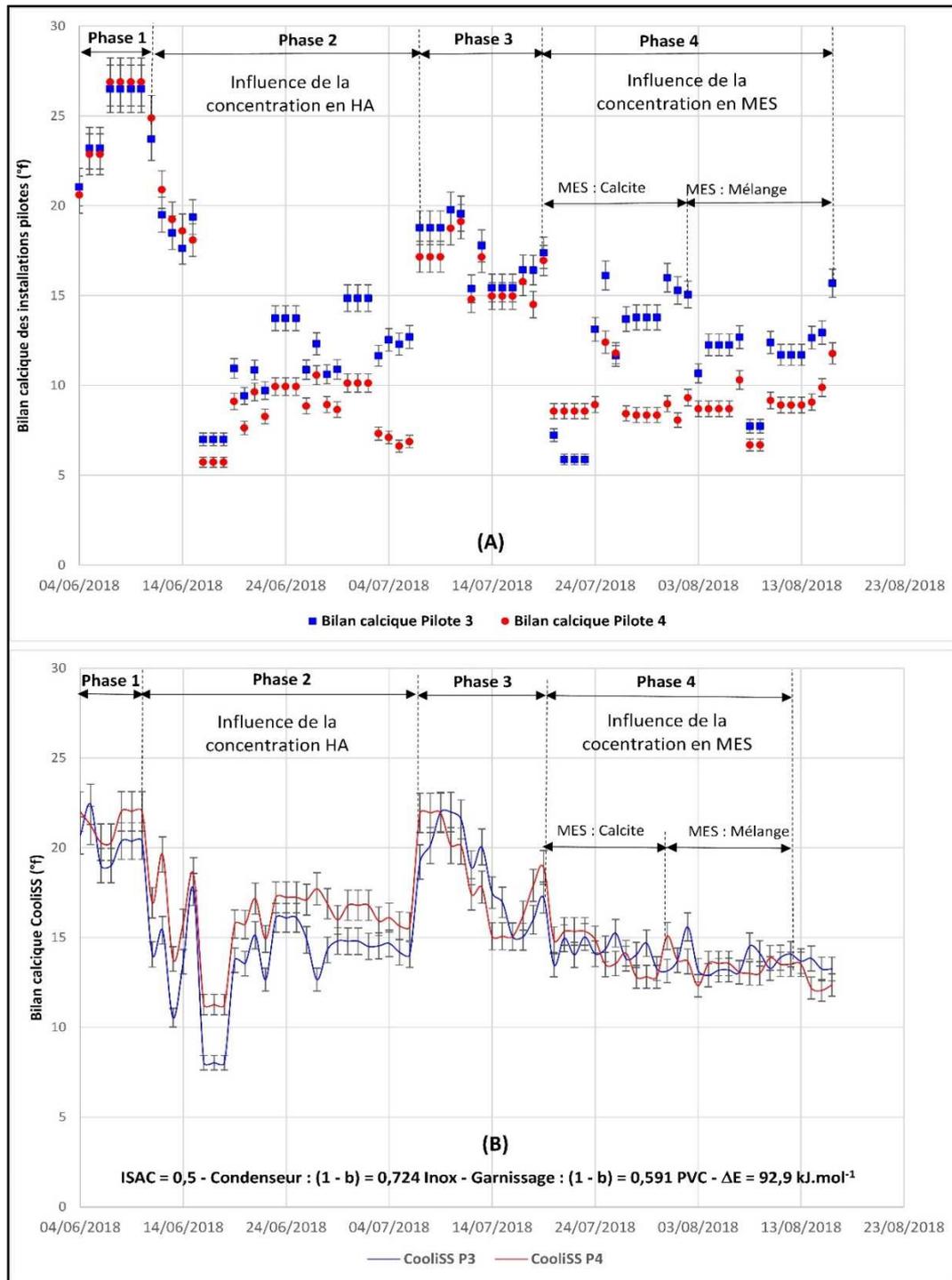


Figure 5-12 : Effets de la concentration en additif polymérique sur l'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO_3 en présence de MES – Bilans calciques suivis sur les installations pilotes (A) et simulés par le logiciel CooliSS à différents facteurs d'efficacité (B)

D'une manière générale, la simulation à l'aide du logiciel CooliSS, avec les plus faibles facteurs locaux d'efficacité de l'additif polymérique sur les différents matériaux, parvient à prédire globalement l'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO_3 avec des amplitudes qui sont cependant plus faibles que

celles réellement observées sur les installations pilotes. Cette différence d'amplitudes peut être effectivement imputée aux valeurs très pénalisantes du facteur d'efficacité $(1 - b)$, prises en compte dans la loi locale, en particulier celle qui correspond au matériau PVC.

5.4.2.2.2. Facteurs d'efficacité de l'additif : $(1 - b)_{\text{Inox}} = 0,753$ et $(1 - b)_{\text{PVC}} = 0,785$

Les facteurs d'efficacité d'additif polymérique utilisés dans la simulation par le logiciel CooliSS sont des valeurs moyennées de celles présentées dans le **tableau 5-5** pour le matériau d'inox et le matériau de PVC : $(1 - b)_{\text{Inox}} = 0,753$ et $(1 - b)_{\text{PVC}} = 0,785$.

La **figure 5-13** représente les évolutions de bilans calciques simulés et celles suivies dans les installations pilotes.

Les évolutions de bilans calciques suivis sur les installations pilotes étant identiques à celles déjà commentées précédemment.

Les simulations de CooliSS montrent que les bilans calciques décroissent passant en moyenne de 19,1 °f à 10,5 °f dans le pilote 3 ($\Delta = 8,6$ °f) et de 20,7 °f à 12,4 °f dans le pilote 4 ($\Delta = 8,3$ °f) pendant la phase 2 au cours de laquelle l'additif polymérique est injecté à différentes concentrations dans les installations pilotes. Pendant la phase 4 où les MES sont apportées à différentes concentrations, les bilans calciques simulés passent de 18,6 °f à 11,1 °f dans le pilote 3 ($\Delta = 7,5$ °f) et de 18,4 °f à 11,0 °f dans le pilote 4 ($\Delta = 7,4$ °f).

Il est à remarquer, qu'avec ces valeurs moyennes de facteurs d'efficacité de l'additif sur les matériaux d'inox et de PVC, les amplitudes de variation de bilans calciques correspondant à l'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO_3 , dans les phases 3 et 4, augmentent par rapport à celles observées avec des valeurs très pénalisantes de facteur d'efficacité.

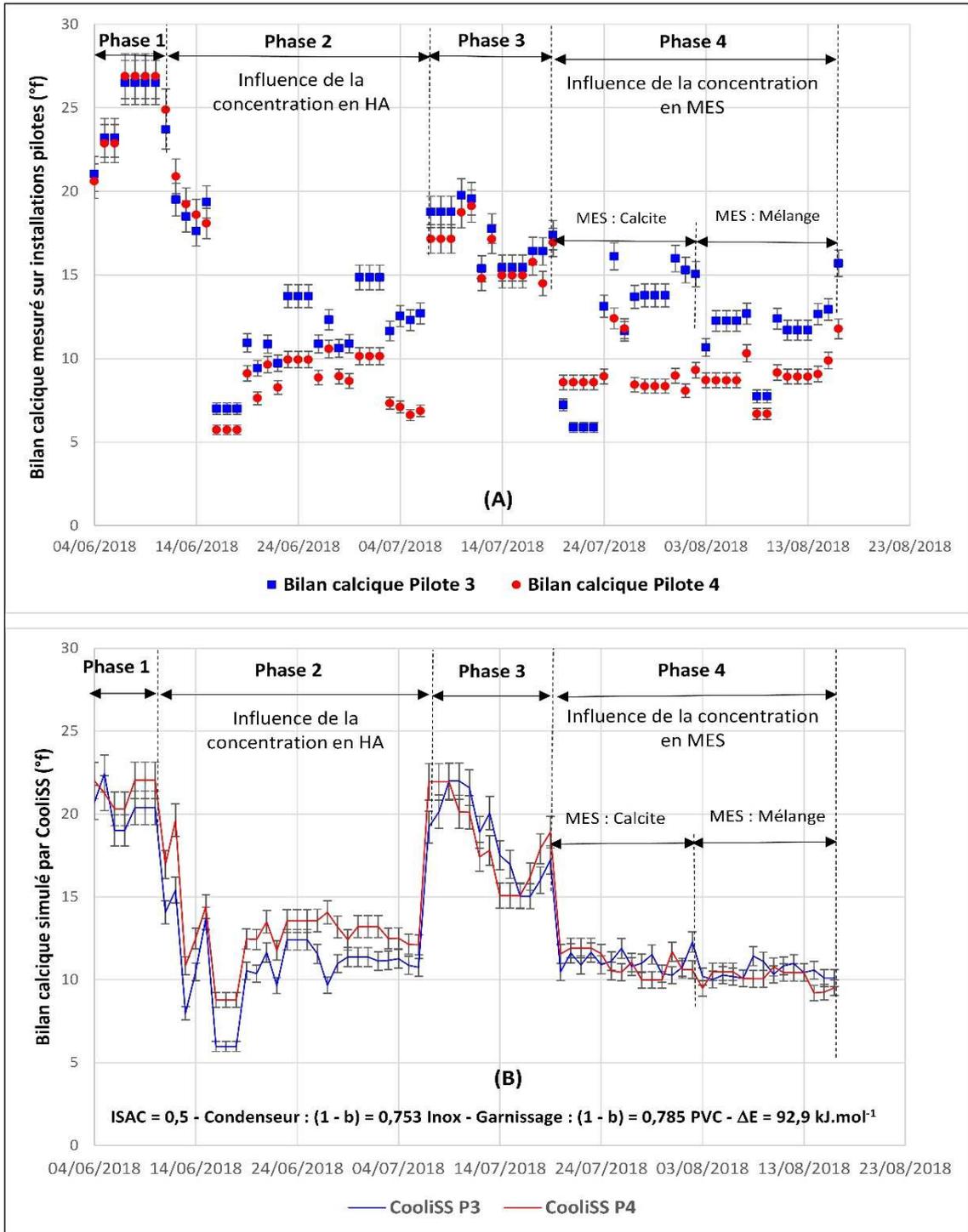


Figure 5-13 : Comparaison de bilans calciques suivis dans les installations pilotes (A) avec les bilans calciques simulés avec les facteurs d'efficacité d'additif $(1 - b)_{\text{Inox}} = 0,753$ et $(1 - b)_{\text{PVC}} = 0,785$ (B)

5.4.2.2.3. Facteurs d'efficacité de l'additif : $(1 - b)_{\text{Inox}} = 0,781$ et $(1 - b)_{\text{PVC}} = 0,978$

Il est proposé de simuler les variations de bilans calciques par le logiciel CooliSS dans les conditions favorables correspondant aux valeurs maximales de facteur d'efficacité de l'additif polymérique sur les matériaux d'inox et de PVC : $(1 - b)_{\text{inox}} = 0,781$ et $(1 - b)_{\text{PVC}} = 0,978$.

La **figure 5-14** représente les variations de bilans calciques simulés avec le logiciel CooliSS et, à titre de comparaison, les variations de bilans calciques suivis dans les installations pilotes qui sont identiques à celles reportées dans les précédentes figures.

Dans des conditions les plus favorables de facteurs d'efficacité de l'additif polymérique, en particulier pour le matériau PVC, les simulations de CooliSS montrent que les bilans calciques décroissent, avec des amplitudes de variation plus élevées, passant 19,1 °f à 2,1 °f dans le pilote 3 ($\Delta = 17$ °f) et de 20,7 °f à 2,6 °f dans le pilote 4 ($\Delta = 18,1$ °f) pendant la phase 2, au cours de laquelle l'additif polymérique est injectée à différentes concentrations, dans les installations pilotes. Pendant la phase 4 où les MES sont apportées à différentes concentrations, les bilans calciques simulés passent de 18,6 °f à 1,8 °f dans le pilote 3 ($\Delta = 16,8$ °f) et de 18,4 °f à 1,8 °f dans le pilote 4 ($\Delta = 16,6$ °f).

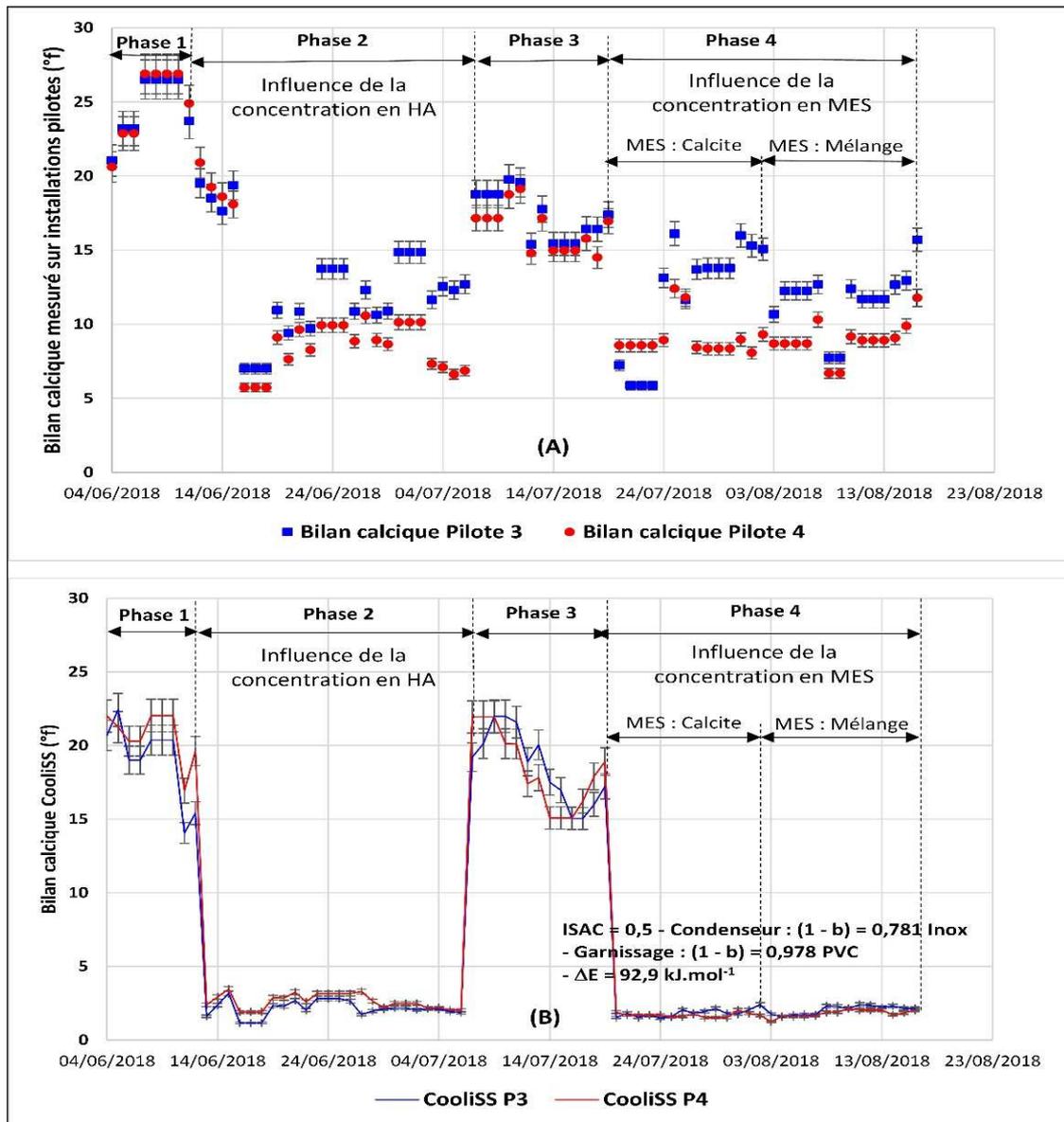


Figure 5-14 : Comparaison de bilans calciques suivis dans les installations pilotes (A) avec les bilans calciques simulés avec les facteurs d'efficacité d'additif $(1 - b)_{Inox} = 0,781$ et $(1 - b)_{PVC} = 0,978$ (B)

Dans la gamme de facteurs locaux d'efficacité de l'additif polymérique sur les matériaux d'inox et de PVC utilisée pour la simulation par le logiciel CooliSS, les conditions pour lesquelles les amplitudes de variation de bilans calciques expérimentaux suivis dans les installations pilotes se rapprochant le plus à la simulation correspondent aux valeurs de $(1 - b)_{Inox} = 0,753$ et $(1 - b)_{PVC} = 0,785$.

On observe donc que la sensibilité des amplitudes de variation de bilans calciques simulés par le logiciel CooliSS varie avec les valeurs de facteur d'efficacité de l'additif sur les matériaux. Par ailleurs, il est également à signaler, que pour le matériau d'inox constitutif du condenseur, le facteur d'efficacité de l'additif polymérique varie relativement peu (0,724 à 0,781, mesurés localement) pour une surface d'inox déjà entartrée. Cette faible variation du facteur d'efficacité de l'additif sur le matériau d'inox semble montrer que ce dernier ne subit pas ou peu d'influence de MES apportées dans les installations.

En revanche, pour le matériau PVC constitutif de corps d'échange dans les réfrigérants atmosphériques, le facteur d'efficacité de l'additif sur ce matériau varie fortement de 0,591 à 0,978 en présence de MES. Cette différence de facteurs d'efficacité entre ces deux matériaux peut être attribuée au régime local hydrodynamique différent et également à la concentration en MES.

5.5. Conclusions

Dans cette partie du travail, des essais ont été menés sur des installations pilotes semi-industrielles, en les alimentant avec une solution à composition contrôlée à un taux de sursaturation de 7,6. Une différence de températures constante de 10 °C (sortie condenseur et sortie réfrigérant atmosphérique) a été maintenue, avec un facteur de concentration volumique moyen de 1,6. Les essais ont été organisés en 4 principales phases avec deux facteurs d'intérêt : concentration en additif polymérique et concentration en MES. Entre chaque variable étudiée, les installations pilotes ont été pré-entartrées intentionnellement, afin de réduire la durée des essais. Partant des surfaces pré-entartrées, deux principales variables ont été suivies : la cinétique de formation du dépôt de CaCO₃ à l'échelle des installations pilotes et la cinétique à l'échelle locale sur des coupons de matériaux (Inox, PVC, GC en PVC) disposés en différents points des installations (sortie de condenseur, dans la tour de réfrigérant atmosphérique, bassin « froid »). Ces cinétiques ont été obtenues, par les suivis quotidiens de bilan calcique (perte en calcium entre l'appoint et la purge) et pour les coupons de matériaux, par les suivis de la prise de masse de CaCO₃.

Au terme de cette partie relative aux essais sur les installations pilotes semi-industrielles, il paraît important de rappeler et mettre en relief l'essentiel des résultats obtenus :

Pendant les phases de pré-entartrage, les deux installations pilotes présentent sensiblement la même vitesse de formation du dépôt de CaCO₃ qui se traduit par les bilans calciques qui ont des écarts relatifs faibles de 1 à 5 %.

- Lors de l'injection d'additif polymérique à différentes concentrations, pour des concentrations en MES maintenues constantes (Pilote 3 : $97,3 \pm 4,4$ mg.L⁻¹ et Pilote 4 : 0), la quantité du dépôt de CaCO₃ formée est plus réduite dans le pilote 4 que dans le pilote 3, traduisant un écart relatif de bilans calciques entre ces deux installations de 22 %. Cet écart est attribuable à l'effet d'additif polymérique associé à la présence de MES dans le pilote 3.
- Au cours de la phase où les MES sont apportées dans les installations à différentes concentrations pour une concentration d'additif constante (Pilote 3 : $0,53 \pm 0,02$ mg.L⁻¹ et Pilote 4 : $2,07 \pm 0,10$ mg.L⁻¹), la quantité du dépôt de CaCO₃ formée est également plus réduite dans le pilote 4 que dans le pilote 3, avec un écart relatif de bilans calciques de 23,5 %. Lorsque les

MES utilisées sont constituées d'un mélange de 90,3 % de calcite, de 6,7 % de silice et 3 % d'illite (argile), l'écart relatif de bilans calciques est évalué à 24 %.

- L'inhibition de la formation du dépôt de CaCO_3 observée dans les deux installations pilotes résulte de l'adsorption des molécules d'additif sur les sites de croissance. Les dosages d'additif polymérique dans les dépôts solides prélevés en fin de chaque phase d'essais, après une attaque à l'acide, ont permis de confirmer que les molécules d'additif s'adsorbent sur la surface du dépôt. Ces résultats de dosage sont également consolidés qualitativement par la caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode d'absorption.

Compte tenu des incertitudes dans la détermination du bilan calcique et des faibles différences de bilans calciques entre les essais menés en présence d'additif polymérique et ceux réalisés en présence de MES à différentes concentrations, il est difficile à ce stade de distinguer l'effet de MES sur la cinétique de formation du dépôt de CaCO_3 à l'échelle des installations. Par ailleurs, il est d'autant plus difficile de distinguer l'effet de la composition de MES sur les bilans calciques des installations. Cependant, il est certain que les apports d'additif polymérique à différentes concentrations produisent leur effet dans l'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO_3 . Un autre point important concerne les réponses des installations pilotes aux différentes modifications de facteurs exogènes telles que l'injection d'additif polymérique et la concentration en MES.

- Les coupons de matériaux (Inox, PVC en feuille et GC en PVC) disposés sur les différents points des installations pilotes ont permis de déterminer respectivement les vitesses locales de croissance du dépôt de CaCO_3 sur leur surface d'une part, pendant les phases de pré-entartrage (Phases 1 et 3) et d'autre part, pendant les phases d'injection d'additif polymérique (Phase 2) et de MES (Phase 4).
- Pendant la phase d'injection d'additif polymérique à différentes concentrations et à concentrations en MES constantes dans les installations pilotes (Pilote 3 : $97,3 \pm 4,4 \text{ mg.L}^{-1}$ et Pilote 4 : 0), les vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 sur les coupons décroissent avec l'augmentation de la concentration en additif, par rapport aux vitesses locales obtenues pendant la phase de pré-entartrage. Les réductions de vitesse sur les différents coupons résultent de l'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO_3 par l'adsorption des molécules d'additif polymérique. Cette adsorption suit également la loi d'adsorption de Langmuir caractérisée par la droite du type $\frac{R_0}{R_0 - R_a} = f\left(\frac{1}{C_{\text{add}}}\right)$. Les caractéristiques d'adsorption telles que la constante d'affinité d'adsorption (K_a) et le facteur d'efficacité ($1 - b$) correspondant à chaque type de coupon exposé, ont été déterminées expérimentalement. Ces caractéristiques varient avec la nature de matériau et la localisation des coupons dans les installations : le matériau d'inox placé en sortie du condenseur conduit, en présence de MES, à des valeurs de ($1 - b$) de 0,724 à 0,781 alors que le matériau PVC placé dans le réfrigérant atmosphérique et dans le bassin « froid »

conduit aux valeurs de $(1 - b)$ de 0,591 à 0,978. Les constantes d'affinité d'adsorption (K_a) correspondant au matériau d'inox varient de $6,4 \cdot 10^7$ à $1,38 \cdot 10^8$ L.mol⁻¹ alors que, pour le matériau PVC, elles sont de $1,08 \cdot 10^6$ à $1,02 \cdot 10^7$ L.mol⁻¹. Ces dernières sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec le dispositif à composition constante avec le PVC et avec les semences de calcite pour le même additif polymérique utilisé.

- Au cours de la phase d'injection de MES à différentes concentrations, plusieurs tendances ont été observées sur les coupons de matériau disposés sur les différents points des installations. Une forte influence de MES sur le PVC immergé dans le bassin « froid » conduit à des vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ supérieures à la vitesse de pré-entartrage. En revanche, pour les autres coupons placés en sortie du condenseur (Inox) et dans le réfrigérant atmosphérique (PVC et GC en PVC), les vitesses de croissance décroissent lorsque la concentration en MES augmente.

A partir des données de cinétique de croissance de CaCO₃ obtenues sur le dispositif à composition constante et sur les surfaces des coupons présentés ci-dessus lors des essais sur les installations pilotes, une loi locale d'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO₃ du type :

$$\eta_{\Delta Ca}(T) = (1 - b) \frac{K_{ads}^0 e^{\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right)} C_{add}}{1 + K_{ads}^0 e^{\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right)} C_{add}}$$

est proposée en vue de prédire l'inhibition à l'échelle d'une installation industrielle via un logiciel CooliSS (Cooling circuit Simulation Software) développé par EDF R&D et déjà utilisé par les exploitants des circuits de refroidissement industriels pour évaluer l'efficacité de différents traitements. Cette loi locale d'inhibition renferme 3 principales composantes : le facteur d'efficacité $(1 - b)$ expérimental spécifique au matériau constitutif de corps d'échange étudié (Inox pour les tubes du condenseur et PVC pour le garnissage dans le réfrigérant), la constante d'affinité d'adsorption $K_{ads}(T)$ dépendante de la température et de l'énergie d'adsorption ΔE , la concentration en additif polymérique C_{ads} .

Après avoir renseigné les différentes composantes de la loi locale dans la base de calcul du logiciel CooliSS, la simulation a été réalisée. Les bilans calciques simulés sont comparés à ceux obtenus expérimentalement dans les installations pilotes. Les résultats de comparaison sont les suivants :

- En absence d'additif polymérique et de MES (phase 1 et phase 3), une corrélation est observée entre les variations de bilans calciques expérimentaux obtenues sur les installations pilotes et celles simulées. Ces variations sont prédites par le logiciel CooliSS avec une assez bonne précision avec des écarts relatifs moyens de 15 % à 17 %.
- les bilans calciques simulés comme ceux obtenus expérimentalement dans les installations pilotes décroissent avec la présence d'additif polymérique pendant la phase 2 et quels que soient

les facteurs d'efficacité des matériaux utilisés. Toutefois, nous notons que les bilans calciques simulés par le logiciel CooliSS décroissent lorsque les valeurs de facteur d'efficacité de matériau augmentent. Les amplitudes de la variation semblent dépendre de ces valeurs de facteur d'efficacité.

- en présence de MES apportées pendant la phase 4, les bilans calciques simulés comme ceux obtenus expérimentalement dans les installations pilotes, décroissent également avec des amplitudes similaires à la phase 2. Cependant, il n'est pas évident de distinguer la décroissance des bilans calciques simulés résultant de l'effet de la concentration en additif polymérique (phase 2) de celle due à l'effet de la concentration en MES (phase 4) par le fait que l'écart de bilans calciques entre ces deux phases est trop faible. Ces observations sont en accord avec les bilans calciques obtenus expérimentalement sur les installations pilotes. Il est encore moins évident, pendant la phase 4 lorsque des MES de différente nature (calcite et mélange) sont utilisées, de distinguer les bilans calciques simulés de ceux obtenus sur les installations pilotes résultant de l'effet de la nature de MES utilisée.

Dans la gamme de facteurs locaux d'efficacité de matériau d'inox et de PVC utilisée pour la simulation par le logiciel CooliSS, les conditions pour lesquelles les amplitudes de variation de bilans calciques expérimentaux suivis dans les installations pilotes se rapprochant au mieux aux bilans calciques simulés correspondent aux valeurs de $(1 - b)_{\text{inox}} = 0,753$ et $(1 - b)_{\text{PVC}} = 0,785$.

A ce stade de travaux, nous avons pu mettre en évidence la sensibilité du logiciel CooliSS aux facteurs d'efficacité de matériaux constitutifs des corps d'échange thermique : $(1 - b)$ pour l'inox des tubes du condenseur et $(1 - b)$ pour le PVC du garnissage dans le réfrigérant atmosphérique. Les travaux d'améliorations restent à réaliser afin d'identifier un autre facteur correctif supplémentaire reliant les facteurs d'efficacité de ces matériaux à la concentration en MES.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Le phénomène d'entartrage (dépôts chimiques de CaCO_3 sur des surfaces) constitue un sujet d'importance dans les circuits de refroidissement industriels, notamment dans les circuits de refroidissement des centrales de production d'électricité. L'entartrage et/ou l'encrassement se localisent et se manifestent plus particulièrement au niveau des condenseurs (surfaces des tubes métalliques) et des réfrigérants atmosphériques à soutirage naturel (les packing en PVC). Ce phénomène lorsqu'il est présent peut nuire à la performance des installations et augmenter les coûts de maintenance. Le contrôle de dépôt de tartre dans ces installations constitue donc pour EDF un point spécifique d'intérêt. En abordant ce travail, plusieurs questions se posaient :

- Pour comprendre les mécanismes de formation de dépôts de carbonate de calcium sur les surfaces industrielles, peut-on concevoir une installation représentative à l'échelle du laboratoire ? Si oui, quels sont les paramètres clés ?
- Quelle est l'influence des additifs « conventionnels » sur les mécanismes de formation de dépôts ? Les lois de croissance des cristaux de carbonate de calcium en présence d'additifs sont-elles transposables à l'échelle industrielle ?
- Peut-on alors tester d'autres types d'additifs « verts » en laboratoire et comparer leur performance et leur efficacité aux additifs « conventionnels » ?
- Les modèles cinétiques de croissance des dépôts avec ou sans additifs obtenus à l'échelle du laboratoire sont-ils pertinents pour modéliser le pilote industriel ? Quelle est alors l'influence de l'hydrodynamique du système sur la formation de ces dépôts ?

Dans ce travail, nous avons mis en place des méthodologies permettant d'apporter une contribution à l'élucidation de ces questions.

En premier lieu, l'analyse bibliographique a permis de rassembler les connaissances sur la précipitation de carbonate de calcium et sur l'influence d'additifs inhibiteurs sur les cinétiques de précipitation. Les principales études engagées ces dernières années, se sont particulièrement focalisées sur l'impact des paramètres physico-chimiques (pH, température, type d'additifs) sur les propriétés structurales (taille et forme des cristaux) et sur les cinétiques de nucléation et de croissance de ces cristaux. Certaines conclusions peuvent être tirées de cette analyse en particulier sur l'influence d'additifs polymériques. Toutefois, les méthodes mises en œuvre impliquent des eaux dont la composition n'est pas aussi complexe que l'eau de rivière utilisée industriellement. En particulier, elles ne sont pas adaptées pour étudier l'effet de la concentration en matière en suspension (MES) et encore moins l'effet d'autres matériaux de diverse nature tels que le packing (PVC), les tubes de condenseurs (métaux) qui font partie intégrante d'un circuit de refroidissement industriel. A notre connaissance, les mécanismes d'entartrage et d'encrassement en milieu aqueux réel (influence de MES) n'ont pas été élucidés.

La revue des travaux antérieurs a également mis en évidence les difficultés pour calculer la sursaturation, donnée clé, mise en œuvre dans la précipitation de la calcite. Nous avons donc établi un calcul précis de la sursaturation basée sur les équilibres chimiques et les constantes d'équilibres.

A l'échelle du laboratoire, à l'aide du dispositif à composition constante mis au point et adapté aux conditions d'exploitation des circuits de refroidissement industriels, nous avons étudié en conditions contrôlées des facteurs d'influence de la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium (concentration de semences, température, taux de sursaturation,) :

- A température et taux de sursaturation constants, la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium augmente avec l'augmentation de la concentration en semences de calcite. Cette variation peut être attribuable, en particulier à forte concentration en semences de calcite, à la formation des agrégats de semences dans la solution conduisant à la réduction de la surface totale de contact avec la solution sursaturée.
- A taux de sursaturation constant et à concentration en semences constante, la vitesse de croissance cristalline augmente avec l'augmentation de la température, dans la gamme de températures d'exploitation d'un circuit de refroidissement industriel. Ce premier facteur d'influence, nous a permis de déterminer, dans nos conditions expérimentales, l'énergie d'activation (E_a) et la tension interfaciale (γ) correspondant aux trois principaux types de semences utilisées.

Effet de la température		$\text{Ln}R = f\left(\frac{1}{R_g T}\right)$	$\text{Ln} t_{\text{ind}} = f\left[\frac{1}{T^3 (\text{Ln } \Omega)^2}\right]$
Matériaux	Vitesse de croissance (R_0)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	γ (mJ.m ⁻²)
Calcite	$R_{0GC} > R_{0PVC} > R_{0calcite} > R_{0silice} > R_{0illite}$	53,4	25,5
Silice		61,9	42,4
Illite		89,8	8,9
PVC		60,7	29,2
GC		-	-

- A température constante, en présence de semences de calcite à concentration constante, la vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium, dans nos conditions expérimentales, augmente avec l'augmentation du taux de sursaturation (Ω) suivant le modèle cinétique de croissance empirique $R_0 = k_0 (\Omega - 1)^n$.

Nous avons testé, à l'aide du même dispositif en conditions contrôlées, la performance d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium de deux familles d'additifs dont l'une qualifiée d'additifs « conventionnels » (acide citrique, homopolymère acrylique HA et copolymère carboxylique CC) et l'autre qualifiée d'additifs « verts » (acide polyaspartique PASP et acide polyépoxy succinique PESA).

- En maintenant constants les différents facteurs (concentration en additif à 0,5 mg.L⁻¹, température à 35 °C, Ω à 7,6 et concentration en semences de calcite à 100 mg.L⁻¹), les additifs polymériques HA et PASP représentant respectivement la famille des additifs « conventionnels » et « verts », présentent une meilleure performance d'inhibition de la croissance cristalline.
- Un effet synergique très prometteur, plus particulièrement avec le mélange de PESA avec PASP, est mis en évidence et a permis de rallonger le temps de latence apparent de la croissance des cristaux de carbonate de calcium (supérieur à 18 heures) sensiblement équivalent au temps de séjour de l'eau dans le circuit de refroidissement industriel avec un taux d'inhibition de la croissance cristalline d'environ 89 %. En revanche, avec le mélange de PESA avec HA, le temps de latence apparent est d'environ 3 fois plus réduit que celui obtenu avec le mélange de PESA avec PASP, mais avec un taux d'inhibition de la croissance cristalline supérieur à 96 %.

		Effet nature des additifs à 35 °C, C additif, Ω constants	Effet température à C additif, Ω			Effet concentration en additif à 35 °C et Ω :	
			$K_a(T) = \frac{R_0 - R_a}{R_a C_{add}}$				$\frac{R_0}{R_0 - R_a} = f\left(\frac{1}{C_{add}}\right)$
Semences/ matériau	Additif	Taux inhibition (%)	E _a (kJ.mol ⁻¹)	γ _{calcite-additif} (mJ.m ⁻²)	K _a (T) (L.mol ⁻¹)	Efficacité (1 - b)	K _a (L.mol ⁻¹)
Semences de calcite à 100 mg.L ⁻¹	Citrate	43,0	92,9	34,7	9,56 10 ⁴ - 9,20 10 ⁵	-	-
	HA	92,1	76,8	43,7	3,50 10 ⁷ - 7,28 10 ⁷	0,980	5,10 10 ⁷
	CC	90,3	90,9	34,7	2,58 10 ⁷ - 7,28 10 ⁷	-	-
	PASP	87,7	54,3	32,2	1,07 10 ⁷ - 2,89 10 ⁷	0,900	1,10 10 ⁸
	PESA	0,9	84,3	25,6	-	-	-
PVC	HA	91,9	97,8	38,2	2,1 10 ⁷ - 5,8 10 ⁷	0,990	3,30 10 ⁷
GC	HA	90,2	-	-	-	-	-

- Le taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium décroît lorsque la température augmente. La même tendance est confirmée par les résultats des travaux antérieurs réalisés par T. Neveux *et al.* [2] sur les installations pilotes semi-industriels. Cette variation du taux d'inhibition avec la température a conduit à l'obtention de l'énergie d'activation correspondant aux additifs « conventionnels » de 76,8 à 97,8 kJ.mol⁻¹. Cette gamme d'énergie d'activation est également en accord avec celle obtenue avec la même famille d'additifs « conventionnels » dans les travaux de T. Neveux *et al.* (E_a = 91,8 kJ.mol⁻¹).
- En présence simultanée de semences de calcite et de matériau PVC dans la solution sursaturée à taux de sursaturation constant, l'additif polymérique HA a permis d'assurer un taux d'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium de 90,0 %. Lorsque l'additif polymérique HA est utilisé, seuls des cristaux de calcite sont produits sur la surface du PVC en feuille. Ces résultats suggèrent, à l'échelle d'un circuit de refroidissement industriel, que les molécules d'additif polymérique doivent à la fois s'adsorber sur la surface des matières en suspension présentes naturellement dans l'eau du circuit pour inhiber la croissance cristalline in

situ et également sur la surface du PVC de corps d'échange thermique pour limiter la formation du dépôt de carbonate de calcium. Enfin, ces résultats mettent également en évidence, en conditions d'exploitation d'un circuit de refroidissement industriel avec la présence de matière en suspension, l'intérêt de maintenir une injection d'additif polymérique à faible concentration ($0,5 \text{ mg.L}^{-1}$) afin de préserver la « propreté » de la surface du corps d'échange en PVC et de réduire le potentiel de formation des cristaux de carbonate de calcium.

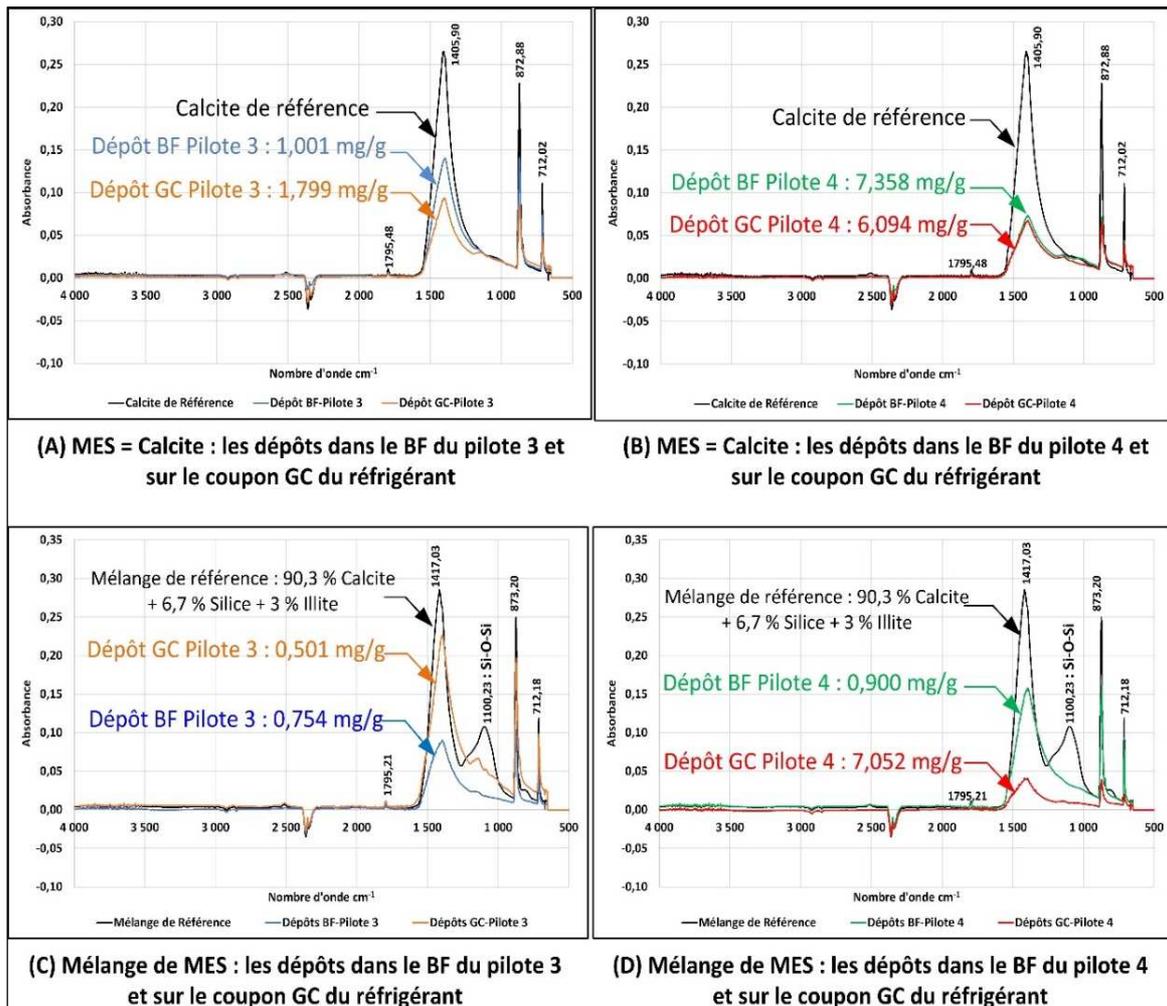
- La vitesse de croissance cristalline décroît avec l'augmentation de la concentration en additif polymérique. Cette variation résulte de l'adsorption des molécules d'additif sur les sites de croissance des cristaux de carbonate de calcium et également sur la surface des semences de calcite suivant le modèle de Langmuir. La constante d'affinité (K_a) caractéristique d'adsorption correspondant aux additifs polymériques HA et PASP déterminée expérimentalement à l'aide d'un dispositif d'adsorption, est relativement proche des valeurs obtenues avec le dispositif à composition constante et avec les installations pilotes.

Additif	Constante d'affinité d'adsorption K_a (L.mol^{-1})				
	Dispositif à composition constante	Dispositif d'adsorption	Locales d'installations pilotes présence MES	Installations pilotes présence MES	Installations pilotes T. Neveux <i>et al.</i> 2016
HA	$5,10 \cdot 10^7$	$2,28 \cdot 10^7 - 3,30 \cdot 10^7$	$1,08 \cdot 10^6 - 3,34 \cdot 10^8$	$8,28 \cdot 10^5$	$2,62 \cdot 10^7 - 8,71 \cdot 10^7$
PASP	$1,10 \cdot 10^8$	$1,12 \cdot 10^8$	-	-	-

A l'échelle du système, les essais ont été menés sur les installations pilotes semi-industrielles en les alimentant avec une solution à composition contrôlée à un taux de sursaturation de 7,6. Une différence de températures constante de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ (sortie condenseur et sortie réfrigérant atmosphérique) est maintenue avec un facteur de concentration volumique moyen de 1,6. Les essais ont été organisés en 4 principales phases avec deux facteurs d'intérêt : concentration en additif polymérique (phase 2) et concentration en MES (phase 4). Entre chaque variable étudiée, les installations pilotes sont pré-entartrées intentionnellement (phase 1 et phase 3) afin de réduire la durée des essais. Partant des surfaces pré-entartrées, deux principales variables ont été suivies : la cinétique de formation du dépôt de CaCO_3 à l'échelle des installations pilotes et la cinétique à l'échelle locale des coupons de matériaux disposés (Inox, PVC, GC en PVC) sur les différents points des installations (sortie de condenseur, réfrigérant atmosphérique, bassin « froid »). Ces cinétiques sont obtenues, pour les installations pilotes, par les suivis quotidiens de bilan calcique (perte en calcium entre l'appoint et la purge) et pour les coupons de matériaux par les suivis de la prise de poids de CaCO_3 . A la lumière des expériences, les points à retenir sont les suivants :

- Pendant les phases de pré-entartrage (phase 1 et phase 3), les deux installations pilotes présentent sensiblement la même vitesse de formation du dépôt de CaCO_3 qui se traduit par les bilans calciques avec des faibles écarts relatifs de 1 à 5 %.

- Lors de l'injection d'additif polymérique à différentes concentrations (phase 2) où les concentrations en MES sont maintenues constantes (Pilote 3 : $97,3 \pm 4,4 \text{ mg.L}^{-1}$ et Pilote 4 : 0), la quantité du dépôt de CaCO_3 formée est plus réduite dans le pilote 4 que dans le pilote 3 traduisant un écart relatif de bilans calciques entre ces deux installations de 22 %. Cet écart est attribuable à l'effet d'additif polymérique associé à la présence de MES dans le pilote 3.
- Au cours de la phase 4 où les MES sont apportées dans les installations à différentes concentrations avec la présence d'additif polymérique à concentration constante (Pilote 3 : $0,53 \pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ et Pilote 4 : $2,07 \pm 0,10 \text{ mg.L}^{-1}$), la quantité du dépôt de CaCO_3 formée est également plus réduite dans le pilote 4 que dans le pilote 3 avec un écart relatif de bilans calciques de 23,5 %. Lorsque les MES utilisées sont constituées d'un mélange de 90,3 % de calcite, de 6,7 % de silice et 3 % d'illite (argile), l'écart relatif de bilans calciques est évalué à 24 %.
- L'inhibition de la formation du dépôt de CaCO_3 observées dans les deux installations pilotes résulte de l'adsorption des molécules d'additif sur les sites de croissance. Les dosages d'additif polymérique dans la solution sursaturée et dans les dépôts solides prélevés en fin de chaque phase d'essais après une attaque à l'acide ont permis de confirmer que les molécules d'additif s'adsorbent sur la surface du dépôt. Ces résultats de dosage sont également consolidés qualitativement par la caractérisation par spectroscopie infrarouge en mode d'absorption.



Compte tenu des incertitudes dans la détermination du bilan calcique et des faibles différences de bilans calciques entre les essais menés en présence d'additif polymérique et ceux réalisés en présence de MES à différentes concentrations, il est difficile à ce stade de distinguer l'effet de MES sur la cinétique de formation du dépôt de CaCO_3 à l'échelle des installations. Par ailleurs, il est d'autant plus difficile de distinguer l'effet de la composition de MES sur les bilans calciques des installations. Cependant, il est certain que les apports d'additif polymérique à différentes concentrations produisent leur effet dans l'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO_3 . Un autre point important concerne les réponses des installations pilotes aux différentes modifications de facteurs exogènes telles que l'injection d'additif polymérique et la concentration en MES.

- Les coupons de matériaux (Inox, PVC en feuille et GC en PVC) disposés sur les différents points des installations pilotes ont permis de déterminer les vitesses locales de croissance du dépôt de CaCO_3 sur leur surface d'une part, pendant les phases de pré-entartrage (Phases 1 et 3) et d'autre part, pendant les phases d'injection d'additif polymérique (Phase 2) et de MES (Phase 4).
- Pendant la phase d'injection d'additif polymérique à différentes concentrations et à concentrations en MES constantes dans les installations pilotes (Pilote 3 : $97,3 \pm 4,4 \text{ mg.L}^{-1}$ et

Pilote 4 : 0), les vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ sur les coupons décroissent avec l'augmentation de la concentration en additif, par rapport aux vitesses locales obtenues pendant la phase de pré-entartrage. Les réductions de vitesse sur les différents coupons résultent de l'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO₃ par l'adsorption des molécules d'additif polymérique. Cette adsorption suit également la loi d'adsorption de Langmuir caractérisée par la droite du type $\frac{R_0}{R_0 - R_a} = f\left(\frac{1}{C_{add}}\right)$. Les caractéristiques d'adsorption telles que la constante d'affinité d'adsorption (K_a) et le facteur d'efficacité (1 - b) correspondant à chaque type de coupon exposé, ont été déterminées expérimentalement. Ces caractéristiques varient avec la nature de matériau et la localisation des coupons dans les installations : le matériau d'inox placé en sortie du condenseur conduit, en présence de MES, à des valeurs de (1 - b) de 0,724 à 0,781 alors que le matériau PVC placé dans le réfrigérant atmosphérique et dans le bassin « froid » conduit aux valeurs de (1 - b) de 0,591 à 0,978. Les constantes d'affinité d'adsorption (K_a) correspondant au matériau d'inox varient de 6,4 10⁷ à 1,38 10⁸ L.mol⁻¹ alors que, pour le matériau PVC, elles sont de 1,08 10⁶ à 1,02 10⁷ L.mol⁻¹. Ces dernières sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec le dispositif à composition constante avec le PVC et avec les semences de calcite pour le même additif polymérique utilisé.

- Au cours de la phase d'injection de MES à différentes concentrations, plusieurs tendances ont été observées sur les coupons de matériau disposés sur les différents points des installations. Une forte influence de MES sur le PVC immergé dans le bassin « froid » conduit à des vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ supérieures à la vitesse de pré-entartrage. En revanche, pour les autres coupons placés en sortie du condenseur (Inox) et dans le réfrigérant atmosphérique (PVC et GC en PVC), les vitesses de croissance décroissent lorsque la concentration en MES augmente.

A partir des données de cinétique de croissance de CaCO₃ obtenues sur le dispositif à composition constante et sur les surfaces des coupons présentés ci-dessus lors des essais sur les installations pilotes, une loi locale d'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO₃ du type :

$$\eta_{\Delta Ca} (T) = (1 - b) \frac{K_{ads}^0 e^{\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right)} C_{add}}{1 + K_{ads}^0 e^{\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right)} C_{add}}$$

est proposée en vue de prédire l'inhibition à l'échelle d'installation industrielle via un logiciel CooliSS (Cooling circuit Simulation Software) développé par EDF R&D et déjà utilisé par les exploitants des circuits de refroidissement industriels pour évaluer l'efficacité de différents traitements. Cette loi locale d'inhibition renferme 3 principales composantes : le facteur d'efficacité (1 - b) expérimental spécifique au matériau constitutif de corps d'échange étudié (Inox pour les tubes du condenseur et PVC pour le

garnissage dans le réfrigérant), la constante d'affinité d'adsorption $K_{ads}(T)$ dépendante de la température et de l'énergie d'adsorption ΔE , la concentration en additif polymérique C_{add} .

Après avoir renseigné les différentes composantes de la loi locale dans la base de calcul du logiciel CooliSS, la simulation a été réalisée. Les bilans calciques simulés sont comparés à ceux obtenus expérimentalement dans les installations pilotes. Les résultats de comparaison sont les suivants :

- En absence d'additif polymérique et de MES (phase 1 et phase 3), une corrélation est observée entre les variations de bilans calciques expérimentaux obtenus sur les installations pilotes et celles simulées. Ces variations sont prédites par le logiciel CooliSS avec une assez bonne précision avec des écarts relatifs moyens de 15 % à 17 %.
- les bilans calciques simulés comme ceux obtenus expérimentalement dans les installations pilotes décroissent avec la présence d'additif polymérique pendant la phase 2 et quels que soient les facteurs d'efficacité des matériaux utilisés. Toutefois, nous notons que les bilans calciques simulés par le logiciel CooliSS décroissent lorsque les valeurs de facteur d'efficacité de matériau augmentent. Les amplitudes de la variation semblent dépendre de ces valeurs de facteur d'efficacité.
- en présence de MES apportées pendant la phase 4, les bilans calciques simulés comme ceux obtenus expérimentalement dans les installations pilotes, décroissent également avec des amplitudes similaires à la phase 2. Cependant, il n'est pas évident de distinguer la décroissance des bilans calciques simulés résultant de l'effet de la concentration en additif polymérique (phase 2) de celle due à l'effet de la concentration en MES (phase 4) par le fait que l'écart de bilans calciques entre ces deux phases est trop faible. Ces observations sont en accord avec les bilans calciques obtenus expérimentalement sur les installations pilotes. Il est encore moins évident, pendant la phase 4 lorsque des MES de différente nature (calcite et mélange) sont utilisées, de distinguer les bilans calciques simulés de ceux obtenus sur les installations pilotes résultant de l'effet de la nature de MES utilisée.

Dans la gamme de facteurs locaux d'efficacité de matériau d'inox et de PVC utilisée pour la simulation par le logiciel CooliSS, les conditions pour lesquelles les amplitudes de variation de bilans calciques expérimentaux suivis dans les installations pilotes se rapprochant au mieux aux bilans calciques simulés correspondent aux valeurs de $(1 - b)_{inox} = 0,753$ et $(1 - b)_{PVC} = 0,785$.

A ce stade de travaux, nous avons pu mettre en évidence la sensibilité du logiciel CooliSS aux facteurs d'efficacité de matériaux constitutifs des corps d'échange thermique : $(1 - b)$ pour l'inox des tubes du condenseur et $(1 - b)$ pour le PVC du garnissage dans le réfrigérant atmosphérique. L'amélioration de la sensibilité du modèle d'inhibition vis-à-vis de la variation de la concentration en MES et de la nature de ces MES constitue un point important avant d'envisager l'utilisation de ce modèle pour explorer d'autres conditions opérationnelles des circuits de refroidissement industriels.

PERSPECTIVES

Le dispositif à composition constante mis en œuvre dans le cadre de la thèse est relativement robuste offrant de nombreuses possibilités d'utilisation.

Compte tenu des premiers résultats très prometteurs de l'effet synergique de mélanges d'additifs polymériques mis en évidence, il est intéressant de continuer à explorer cette voie avec d'autres additifs commerciaux ou développés en laboratoire dans les conditions d'exploitation des circuits de refroidissement industriels.

L'ensemble des essais menés dans le cadre de la thèse a été réalisé dans des solutions dont les compositions chimiques sont parfaitement contrôlées pour des raisons de compréhension des mécanismes d'inhibition de la croissance des cristaux carbonate de calcium. Il est nécessaire, pour la suite, de mener des expériences supplémentaires dans les eaux brutes de rivière avec le dispositif à composition constante.

Une autre possibilité offerte par le dispositif à composition constante est son utilisation comme outil d'identification des facteurs d'intérêt pour préparer des conditions d'essais sur les installations semi-industrielles.

L'étude des interactions entre l'additif polymérique inhibiteur de tartre et d'autres produits de traitement de l'eau des circuits de refroidissement industriels est également possible dans le dispositif à composition constante.

Pour les matériaux, le dispositif à composition constante peut être utilisé pour évaluer le potentiel d'entartrage de différents matériaux ou pour le développement de nouveaux matériaux à faible potentiel d'entartrage.

En associant les données acquises avec les différents dispositifs de laboratoire aux données obtenues localement avec les coupons de matériau disposés en différents points des installations pilotes, nous avons pu proposer une première loi locale d'inhibition de la croissance du dépôt de CaCO_3 . Dans la première ébauche du modèle d'inhibition, deux gammes de valeurs de facteurs d'efficacité de matériaux (Inox et PVC) sont utilisées. Nous avons constaté que le modèle parvient à reproduire les variations de bilans calciques résultant de l'apport d'additif polymérique dans les installations pilotes. En revanche, il n'arrive pas à distinguer les écarts de bilans calciques résultant des apports de MES à différentes concentrations dans les deux pilotes alors que ces écarts sont visibles expérimentalement entre les deux pilotes. Ce manque de sensibilité du modèle en regard de la variation de la concentration en MES apportées dans les installations pilotes pourrait être attribué à l'absence d'un terme correctif

supplémentaire dans la loi locale utilisée. Avant d'envisager l'utilisation du modèle d'inhibition pour explorer d'autres conditions opérationnelles telles que les différents taux de sursaturation, les facteurs de concentration volumique, les travaux d'amélioration de cette ébauche de modèle sont nécessaires afin d'identifier un autre facteur correctif supplémentaire reliant les facteurs d'efficacité de ces matériaux à la concentration en MES et également à la nature de ces MES.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] RTE, «chiffres de production 2013,» 2014.
- [2] T. Neveux, M. Bretaud, N. Chhim, K. Shakourzadeh, S. Rapenne, «Pilot plant experiments and modeling of CaCO₃ growth inhibition by the use of antiscalant polymers in recirculating cooling circuits,» *Desalination*, vol. 397, p. 43–52, 2016.
- [3] Kh. Rahmani, R. Jadidian, S. Haghtalab, «Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper-nickel alloys in a power plant cooling water system,» *Desalination*, vol. 393, p. 174 –185, 2015.
- [4] Ali A. Al-Hamzah, Christopher M. Fellows, «A comparative study of novel scale inhibitors with commercial scale inhibitors used in seawater desalination,» *Desalination*, vol. 359, p. 22–25, 2015.
- [5] S. Phuntsho, F. Lotfi, S. Hong, D.L. Shaffer, M. Elimelech, H.K. Shon, «Membrane scaling and flux decline during fertiliser-drawn forward osmosis desalination of brackish,» *Water Res.*, vol. 57, p. 172–182, 2014.
- [6] A. Al-Rawajfeh,, «Simultaneous desorption-crystallization of CO₂-CaCO₃ in multistage flash (MSF) distillers,» *Chem. Eng. Process. : Process. Intensif*, vol. 47, p. 2262–2269, 2008.
- [7] S. Ghani, Noura S. Al-Deffeeri, «Impacts of different antiscalant dosing rates and their thermal performance in Multi Stage Flash (MSF) distiller in Kuwait,» *Desalination*, vol. 250, p. 463–472, 2010.
- [8] Heming Luo, Dejun Chen, Xiaoping Yang, Xia Zhao, Huixia Feng, Mingyang Li, Junqiang Wang, «Synthesis and performance of a polymeric scale inhibitor for oilfield application,» *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.*, vol. 5, p. 177–187, 2015.
- [9] R. Rosset, «Les procédés physiques antitartre : mythe ou réalité ?,» *L'actualité Chimique*, 1992 Janvier-Février.
- [10] H. Roques, *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*, vol. Tome 1, Paris: Technique et Documentation Lavoisier,, 1990.
- [11] Cristina Garcia , «Etude de l'action d'un additif phosphoné sur l'entartrage et sur la corrosion de l'acier dans les conditions hydrodynamiques d'une cellule à canal,» *Thèse de doctorat de l'Université Paris 6*, 2000.
- [12] Macadam J., Parsons S.A., «Calcium carbonate scale control, effect of material and inhibitors,» *Water Sci. Technol.*, vol. 49, p. 153–159, 2004.
- [13] G. Maillet, L. Cazorla, «Volume des circuits de circulation pour les tranches en circuit fermé,» *ETDOIG/070249A (Rapport interne)*, 2007.
- [14] H. Troncin, «Choix de traitement antitartres préventifs et curatifs appliqués sur les CRF des centrales nucléaires,» *ENTECH080023 (Rapport interne)*, 2008.

- [15] A. Vicaud, «Les besoins en eau de refroidissement des centrales thermiques de production d'électricité,» *La Houille Blanche*, 2008.
- [16] G. Fontan, «Optimisation et Homogénéisation des modèles de calcul d'injection d'agent antitartre dans les circuits aéroréfrigérants,» *Rapport de Projet de Fin d'Etudes INP Grenoble*, p. 5, 2010.
- [17] F. Puel, S. Vessler, D. Mangin, «Cristallisation. Aspects théoriques,» *Techniques de l'Ingénieur-J 2710*, 2005.
- [18] N. Chhim, C. Kharbachi, Th. Neveux, C. Bouteleux, S. Teychené, B. Biscans, «Inhibition of calcium carbonate crystal growth by organic additives using the constant composition method in conditions of recirculating cooling circuits,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 472, pp. 35-45, 2017.
- [19] P. Frémaux, «Rapport d'étude : Impact de la qualité d'eau sur l'entartrage dans le CRF,» Rapport interne H-P77-2013-00912-FR, 2013.
- [20] P. Frémaux, «Rapport d'étude : Impact de l'état de surface et de la qualité d'eau sur l'entartrage,» Rapport interne H-P77-2012-01883-FR, 2012.
- [21] S. Tadier, «Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage,» Thèse de l'Université de Toulouse-INP Toulouse, Toulouse, 2009.
- [22] L. Brecevic, A. E. Nielsen, «Solubility of amorphous calcium carbonate,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 98, pp. 504-510, 1989.
- [23] L. N. Plummer, E. Busenberg, «The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂/H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46, pp. 1011-1040, 1982.
- [24] C. Tarits, «Etude des variations de composition isotopique du carbone et de l'oxygène dans le domaine de la précipitation homogène du carbonate de calcium,» *Thèse de Doctorat, Paris V*, p. 197, 1990.
- [25] T. Ogino, T. Suzuki, K. Sawada, «The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 51, pp. 2757-2767, 1987.
- [26] A. Declet, E. Reyes, O.M. Suarez, «Calcium carbonate precipitation : a review of the carbonate crystallization process and applications in bioinspired composites,» *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 87-107, 2016.
- [27] C. Gabrielli, G. Maurin, G. Poindessous and R. Rosset, «Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 200, p. 236, 1999.
- [28] F. Hui, J. Ledion, «Evaluation methods for the scaling power of water,» *Journal European of Water Quality*, vol. 33, p. Fasc. 1, 2002.

- [29] T. Chen, A. Neville, M. Yuan, «Calcium carbonate scale formation assessing the initial stages of precipitation and deposition,» *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 46 (3), p. 185, 2005.
- [30] M. Ben Amor, D. Zgolli, M.M. Tlili, A.S. Manzola, «Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation,» *Desalination*, vol. 166, p. 79, 2004.
- [31] Z. Hu, Y. Deng, «Supersaturation control in aragonite synthesis using sparingly soluble calcium sulfate as reactants,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 266(2), pp. 359-365, 2003.
- [32] Z. Hu, Y. Deng, «Synthesis of needle-like aragonite from calcium chloride and sparingly soluble magnesium carbonate,» *Powder Technology*, vol. 140, pp. 10-16, 2004.
- [33] C.Y. Tai, F.B. Chen, «Polymorphism of CaCO₃ precipitated in a constant-composition environment,» *AIChE Journal*, vol. 44(8), pp. 1790-1798, 1998.
- [34] S. J. Dyer, G.M. Graham, «The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation,» *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 35, p. 95, 2002.
- [35] M. Gryta, «Alkaline scaling in the membrane distillation process.,» *Desalination*, vol. 228, pp. 128-134, 2008.
- [36] N. Andritsos, A. J. Karabelas, P. G. Koutsoukos, «Morphology and Structure of CaCO₃ Scale Layers Formed under Isothermal Flow Conditions,» *Langmuir*, vol. 13, pp. 2873-2879, 1997.
- [37] A.J. Karabelas, «Scale formation in tubular heat exchangers-research priorities,» *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 41(7), p. 682, 2002.
- [38] G. Hoppstädter, H. Troncin, R. Moll, «Historique des traitements antitartres des circuits de refroidissement CRF des tranches du parc nucléaire d'EDF,» Rapport interne, 2008.
- [39] C. Y. Tai, M-C Chang, C-K Wu, Y-C Lin, «Interpretation of calcite growth data using the two-step crystal growth model,» *Chemical Engineering Science*, vol. 61, p. 5346 – 5354, 2006.
- [40] E. Ruiz-Agudo, C.V. Putnis, C. Rodriguez-Navarro, A. Putnis, «Effect of pH on calcite growth at constant aCa²⁺/aCO₃²⁻ ratio and supersaturation,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 75, p. 284–296, 2011.
- [41] C. Ramakrishna, T. Thenepalli, J-H Huh, J-W Ahn, «Precipitated Calcium Carbonate Synthesis by Simultaneous Injection to Produce Nano Whisker Aragonite,» *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 53 (2), pp. 222-226, 2016.
- [42] H. Troncin, «Analyses de dépôts de tartre,» Rapport interne EPI/ET/1305, 2010.
- [43] G. Lépine, «Caractérisation des dépôts prélevés sur les CRF,» Rapport interne EDECME100747, 2010.
- [44] A. Graulout, «Caractérisation des matières en suspension des eaux des circuits de refroidissement d'une centrale nucléaire,» Rapport de stage de Master Biomolécules, Catalyse et Environnement, Géosciences de l'Université de Poitiers, 2013.

- [45] S.H. Lee, J.G. Knudsen, «Scaling characteristics of cooling tower water,» *ASHRAE Trans.*, vol. 85, p. 281–302, 1989.
- [46] A.P. Watkinson, Water quality effects on fouling from hard waters, in J. Taborek et al. *Heat Exchangers-Theory and Practice*, Washington: Hemisphere Publ. Co, 1983, p. 853–861.
- [47] D. Hasson, Progress in precipitation fouling : a review, T.R. Bott et al. *Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation*, New York: Begell House, 1999, p. 67–89.
- [48] N. Andritsos, A.J. Karabelas, «The Influence of particulates on CaCO₃ scale formation,» *J. Heat Transfer*, vol. 121, p. 225–227, 1999.
- [49] G.B. McGarvey, C.W. Turner, Synergism models for heat exchanger fouling mitigation, in T.R. Bott et al. (Eds.) *Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation*, New York: Begell House, 1999, p. 155–161.
- [50] R.L. Webb, W. Li, «Fouling in enhanced tubes using cooling tower water,» *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 43, p. 3567–3578, 2000.
- [51] G.H. Nancollas, M.M. Reddy, «The crystallization of calcium carbonate II. Calcite growth mechanism,» *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 37, p. 824–830, 1971.
- [52] M.M. Reddy, W.D. Gaillard, «The crystallization of calcium carbonate II. Calcite growth mechanism,» *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 80, p. 171–178, 1981.
- [53] W.A. House, J.A. Tutton, «An investigation of the heterogeneous nucleation of calcite,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 56, p. 699–710, 1982.
- [54] N. Andritsos, A.J. Karabelas, «Calcium carbonate scaling in a plate heat exchanger in the presence of particles,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 46, p. 4613–4627, 2003.
- [55] K. I. Parsiegla, J. L. Katz, «Calcite growth inhibition by copper (II)-II. Effect of solution composition,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 213, pp. 368-380, 2000.
- [56] S. Ghizellaouia, M. Euvrardb, J. Ledionc, A. Chibani, «Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes,» *Desalination*, vol. 206, p. 185–197, 2007.
- [57] D. Liu, F. Hui, J. Lédion, F. Li, «Effectiveness of copper and zinc ions in preventing scaling of drinking water,» *Environmental Technology*, vol. 32, pp. 609-616, 2011.
- [58] J.-M. Brignon, A. Gouzy, «Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Zinc et principaux composés,» INERIS, 2015.
- [59] J.-M. Brignon, A. Gouzy, «Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : cuivre, composés et alliages,» INERIS, 2015.
- [60] T. Chen, A. Neville, M. Yuan, «Influence of Mg²⁺ on CaCO₃ formation—bulk precipitation and surface deposition,» *Chemical Engineering Science*, vol. 61, p. 5318 – 5327, 2006.

- [61] T. Chen, A. Neville, M. Yuan, «Assessing the effect of Mg²⁺ on CaCO₃ scale formation—bulk precipitation and surface deposition,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 275, p. e1341–e1347, 2005.
- [62] M. Deleuze, S.L. Brantley, «Inhibition of calcite crystal growth by Mg²⁺ at 100°C and 100 bars: Influence of growth regime,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 61(7), pp. 1475-1485, 1997.
- [63] S.H. Lin, S.C. Dexter, «Effects of temperature and magnesium ions on calcareous deposition,» *Corrosion*, vol. 44(9), pp. 615-622, 1988.
- [64] I. Lebron, D. L. Suarez, «Calcite nucleation and precipitation kinetics as affected by dissolved organic matter at 25°C and pH > 7.5,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60 (15), pp. 2765-2776, 1996.
- [65] A. R. Hoch, M. M. Reddy, G. R. Aiken, «Calcite crystal growth inhibition by humic substances with emphasis on hydrophobic acids from the Florida Everglades,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64 (1), p. 61–72, 2000.
- [66] Y-P. Lin, P.C. Singer, G. R. Aiken, «Inhibition of Calcite Precipitation by Natural Organic Material: Kinetics, Mechanism, and Thermodynamics,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, pp. 6420-6428, 2005.
- [67] M.M. Reddy, «Calcite growth-rate inhibition by fulvic acid and magnesium ion—Possible influence on biogenic calcite formation,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 352, p. 151–154, 2012.
- [68] P. Zuddas, K. Pachana, D. Faivre, «The influence of dissolved humic acids on the kinetics of calcite precipitation from seawater solutions,» *Chem. Geol.*, vol. 201, pp. 91-101, 2003.
- [69] S. Lee, J.S. Choi, CH Lee, «Behaviours of dissolved organic matter in membrane desalination,» *Desalination*, vol. 238, p. 109 –166, 2009.
- [70] D. Vogel, A. Simon, A. Alturki, B. Bilitewski, W. E Price, L. Nghiem, «Effects of fouling and scaling on the retention of trace organic contaminants by a nanofiltration membrane: The role of cake-enhanced concentration polarisation,» *Separation and Purification Technology*, vol. 73, p. 256–263, 2010.
- [71] Z. Amjad, J. Pugh, M. M. Reddy, «Kinetic Inhibition of Calcium Carbonate Crystal Growth in the Presence of Natural and Synthetic Organic Inhibitors,» *Water Soluble Polymers : Solution Properties and Application*, New York, Plenum Press, 1998.
- [72] A. Martin-Dominguez, «Contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage : influence de la matière humique dans l'inhibition de la croissance cristalline du carbonate de calcium,» Thèse INSA Toulouse, Toulouse, 1994.
- [73] M.M. Reddy, «Crystallization of calcium carbonate in the presence of trace concentrations of phosphorus containing anions: Inhibition by phosphate and glycerophosphate ions at pH 8.8 and 25°C,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 41(2), p. 287–295, 1977.

- [74] W.A. House, «Inhibition of calcite crystal growth by inorganic phosphate,» *ournal of Colloid Interface Science*, vol. 119(2), p. 505–511, 1987.
- [75] M. Ishikawa, M. Ichikuni, «Coprecipitation of phosphate with calcite,» *Geochemical Journal*, vol. 15, pp. 283-288, 1981.
- [76] E.K. Giannimaras, P. Koutsoukos, «The crystallization of calcite in the presence of orthophosphate,» *Colloid Interface Science*, vol. 116(2), p. 423–430, 1987.
- [77] E.A. Burton, L. M. Walter, «The role of pH in phosphate inhibition of calcite and aragonite precipitation in seawater,» *Geochemica Cosmochimica Acta*, vol. 54(3), p. 797–808, 1990.
- [78] Y-P Lin, P. C. Singer, «Inhibition of calcite precipitation by orthophosphate : Speciation and thermodynamic considerations,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, p. 2530–2539, 2006.
- [79] L. S. McNeill, M. Edwards , «Phosphate inhibitor use at US utilities,» *Journal of American Water Works Association*, vol. 94, pp. 57-63, 2002.
- [80] R.J. Casale, «Improving chemical handling procedures can help reduce associate treatment problems,» *Journal of American Water Works Association*, vol. 93, pp. 95-106, 2001.
- [81] Q. Yang, J. Ding, Z. Shen, «Investigation on fouling behaviors of low-energy surface and fouling fractal characteristics,» *Chemical Engineering Science*, vol. 55(4), p. 797–805, 2000.
- [82] C. Hort, «Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage : influence des solides en contact avec les liquides sur la cinétique de précipitation,» *Thèse EDF – INSA Toulouse*, 1994.
- [83] M.M. Reddy, G.M. Nancollas, «The crystallisation og calcium carbonate I. isotopic exchange and kinetic,» *J. colloid Interface Sci*, vol. 36(2), pp. 166-172, 1971.
- [84] Y.J. Sheng, «Effects of geometrical characteristics of surface roughness on droplet wetting,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 127, 2007.
- [85] R.N. Wenzel, «Resistance of solid surfaces to wetting by water,» *Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 28, p. 988–994, 1936.
- [86] Q. Yang, Y. Liu, A. Gu, J. Ding, Z. Shen, «Investigation of induction period and morphology of CaCO₃ fouling on heated surface,» *Chemical Engineering Science*, vol. 57(6), p. 921–931, 2002.
- [87] Q. Yang, J. Ding, Z. Shen, «Investigation of Calcium Carbonate Scaling on ELP Surface,» *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 33(4), p. 591–596, 2000.
- [88] G. Kumar, K. N. Prabhu, «Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces,» *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 133, p. 61–89, 2007.
- [89] S. Veeramasuneni, J. Drelich, J.D. Miller, G. Yamauchi, «Hydrophobicity of ion-plated PTFE coatings,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 31(3), p. 265–270, 1997.

- [90] A. Fathi, M. Tlili, C. Gabrielli, M. Georges, M. Ben Amor, «Effect of a magnetic water treatment on homogeneous and heterogeneous precipitation of calcium carbonate,» *Water Research*, vol. 40, p. 1941–1950, 2006.
- [91] D.J. Gunn, «Effect of surface roughness on the nucleation and growth of calcium sulphate on metal surfaces,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 50(2), pp. 533-537, 1980.
- [92] S. Keysar, R.Semiat, D. Hasson, J. Yahalom, «Effect of Surface Roughness on the morphology of calcite crystallizing on mild steel,» *Journal of Colloid and Interface science*, vol. 162(2), p. 311–319, 1994.
- [93] A. Herz, M.R. Malayeri, H. Müller-Steinhagen, «Fouling of roughened stainless steel surfaces during convective heat transfer to aqueous solutions,» *Energy Conversion and Management*, vol. 49(11), p. 3381–3386, 2008.
- [94] B. Bansal, X.D. Chen, H. Müller-Steinhagen, «Analysis of ‘classical’ deposition rate law for crystallization fouling,» *Chem. Eng. Process.*, vol. 47(8), p. 1201–1210, 2008.
- [95] T.R. Bott, «Aspects of fouling,» *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 14(4), p. 356–360, 1997.
- [96] W. Augustin, M. Bohnet, «Influence of the ratio of free hydrogen ions on crystallization fouling,» *Chem. Eng. Process.*, vol. 34(2), p. 79–85, 1995.
- [97] A. Helalizadeh, H. Müller-Steinhagen, M. Jamialahmadi, «Mixed salt crystallization fouling,» *Chem. Eng. Process*, vol. 39, p. 29–43, 2000.
- [98] F. Fahiminia, A.P. Watkinson, N. Epstein, «Early events in the precipitation fouling of calcium sulphate dehydrate under sensible heating conditions,» *Canad. J. Chem. Eng.*, vol. 85, p. 679–691, 2007.
- [99] S.H. Najibi, H. Müller-Steinhagen, M. Jamialahmadi, «Calcium carbonate scale formation during subcooled flow boiling,» *J. Heat Transfer*, vol. 110, p. 767–775, 1997.
- [100] G. Scacchi, M. Bouchy, J-F. Foucaut, O. Zahraa, R. Fournet, *Cinétique et catalyse, Technique et Documentation Lavoisier*, 1996.
- [101] O. Sohnel, J.W. Mullin, «Precipitation of calcium carbonate,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 60 (2), p. 239, 1982.
- [102] J.W. Mullin, *Crystallization, First Edition éd., Butterworth-Heinemann*, 1961.
- [103] T. Neveux, «Premier modèle de l'efficacité anti-tartre des polymères polyacrylates dans CooliSS,» *Rapport d'études internes (H-P77-2015-05002-FR)*, 2015.
- [104] O. Söhnel, J. W. Wullin, «Interpretation of crystallization induction periods,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 123(1), pp. 43-50, 1988.
- [105] R. Segev, D. Hasson, R. Semiat, «Rigorous Modeling of the Kinetics of Calcium Carbonate Deposit Formation,» *Reactors, Kinetics and Catalysis*, vol. 58 (4), pp. 1222-1229, 2012.

- [106] J. W. Morse, «The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation,» chez *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, vol. Mineralogy 11, R. J. Reeder, Éd., Mineralogical Society of America, 1983, p. 227–264.
- [107] M. G. Lioliou, A. C. Paraskeva, P. G. Koutsoukos, A. C. Payatakes, «Heterogeneous nucleation and growth of calcium carbonate on calcite and quartz,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 308, p. 421–428, 2007.
- [108] A. Drak, K. Glucina, M. Busch, D. Hasson, J.M. Laine, R. Semiat, «Laboratory technique for predicting scaling propensity of RO feed waters,» *Desalination*, vol. 132, p. 233–242, 2000.
- [109] R. Eriksson, J. Merta, J.B. Rosenholm, «The calcite/water interface: I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular weight polyelectrolyte,» *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 313, p. 184–193, 2007.
- [110] P. Shakkthivel, T. Vasudevan, «Acrylic acid–diphenylamine sulphonic acid copolymer threshold inhibitor for sulphate and carbonate scales in cooling water systems,» *Desalination*, vol. 197, p. 179–189, 2006.
- [111] K.G. Cooper, L.G. Hanlon, G.M. Smart, R.E. Talbot, «The threshold scale inhibition phenomenon,» *Desalination*, vol. 31, p. 257, 1979.
- [112] A.J. Freedman, «Cooling Water Technology in the Eighties,» chez *Corrosion, NACE conference*, 1983.
- [113] S. Rapenne, «Développement d'un modèle empirique du comportement et de l'action d'un anti-tartre organique,» Rapport d'études internes (H-P77-2011-02655-FR), 2012.
- [114] R.V Davis, P.W. Carter, M.A. Kamrath, D.A. Johnson, P.E. Reed, «The Use of Modern Methods in the Development of Calcium Carbonate Inhibitors for Cooling Water Systems,» chez *Mineral Scale Formation and Inhibition*, 1995.
- [115] W.J. Benton, I.R. Collins, I.M. Grimsey, G.M. Parkinson, S.A. Rodger, «Nucleation, growth and inhibition of barium sulfate-controlled modification with organic and inorganic additives,» *Faraday Discussion*, vol. 95, pp. 281-297, 1993.
- [116] Van Der Leeden, M.C. and G.M. van Rosmalen, «Adsorption Behavior of Polyelectrolytes on Barium Sulfate Crystals,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 171(1), pp. 142-149, 1995.
- [117] M. Schwamborn, «Chemical Synthesis of Polyaspartates : a biodegradable alternative to currently used polycarboxylate homo- and copolymers,» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 59, pp. 39-45, 1998.
- [118] Z. Amjad, P.G. Koutsoukos, «Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications,» *Desalination*, vol. 335, p. 55–63, 2014.
- [119] S. He, A.T. Kan, M.B. Tomson, «Inhibition of mineral scale precipitation by polymers,» chez *Water Soluble polymers. Solutions Properties and Applications*, Z. Amjad, Éd., 1998, pp. 163-171.

- [120] H. Li, «Mineral precipitation and deposition in cooling systems using impaired waters : mechanisms, kinetics, and inhibition,» Ph.D. thesis, University of Pittsburgh, Pittsburgh, 2010.
- [121] M. Gloede, T. Melin, «Physical aspects of membrane scaling,» *Desalination*, vol. 224, p. 71–75, 2008.
- [122] M.M. Reddy, G.H. Nancollas, «Calcite crystal growth inhibition by phosphonates,» *Desalination*, vol. 12, p. 61–73, 1973.
- [123] K.J. Westin, A.C. Ramuson, «Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid,» *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 282, p. 359–369, 2005.
- [124] J.A. Camargo, A. Alonso, «Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems : a global assessment,» *Environ. Int.*, vol. 32, p. 831–849, 2006.
- [125] C. Wang, D. Zhu, X. Wang, «Low-phosphorus maleic acid and sodium-p-styrene sulfonate copolymer as calcium carbonate scale inhibitor,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, p. 2149–2155, 2010.
- [126] I. Nishida, Y. Okaue, T. Yokoyama, «The inhibition abilities of multifunctional polyelectrolytes for silica scale formation in cooling water systems: role of the nonionic functional group,» *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, p. 110–116, 2011.
- [127] L. Ling, Y. Zhou, J. Huang, Q. Yao, G. Liu, P. Zhang, Wei Sun, W. Wu, «Carboxylate terminated double-hydrophilic block copolymer as an effective and environmental inhibitor in cooling water systems,» *Desalination*, vol. 304, p. 33–40, 2012.
- [128] Z. Shen, J. Li, K. Xu, L. Ding, H. Ren, «The effect of synthesized hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA) on the crystal of calcium carbonate,» *Desalination*, vol. 284, p. 238–244, 2012.
- [129] J. Yu, M. Lei, B. Cheng, X. Zhao,, «Effects of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particles,» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 177(3), pp. 681-689, 2004.
- [130] S. Moulay, M. Boukherissa, F. Abdoune, F.Z. Benabdelmoumene, «Low molecular weight poly(acrylic acid) as a salt scaling inhibitor in oilfield operations,» *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 2 (3), p. 212–219, 2005.
- [131] A. Jada, R. Ait Akbour, C. Jacquemet, J.M. Suau, O. Guerret, «Effect of sodium polyacrylate molecular weight on the crystallogenesis of calcium carbonate,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 306, p. 373–382, 2007.
- [132] A.A. Al-Hamzah, C.P. East, W.O.S. Doherty, C.M. Fellows, «Inhibition of homogenous formation of calcium carbonate by poly(acrylic acid). The effect of molar mass and end-group functionality,» *Desalination*, vol. 338, p. 93–105, 2014.
- [133] M.R. Rabaioli, T.P. Lockhart, «Solubility and phase behavior of polyacrylate scale inhibitors,» *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 15, pp. 115-126, 1996.

- [134] D. Hasson, R. Semiat, D. Bramson, M. Busch, B. Limoni-Relis, «Suppression of CaCO₃ scale deposition by anti-scalants,» *Desalination*, vol. 118, pp. 285-296, 1998.
- [135] A.N. Hess, Y.-P. Chin, «Physical and chemical characteristics of poly(maleic acid), a synthetic organic colloid analog,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 107, pp. 141-154, 1996.
- [136] B.R. Zhang, F.T. Li, «Study of the versatile scale inhibition of polyaspartate,» *Industrial Water Treatment*, vol. 24(2), pp. 46-48, 2004.
- [137] C. Estievenart, N. Kohler, F. Ropital and C. Fiaud, Mechanisms of Scale and Corrosion Inhibition by Polyaspartate, vol. Paper no 04536, NACE International, 2004.
- [138] R J Ross, K C. Low , «Polyaspartic scale inhibitors biodegradable alternatives to polyacrylates,» *Mater Perform*, vol. 36(4), pp. 53-57, 1997.
- [139] Z. Quan, Y.C. Cheen, X.R. Wang, C. Shi, Y.J. Liu, C.F. Ma , «Experimental study on scale inhibition performance of a green scale inhibitor polyaspartic acid,» *Science in China Series B: Chemistry*, vol. 51(7), pp. 695-699, 2008.
- [140] D. Liu, W. Dong, F. Li, F. Hui, J. Lédion, «Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods,» *Desalination*, vol. 304, p. 1–10, 2012.
- [141] H-Y. Li, W. Ma, L. Wang, R. Liu, L-S Wei, Q. Wang, «Inhibition of calcium and magnesium-containing scale by a new antiscalant polymer in laboratory tests and a field trial,» *Desalination*, vol. 196 (1), pp. 237-247, 2006.
- [142] J. Chen, L. Xu, J. Hana, M. Sub, Q. Wu, «Synthesis of modified polyaspartic acid and evaluation of its scale inhibition and dispersion capacity,» *Desalination*, vol. 358, p. 42–48, 2015.
- [143] D.L. Verraest, J.A. Peters, H. van Bekkum, G.M. van Rosmalen, «Carboxymethyl Inulin : A New Inhibitor for Calcium Carbonate Precipitation,» *J. Am. Oil Chem. Society*, vol. 73(1), p. 55–62, 1996.
- [144] S. Kirboga, M. Öner, «The inhibitory effects of carboxymethyl inulin on the seeded growth of calcium carbonate,» *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 91, p. 18– 25, 2012.
- [145] F.R. Johannsen, «Toxicological profile of carboxymethyl inulin,» *Food and Chemical Toxicology*, vol. 41, p. 49–59, 2003.
- [146] K.D. Demadis, A. Stathoulopoulou, «Multifunctional, Environmentally Friendly Additives for Control of Inorganic Foulants in Industrial Water and Process Applications,» *Materials sciences*, pp. 40-44, 2006.
- [147] K.D. Demadis, E. Neofotistou, E. Mavredaki, M. Tsiknakis, E-M. Sarigiannidou, S.D. Katarachia, «Inorganic foulants in membrane systems : chemical control strategies and the contribution of "green chemistry",» *Desalination*, vol. 179, pp. 281-295, 2005.

- [148] D.B. Rodney, W.H. Stephen, Ether hydroxypolycarboxylate detergency builders, USA patent, US4654159, 1987.
- [149] B. Michael, F.M.D. John, Methods of controlling scale formation in aqueous systems, USA patent, US5062962, 1991.
- [150] Y. Sun, W. Xiang, Y. Wang, «Study on polyepoxysuccinic acid reverse osmosis scale inhibitor,» *Journal of Environmental Sciences Supplement*, vol. 21, p. S73–S75, 2009.
- [151] X. Zhou, Y. Sun, Y. Wang, «Inhibition and dispersion of polyepoxysuccinate as a scale inhibitor,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 23 (Supplement), p. S159–S161, 2011.
- [152] J. Lédion, P. Leroy, J-P. Labbé, «Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré,» *T.S.M-L'eau*, vol. 80, pp. 323-328, 1985.
- [153] H. Feitler, «Scale meter: a new method for determining the critical pH of scaling,» *Journal of Materials Protection and Performance*, vol. 11, p. 31–35, 1972.
- [154] A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, E. Khamis, and D. E. Abd-El-Khalek, «Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO₃ calcareous deposits,» *Desalination*, vol. 230, p. 314–328, 2008.
- [155] R. Menzri, S. Ghizellaoui, and M. Tlili, «Calcium carbonate inhibition by green inhibitors : Thiamine and Pyridoxine,» *Desalination*, vol. 404, p. 147–154, 2017.
- [156] G. Gauthier, «Caractérisation d'eaux de rivières par la méthode de Précipitation Contrôlée Rapide : vers un nouveau mode de pilotage du risque entartrage,» Rapport de fin d'étude, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 2010.
- [157] K. Zeppenfeld, «Prevention of CaCO₃ scale formation by trace amounts of copper (II) in comparison to zinc (II),» *Desalination*, vol. 252, p. 60–65, 2010.
- [158] R. D. Vidic, W. Liu, H. Li, C. He, «Water treatment chemicals : types, solution chemistry and applications,» chez *Mineral Scales and deposits : Scientific and Technology Approaches*, Zahid Amjad, 2015, p. 176.
- [159] Y. Zhang, H. Shaw, R. Farquhar and R. Dawe, «The kinetics of carbonate scaling-application for the prediction of downhole carbonate scaling,» *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 29(2), p. 85, 2001.
- [160] R. Beck, M. Seiersten, J.-P. Andreassen, «The constant composition method for crystallization of calcium carbonate at constant supersaturation,» *J. Cryst. Growth*, vol. 380, p. 187–196, 2013.
- [161] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 72nd ed., CRC Press Inc., 1991-1992.
- [162] D.L. Parkhurst, User's guide to PHREEQC : a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculations, Lakewood, Colorado, 1995.

- [163] J.D.R. Talbot, W.A. House, A.D. Pethybridge, «Prediction of the temperature dependence of electrical conductance for river waters,» *Water Research (Oxford)*, vol. 24(10), pp. 1295-1304, 1990.
- [164] K. I. Parsiegla, Joseph L. Katz, «Calcite growth inhibition by copper (II) I. Effect of supersaturation,» *J. Cryst. Growth*, vol. 200, p. 213–226, 1999.
- [165] Y.-P. Lin, P.C. Singer, «Effects of seed material and solution composition on calcite precipitation,» *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 69 (118), p. 4495–4504, 2005.
- [166] R.D. Van der Weijden, A.E. van der Heijden, G.J. Witkamp, G.M. van Rosmalen, «The influence of total calcium and total carbonate on the growth rate of calcite,» *J. Cryst. Growth*, vol. 171, p. 190–196, 1997.
- [167] J. Plank, C. Schroefl, M. Gruber, M. Lesti, R. Sieber, «Effectiveness of polycarboxylate superplasticizers in ultra-high strength concrete : the importance of PCE compatibility with silica fume,» *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 7 (11), p. 5–12, 2009 .
- [168] P.G. Klepetsanis, A. Kladi, T. Ostvold, C.G. Kontoyiannis, P.G. Koutsoukos, Z. Amjad, M.M. Reddy, «The inhibition of calcium carbonate formation in aqueous supersaturated solutions, spontaneous precipitation and seeded crystal growth,» *Adv. Cryst. Growth Inhibition Technol.*, p. 123–128, 2000.
- [169] J.D. Rodriguez Blanco, S. Shaw, L.G. Benning, «The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite,» *Nanoscale*, vol. 3, p. 265, 2011.
- [170] W. Hui, G. Chao, F. Jiangang, H. Zhangxing, L. Wei, «Adsorption behaviour of weak hydrophilic substances on low-energy surface in aqueous medium,» *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 7959-7967, 2011.
- [171] Q. Li, Y-Shin Jun, «The apparent activation energy and preexponential kinetic factor for heterogeneous calcium carbonate nucleation on quartz,» *Communications Chemistry*, vol. 1 (56), 2018.
- [172] J. Drelich, J. D. Miller, «A critical review of wetting and adhesion phenomena in preparation of polymer-mineral composites,» *Mineral and Metallurgical Processing*, vol. 12, pp. 197-204, 1997.
- [173] C. Jimenez-Lopez, E. Caballero, F.J. Huertas, C.S. Romanek, «Chemical, mineralogical and isotope behavior, and phase transformation during the precipitation of calcium carbonate minerals from intermediate ionic solution at 25°C,» *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 65 (19), p. 3219–3231, 2001.
- [174] R. Shiraki, S.L. Brantley , «Kinetics of near-equilibrium calcite precipitation at 100°C : An evaluation of elementary-reaction based and affinity-based rate laws,» *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 58, p. 1457–1471, 1995.
- [175] C. Romanek, E. Grossman, J. Morse , «Carbon isotope fractionation in synthetic calcite, effects of temperature and precipitation rate,» *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 56, p. 419–430, 1992.

- [176] K. I. Popov, N. E. Kovaleva, G. Ya. Rudakova, S. P. Kombarova, and V. E. Larchenko, *Thermal Engineering*, vol. 63, p. 122–129, 2016.
- [177] K. Popov, G. Rudakova, V. Larchenko, M. Tusheva, S. Kamagurov, J. Dikareva, and N. Kovaleva, «A Comparative Performance Evaluation of Some Novel "Green" and Traditional Antiscalants in Calcium Sulfate Scaling,» *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2016, pp. 1-10, 2016.
- [178] B. Nowack, *Water Res.*, vol. 37, p. 2533–2546, 2003.
- [179] Y. M. Al-Roomi and K. F. Hussain, «Application and evaluation of novel acrylic based CaSO₄ inhibitors for pipes,» *Desalination*, vol. 355, p. 33–44, 2015.
- [180] H. Shemer and D. Hasson, «Characterization of the inhibitory effectiveness of environmentally friendly anti-scalants,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 55, p. 3478–3484, 2015.
- [181] S. A. Ali, I. W. Kazi, and F. Rahman, «Synthesis and evaluation of phosphate-free antiscalants to control CaSO₄·2H₂O scale formation in reverse osmosis desalination plants,» *Desalination*, vol. 357, p. 36–44, 2015.
- [182] H. Wang, G. Liu, J. Huang et al., «Performance of an environmentally friendly anti-scalant in CaSO₄ scale inhibition,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 53, p. 8–14, 2015.
- [183] M. Chaussemier, E. Pourmohtasham, D. Gelus, N. Pécou, H. Perrot, J. Lédion, H. Cheap-Charpentier, O. Horner, «State of art of natural inhibitors of calcium. A review article,» *Desalination*, vol. 356, p. 47–55, 2015.
- [184] M. Feiner, S. Beggel, N. Jaeger, and J. Geist, «Increased RO concentrate toxicity following application of antiscalants-acute toxicity tests with the amphipods *Gammarus pulex* and *Gammarus roeseli*,» *Environmental Pollution*, vol. 197, p. 309–312, 2015.
- [185] S. M. Thombre, B. D. Sarwade, «Synthesis and Biodegradability of Polyaspartic Acid: A Critical Review,» *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 42, p. 299–1315, 2005.
- [186] Kelly Harris, «Biodegradation and Testing of Scale Inhibitors,» *Chemical Engineering*, pp. 49-53, 2011.
- [187] Y. Cheng, Q. Li, N. Xing, L. Zhang, Y. Sun, «Study on the Performance of Polyaspartic Acid Water Treatment Agent,» *American Journal of Chemistry and Application*, vol. 4(6), pp. 46-49, 2017.
- [188] Wu Lei, Wenyan Shi, and Gang Chen, «The Scale Inhibition Performance and Mechanism of Polyepoxysuccinic Acid for Calcium Phosphate,» *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, vol. 6, pp. 184-189, 2015.
- [189] Xia Li, Huaizhi Wu and Xiansen Li, «Effect of Synthesis Process Parameters of PESA on its Scale-inhibiting Performance,» *Advanced Materials Research*, Vols. %1 sur %2550-553, pp. 643-647, 2012.

- [190] SUN Yonghong, XIANG Wenhua, WANG Ying, «Study on polyepoxysuccinic acid reverse osmosis scale inhibitor,» *Journal of Environmental Sciences*, p. 573–575, 2009.
- [191] M. Euvrard, A. Martinod, A. Neville, «Effects of carboxylic polyelectrolytes on the growth of calcium carbonate,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 317 (1), p. 70–78, 2011.
- [192] Feth-Allah Setta, Anne Neville, «Efficiency assessment of inhibitors on CaCO₃ precipitation kinetics in the bulk and deposition on a stainless steel surface (316 L),» *Desalination*, vol. 281, p. 340–347, 2011.
- [193] X. Li, B. Gao, Q. Yue, D. Ma, Ho. Rong, P. Zhao, P. Teng, «Effect of six kinds of scale inhibitors on calcium carbonate precipitation in high salinity wastewater at high temperatures,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 29, pp. 124-130, 2015.
- [194] P.G. Klepetsanis, P. Koutsoukos, G.-C. Chitanu, A. Carпов, «The inhibition of calcium carbonate formation by copolymers containing maleic acid,» chez *Water Soluble Polymers*, Plenum Press, New York, Z. Amjad (Ed.),, 2002, p. 117–129.
- [195] M.M. Reddy, A.R. Hoch, «Calcite Crystal Growth Rate Inhibition by Polycarboxylic Acids,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 235, p. 365–370, 2001.
- [196] Y-P. Lin, P.C. Singer, «Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates,» *Water Research*, vol. 39, p. 4835–4843, 2005.
- [197] S. He, J.E. Oddo, M.B. Tomson, «The Inhibition of Gypsum and Barite Nucleation in NaCl Brines at Temperatures from 25-degrees-C to 90-degrees-C,» *App. Geochem.*, vol. 9, p. 561, 1994.
- [198] S. He, T.K. Amy, M.B. Tomson, «Inhibition of mineral scale precipitation by polymers,» chez *Water soluble polymers*, New York, Z. Amjad, Plenum Press, 1998, pp. 163-171.
- [199] M. G. Lioliou, C.A. Paraskeva, P.G. Koutsoukos, A.C. Payatakes, «calcium sulfate precipitation in presence of water-soluble polymers,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 303, pp. 164-170, 2006.
- [200] H. Pesonen, A. Sillanpää, R. Aksela, K. Laasonen, «Density functional complexation study of metal ions with poly(carboxylic acid) ligands. Part 2. Poly(acrylic acid-co-maleic acid), poly(methyl vinyl ether-co-maleic acid), and poly(epoxy succinic acid),» *Polymer*, vol. 46 (26), p. 12653–12661, 2005.
- [201] A.W. Xu, W. F. Dong, M. Antonietti, H. Cölfen, «Polymorph Switching of Calcium Carbonate Crystals by Polymer-Controlled Crystallization,» *Advanced Functional Materials*, vol. 18, pp. 1307-1313, 2008.
- [202] M. C. Van der Van der Leeden, «The role of polyelectrolytes in barium sulphate precipitation,» Thèse de doctorat TU Delft, 1991, pages 1-245.
- [203] G.A. Ilevbare, H. Liu, K.J. Edgar, L.S. Taylor, «Understanding Polymer Properties Important for Crystal Growth Inhibition—Impact of Chemically Diverse Polymers on Solution Crystal Growth of Ritonavir,» *Cryst. Growth Design*, vol. 12, pp. 3133-3143, 2012.

- [204] D. Liu, «Research on performance evaluation and anti-scaling mechanism of green scale inhibitors by static and dynamic methods,» Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2011.
- [205] T.A. Hoang, H.M. Ang, A.L. Rohl, «Effects of temperature on the scaling of calcium sulphate in pipes,» *Powder Technology*, vol. 179, pp. 31-37, 2007.
- [206] J.W. Mullin, *Crystallization*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001.
- [207] M.K. Chaudhury, «Interfacial interaction between low-energy surfaces,» *Materials Science and Engineering*, vol. R16, pp. 97-159, 1996.
- [208] J. Drelich, J.D. Miller, «Critical review of wetting and adhesion phenomena in the preparation of polymer-mineral composites,» *Minerals and metallurgical processing*, vol. 12, pp. 197-204, 1997.
- [209] W.C. Cheong, P.H. Gaskell, A. Neville, «Substrate effect on surface adhesion/crystallisation of calcium carbonate,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 363, p. 7–21, 2013.
- [210] R. R. Cavano, «Inhibitor choice & dosage (for scale control in cooling towers),» Paper presented at the CORROSION (paper no. 05063), 2005.
- [211] S. He, A. T. Kan, M. B. Tomson, «Mathematical Inhibitor Model for barium sulfate scale control,» *Langmuir*, vol. 12, pp. 1901-1905, 1996.
- [212] S. He, A.T. Kan, M.B. Tomson, «Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90°C,» *Applied Geochemistry*, vol. 14, pp. 17-25, 1999.
- [213] R. J. Fergusson, B. R. Fergusson, R. F. Stancavage, «Modeling scale formation and optimizing scale inhibitor dosages in Membrane Systems,» chez *Paper presented at the AWWA Membrane Technology Conference*, 2011.
- [214] C. Rousseau, «Etude du logiciel WaterCycle,» Rapport interne EDF, H-P77-2013-02074-FR, 2014.
- [215] D. Vanderpool, «Calculating minimum threshold inhibitor dosage,» *The Analyst, the voice of the water treatment industry*, vol. XII (3), 2006.
- [216] D. Lisitsin, D. Hasson, R. Semiat, «Modeling the effect of anti-scalant on CaCO₃ precipitation in continuous flow,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 1, pp. 17-24, 2009.
- [217] N. Kubota, J. W. Mullin, «A kinetic model for crystal growth from aqueous solution in the presence of impurity,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 152 (3), pp. 203-208, 1995.
- [218] Q.S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.P. Jiang, N. Li, «Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers,» *Chemical Engineering Journal*, Vols. %1 sur %2157(2-3), pp. 348-356, 2010.
- [219] R. Dimova, R. Lipowsky, Y. Mastai, M. Antonietti, «Binding of Polymers to Calcite Crystals in Water: Characterization by Isothermal Titration Calorimetry,» *Langmuir*, vol. 19, pp. 6097-6103, 2003.

- [220] E. Dalas, A. Chalias, D. Gatos, K. Barlos, «The inhibition of calcium carbonate crystal growth by the cysteine-rich Mdm2 peptide,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 300, p. 536–542, 2006.
- [221] S. Zhang, J.J. Sheng, Z. Qiu, «Water adsorption on kaolinite and illite after polyamine adsorption,» *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 142, p. 13–20, 2016.
- [222] C. Blachier, L. Michot, I. Bihannic, O. Barrès, A. Jacquet, M. Mosquet, «Adsorption of polyamine on clay minerals,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 336, p. 599–606, 2009.
- [223] O. Alos-Ramos, K. Shakourzadeh, C. Thomas, J.-M. Lacombe, D. Vermeeren, S. Soreau, «CooliSS (Cooling circuit Simulation Software): A computer program to simulate the water chemistry in recirculating cooling water circuits,» chez *Conference at the Nuclear Plant Chemistry (NPC) Conference*, Berlin, Germany, 2008.
- [224] A. Mabrouk, T. Neveux, S. Rapenne, O. Alos-Ramos, K. Shakourzadeh, «Modelling scale formation in wet cooling system and validation with pilot plant data,» chez *Conference at the 10th European Congress of Chemical Engineering*, Nice, France, 2015.
- [225] C. Marconnet, S. Rapenne, C. Rousseau, K. Shakourzadeh, E. Demay, O. Alos-Ramos, «CooliSS: a modeling tool for scaling prediction in condenser cooling circuits with cooling towers,» chez *Conference at the 2014 Cooling Technology Institute (CTI) Annual Conference*, Houston, Texas, 2014.
- [226] D.L. Parkhurst and C.A.J Appelo, «User's guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations,» 1999.
- [227] C. Bourillot, «TEFERI, Modèle numérique pour le calcul des performances d'un réfrigérant atmosphérique humide,» Rapport interne EDF - H-T30-1977-00965-FR, 1977.
- [228] A. Mabrouk, «Note de principe de l'outil CooliSS V5.4 (mise à jour pour intégration des modèles courants croisés),» EDF R&D, rapport interne H-P76-2015-06268-FR, France, 2015.
- [229] L.N. Plummer, T.M. Wigley, and D.L. Parkhurst, «The Kinetics of Calcite Dissolution in CO₂-Water System at 5 to 60°C,» *Am. J. of Sc.*, vol. 278, pp. 179-216, 1978.
- [230] C. A. J. Appelo, E. Verweij, H. Schifer, «hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/ exchangers/organic matter containing sand,» *Applied Geochemistry*, vol. 13, pp. 257-268, 1998.
- [231] J-H. Gan, C-H Xu, H-Z. Zhu, F. Mao, F. Yang, Q. Zhou, S-Q. Sun, «Analysis and discrimination of ten different sponges by multi-step infrared spectroscopy,» *Chinese Chemical Letters*, vol. 26, pp. 215-220, 2015.

ANNEXES

Liste des annexes

CHAPITRE 2

ANNEXE 2-1 : Distribution de tailles par granulométrie Laser en mode hydro des semences de calcite, de silice et d'illite

CHAPITRE 3

ANNEXE 3-1 : Protocole de dosage volumétrique des ions Ca^{2+} libres par l'éthylènediaminetétraacétique (EDTA)

ANNEXE 3-2 : Relation entre les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption Langmuir et les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium en absence et en présence d'additif polymérique

ANNEXE 3-3 : Mise au point et amélioration de la méthode de dosage d'additif polymérique par spectrophotométrie

ANNEXE 3-4 : Protocole de mesure d'adsorption des molécules d'additif sur les semences de calcite

CHAPITRE 5

ANNEXE 5-1 : Présentation du logiciel CooliSS

ANNEXE 5-2 : Préparation de la solution sursaturée d'alimentation des installations pilotes et le suivi de la consommation des réactifs

ANNEXE 5-3 : Préparation de la solution « mère » de suspension de MES et son injection dans les installations pilotes.

ANNEXE 5-4 : Calculs des vitesses de croissance de dépôt de carbonate de calcium sur les surfaces des coupons et dans les installations pilotes

ANNEXE 5-5 : Suivis des paramètres physico-chimiques et des relevés quotidiens des installations pilotes

ANNEXE 5-6 : Tableaux des résultats obtenus avec les installations pilotes et avec les coupons de matériaux

Phase 1 : Pré-entartrage des installations pilotes et des coupons de matériaux

- *Tableau 5-1* : Vitesses de croissance de dépôt de carbonate de calcium à l'échelle locale des coupons et à l'échelle des installations pilotes à la fin de la phase de pré-entartrage des surfaces

Phase 2 : Influence de la concentration en additif polymérique HA avec les concentrations en MES constantes

- **Tableau 5-2** : Vitesses de croissance et taux d'inhibition du dépôt de CaCO_3 à différentes concentrations en additif polymérique dans les installations pilotes en absence et en présence de MES
- **Tableau 5-3** : Bilan des flux de MES entrant, sortant, accumulé et quantité totale de CaCO_3 formée dans le pilotes-Effet de dispersion de MES par l'additif polymérique
- **Tableau 5-4** : Vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 à l'échelle locale de différents coupons

Phase 3 : Pré-entartrage des installations pilotes et des coupons de matériaux

- **Tableau 5-5** : Influence de la concentration en HA sur les vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 sur les surfaces propres de différents types de coupons

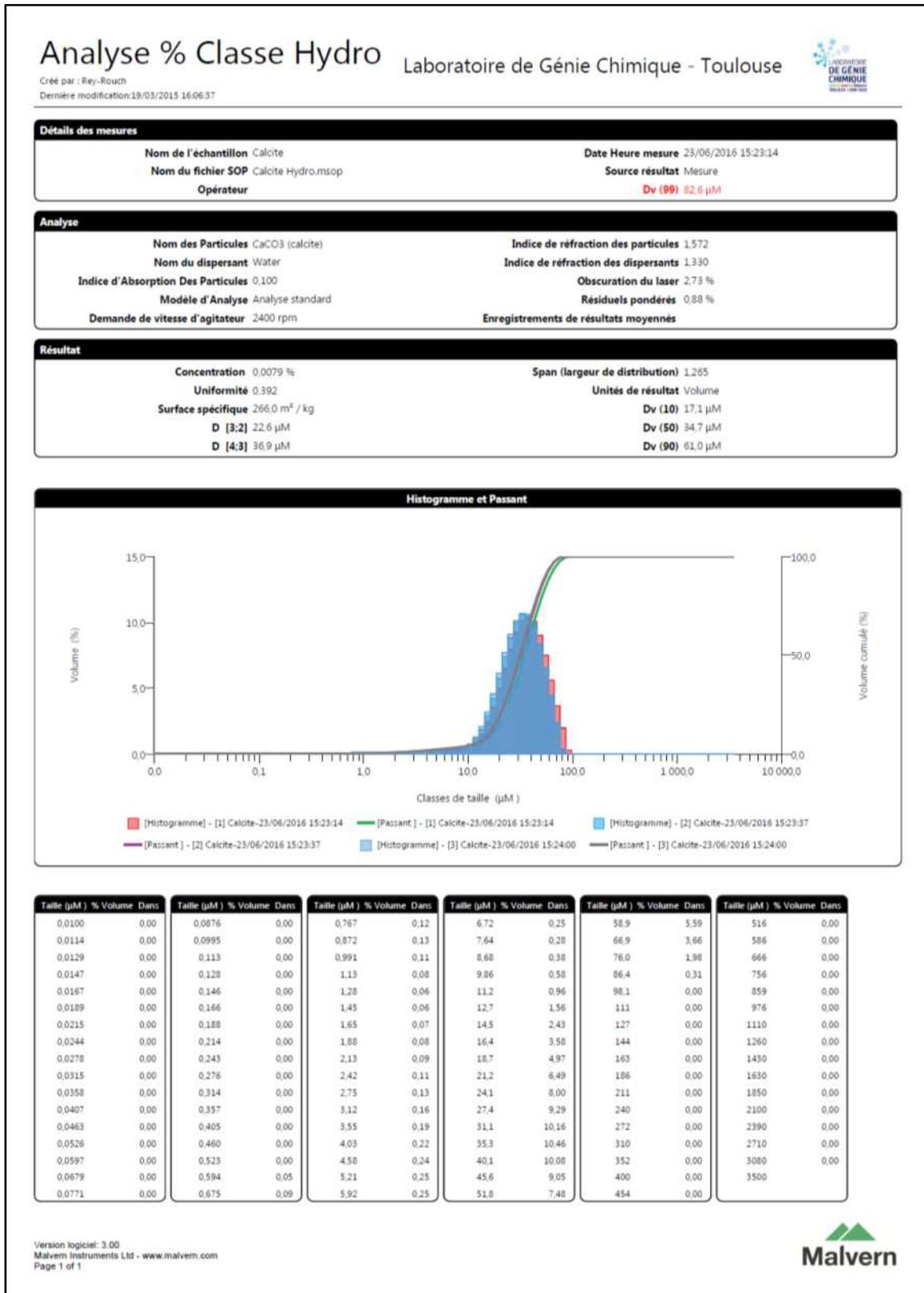
Phase 4 : Influence de la concentration en MES avec les concentrations en additif polymérique HA constantes

- **Tableau 5-6** : Vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 dans les installations pilotes et sur les différents coupons à la fin de la phase de pré-entartrage
- **Tableau 5-7** : Vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 et taux d'inhibition à l'échelle des installations pilotes
- **Tableau 5-8** : Vitesses de croissance du dépôt à l'échelle locale de différents coupons disposés dans les différents points des installations pilotes-MES constituées de 100 % de semences de calcite
- **Tableau 5-9** : Vitesses de croissance du dépôt et taux d'inhibition de croissance à l'échelle des installations pilotes- MES constituées du mélange de semences de calcite à 90,7 %, de silice à 6,7 % et d'illite à 3 %
- **Tableau 5-10** : Vitesses de croissance du dépôt de CaCO_3 et taux d'inhibition à l'échelle locale de différents coupons disposés dans les installations pilotes
- **Tableau 5-11** : Concentration en HA résiduelle dans les solutions circulantes dans les installations avant modification de la consigne de concentration en HA
- **Tableau 5-12** : Concentration en HA résiduelle dans les solutions circulantes dans les installations avant modification de la consigne de concentration en HA
- **Tableau 5-13** : Dosage des molécules d'additif polymérique dans les dépôts solides – Contrôles de la présence d'additif dans les dépôts par dosage spectrophotométrique UV-VIS après une attaque à l'acide HCl
- **Tableau 5-14** : Dosage des molécules d'additif polymérique dans les dépôts solides – Contrôles de la présence d'additif dans les dépôts par dosage spectrophotométrique UV-VIS après une attaque à l'acide HCl

ANNEXE 5-7 : Tableaux de comparaison des bilans calciques simulés par le logiciel CoolISS à différents facteurs d'efficacité de l'additif polymérique avec les bilans calciques suivis sur les installations pilotes

ANNEXE 2-1 : Distribution de tailles par granulométrie Laser en mode hydro des semences de calcite, de silice et d'illite

- Semences de calcite**



- Semences de silice

Analyse % passant Aero

Laboratoire de Génie Chimique - Toulouse



Créé par : M53000
Dernière modification:19/03/2015 16:05:31

Détails des mesures

Nom de l'échantillon Moyenne des "Silicate"
Nom du fichier SOP Silicate Hydro.msop
Opérateur

Date Heure mesure 23/06/2016 15:47:55
Source résultat Moyenne
Dv (99) 302 µM

Analyse

Nom des Particules Polystyrene Latex
Indice d'Absorption Des Particules 0,000
Modèle d'Analyse Analyse standard
Demande de pression d'air

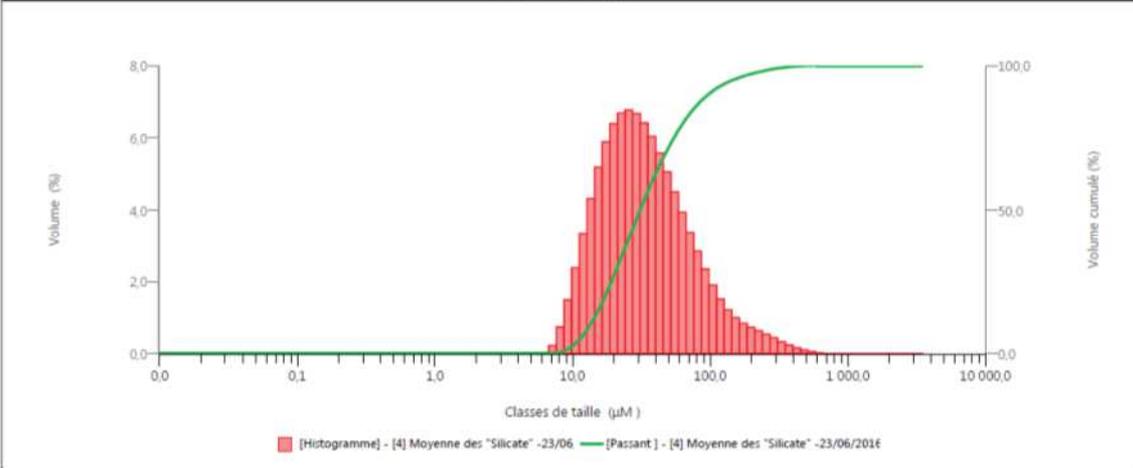
Indice de réfraction des particules 1,450
Obscuratation du laser 1,53 %
Résiduels pondérés 0,92 %
Enregistrements de résultats moyennés 1 2 3

Résultat

Concentration 0,0051 %
Passant en volume (10) µM 2,72 %
Surface spécifique 217,1 m² / kg
D [3:2] 26,3 µM
D [4:3] 48,4 µM

Span (largeur de distribution) 2,684
Unités de résultat Volume
Dv (10) 13,4 µM
Dv (50) 31,0 µM
Dv (90) 96,7 µM

Histogramme et Passant



Taille (µM)	% Volume	Passant												
0,0100	0,00	0,00	0,146	0,00	0,00	2,13	0,00	0,00	31,1	50,14	99,82	454	99,82	
0,0114	0,00	0,00	0,166	0,00	0,00	2,42	0,00	0,00	35,3	56,56	99,92	516	99,92	
0,0129	0,00	0,00	0,188	0,00	0,00	2,75	0,00	0,00	40,1	62,60	99,98	586	99,98	
0,0147	0,00	0,00	0,214	0,00	0,00	3,12	0,00	0,00	45,6	68,18	100,00	666	100,00	
0,0167	0,00	0,00	0,243	0,00	0,00	3,55	0,00	0,00	51,8	73,23	100,00	756	100,00	
0,0189	0,00	0,00	0,276	0,00	0,00	4,03	0,00	0,00	58,9	77,74	100,00	859	100,00	
0,0215	0,00	0,00	0,314	0,00	0,00	4,58	0,00	0,00	66,9	81,69	100,00	976	100,00	
0,0244	0,00	0,00	0,357	0,00	0,00	5,21	0,00	0,00	76,0	85,08	100,00	1110	100,00	
0,0278	0,00	0,00	0,405	0,00	0,00	5,92	0,00	0,00	86,4	87,93	100,00	1260	100,00	
0,0315	0,00	0,00	0,460	0,00	0,00	6,72	0,00	0,00	98,1	90,27	100,00	1430	100,00	
0,0358	0,00	0,00	0,523	0,00	0,00	7,64	0,23	0,00	111	92,17	100,00	1630	100,00	
0,0407	0,00	0,00	0,594	0,00	0,00	8,68	0,97	0,00	127	93,68	100,00	1850	100,00	
0,0463	0,00	0,00	0,675	0,00	0,00	9,86	2,45	0,00	144	94,90	100,00	2100	100,00	
0,0526	0,00	0,00	0,767	0,00	0,00	11,2	-4,84	0,00	163	95,89	100,00	2390	100,00	
0,0597	0,00	0,00	0,872	0,00	0,00	12,7	8,19	0,00	186	96,74	100,00	2710	100,00	
0,0679	0,00	0,00	0,991	0,00	0,00	14,5	12,52	0,00	211	97,47	100,00	3080	100,00	
0,0771	0,00	0,00	1,13	0,00	0,00	16,4	17,71	0,00	240	98,10	100,00	3500	100,00	
0,0876	0,00	0,00	1,28	0,00	0,00	18,7	23,60	0,00	272	98,65				
0,0995	0,00	0,00	1,45	0,00	0,00	21,2	30,00	0,00	310	99,08				
0,113	0,00	0,00	1,65	0,00	0,00	24,1	36,69	0,00	352	99,42				
0,128	0,00	0,00	1,88	0,00	0,00	27,4	43,46	0,00	400	99,66				

- Semences d'illite

Analyse % Classe Hydro

Laboratoire de Génie Chimique - Toulouse



Créé par : Rey-Rouch
Dernière modification:19/03/2015 16:06:37

Détails des mesures

Nom de l'échantillon Moyenne des "Illite 23 Juin"
Nom du fichier SOP Illite Hydro.msop
Opérateur

Date Heure mesure 23/06/2016 15:37:32
Source résultat Moyenne
Dv (99) 85,0 µM

Analyse

Nom des Particules Kaolinite (RI 1,533)
Nom du dispersant Water
Indice d'Absorption Des Particules 0,100
Modèle d'Analyse Analyse standard
Demande de vitesse d'agitateur 2400 rpm

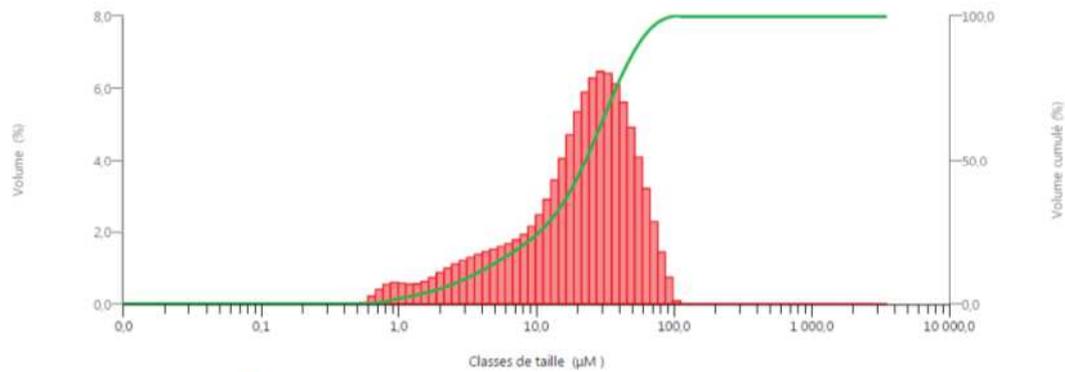
Indice de réfraction des particules 1,533
Indice de réfraction des dispersants 1,330
Obscurcissement du laser 2,61 %
Résiduels pondérés 0,81 %
Enregistrements de résultats moyennés 1, 2, 3, 4, 5

Résultat

Concentration 0,0029 %
Uniformité 0,684
Surface spécifique 711,5 m² / kg
D [3:2] 8,43 µM
D [4:3] 26,5 µM

Span (largeur de distribution) 2,246
Unités de résultat Volume
Dv (10) 3,47 µM
Dv (50) 22,9 µM
Dv (90) 54,8 µM

Histogramme et Passant



[Histogramme] - [6] Moyenne des "Illite 23 Juin" -2 [Passant] - [6] Moyenne des "Illite 23 Juin" -23/06/

Taille (µM)	% Volume	Dans															
0,0100	0,00		0,0876	0,00		0,767	0,54		6,72	1,77		58,9	3,19		516	0,00	
0,0114	0,00		0,0995	0,00		0,872	0,59		7,64	1,92		66,9	2,28		586	0,00	
0,0129	0,00		0,113	0,00		0,991	0,58		8,68	2,14		76,0	1,43		666	0,00	
0,0147	0,00		0,128	0,00		1,13	0,54		9,86	2,46		86,4	0,74		756	0,00	
0,0167	0,00		0,146	0,00		1,28	0,55		11,2	2,89		98,1	0,08		859	0,00	
0,0189	0,00		0,166	0,00		1,45	0,61		12,7	3,43		111	0,00		976	0,00	
0,0215	0,00		0,188	0,00		1,65	0,73		14,5	4,05		127	0,00		1110	0,00	
0,0244	0,00		0,214	0,00		1,88	0,86		16,4	4,71		144	0,00		1260	0,00	
0,0278	0,00		0,243	0,00		2,13	0,99		18,7	5,34		163	0,00		1430	0,00	
0,0315	0,00		0,276	0,00		2,42	1,11		21,2	5,89		186	0,00		1630	0,00	
0,0358	0,00		0,314	0,00		2,75	1,20		24,1	6,28		211	0,00		1850	0,00	
0,0407	0,00		0,357	0,00		3,12	1,29		27,4	6,46		240	0,00		2100	0,00	
0,0463	0,00		0,405	0,00		3,55	1,37		31,1	6,41		272	0,00		2390	0,00	
0,0526	0,00		0,460	0,00		4,03	1,44		35,3	6,12		310	0,00		2710	0,00	
0,0597	0,00		0,523	0,04		4,58	1,51		40,1	5,61		352	0,00		3080	0,00	
0,0679	0,00		0,594	0,21		5,21	1,59		45,6	4,91		400	0,00		3500	0,00	
0,0771	0,00		0,675	0,40		5,92	1,67		51,8	4,09		454	0,00				

ANNEXE 3-1 : Protocole de dosage volumétrique des ions Ca^{2+} libres par l'éthylènediaminetétraacétique (EDTA)

En raison de l'augmentation de pH dans la solution de travail en présence de l'additif PESA (acide polyépoxy succinique) et afin de confirmer la théorie de complexation par ce dernier des ions Ca^{2+} libres présents initialement dans la solution de travail, il est proposé de procéder au dosage volumétrique de ces ions libres par l'EDTA en présence d'un indicateur coloré Patton & Redder. Le changement de couleur indicateur au point d'équivalence est visible sur la figure ci-dessous.



Après ajout de l'indicateur coloré Patton & Reeder

Au point d'équivalence

1. Préparation des réactifs

1.1. Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH à 2 mol.L^{-1})

Peser 8 g de NaOH en pastille. Introduire les 8 g dans une fiole de 100 mL et compléter à l'eau déminéralisée. Mélanger jusqu'à dissolution complète.

1.2. Solution d'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique (EDTA à $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Peser 0,1488 g d'EDTA en poudre et l'introduire dans une fiole de 1 litre et compléter à l'eau déminéralisée.

1.3. Contrôle du titre de la solution d'EDTA préparée

Avant l'utilisation, la concentration de la solution d'EDTA fraîchement préparée est contrôlée à l'aide d'une solution à 5 mg.L^{-1} de calcium. Pour ce faire, dans une fiole de 100 mL, on introduit 0,5 mL de la solution d'étalon certifiée à 1000 mg/L et on complète à l'eau déminéralisée. Titrer 3 à 4 fois la solution d'étalon préparée à l'aide de la solution d'EDTA à concentration théorique de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1.4. Mode opératoire du dosage volumétrique de Ca^{2+} libre

- Introduire successivement dans un bécher en verre de 50 mL
- 1 mL d'échantillon à analyser
- 25 mL d'eau déminéralisée
- 1 mL de NaOH à 2 mol.L^{-1} afin d'avoir un pH du mélange > 12 pour précipiter les ions Mg^{2+} éventuellement présents dans l'échantillon
- Ajout $30 \mu\text{L}$ d'indicateur coloré Patton & Reeder
- Bien homogénéiser la préparation à l'aide d'un agitateur magnétique
- Titrer la préparation à l'EDTA à $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ sous agitation

2. Calculs de la concentration en Ca^{2+} libre au point d'équivalence

Au point d'équivalence, la concentration des ions Ca^{2+} libres ($C_{\text{Ca}^{2+}}$) est obtenue à partir de la relation suivante :

$$C_{\text{Ca}^{2+}} (\text{mol.L}^{-1}) = \frac{C_1 V_1}{V_0}$$

Où C_1 et V_1 représentent respectivement la concentration de la solution d'EDTA exprimée en mol.L^{-1} et le volume de la chute de burette de la solution d'EDTA pour atteindre le point d'équivalence exprimé en L, V_0 est le volume de la prise d'essai exprimé en L.

ANNEXE 3-2 : Relation entre les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption Langmuir et les vitesses de croissance des cristaux de carbonate de calcium en absence et en présence d'additif polymérique

Dans le modèle d'adsorption de Langmuir, il est supposé que l'adsorbat (additif) forme une monocouche moléculaire sur l'adsorbant (semences). Selon ce modèle, la vitesse d'adsorption, R_{ads} , s'écrit :

$$R_{ads} = k_{ads} C (Q_m - Q_e) \quad (1)$$

Où k_{ads} est la constante de vitesse d'adsorption, C est la concentration en additif en mol.L^{-1} , Q_m est la quantité maximale d'adsorption d'additif exprimée en mol.g^{-1} et Q_e représente la quantité d'additif adsorbée sur l'adsorbant exprimée en mol.g^{-1} .

La vitesse de désorption des molécules d'additif est proportionnelle à la quantité d'additif adsorbée (Q_e) et elle s'écrit :

$$R_{des} = k_{des} Q_e \quad (2)$$

Où k_{des} représente la constante de vitesse de désorption.

Lorsque l'équilibre est atteint, la vitesse d'adsorption R_{ads} est égale à la vitesse de désorption R_{des} :

$$R_{ads} = R_{des} \quad (3)$$

En combinant les différentes équations de (1) à (3), on obtient :

$$\frac{Q_m}{Q_e} = 1 + \frac{k_{des}}{k_{ads}} \frac{1}{C} \quad (4)$$

Où k_{ads}/k_{des} représente la constante d'affinité d'adsorption K_a exprimée en L.mol^{-1} . En remplaçant k_{ads}/k_{des} par $1/K_a$ dans l'équation (4), on obtient :

$$\frac{Q_m}{Q_e} = 1 + \frac{1}{K_a C} \quad (5)$$

L'inhibition de la croissance correspond à la fraction θ des sites de croissance des cristaux occupée par les molécules d'additif qui est définie par le rapport Q_e/Q_m . En remplaçant le rapport Q_m/Q_e par $1/\theta$ dans la relation (5), on obtient une nouvelle équation reliant la fraction des sites de croissance des cristaux occupée par les molécules d'additif à la constante d'affinité d'adsorption et la concentration en additif.

$$\theta = \frac{K_a C}{1 + K_a C} \quad (6)$$

La vitesse de croissance des cristaux de carbonate de calcium en présence de semences de calcite en absence d'additif est R_0 et bR_0 est la vitesse limite de croissance des cristaux en présence de semences

et d'additif. $(1-b)$ est une constante caractéristique de l'efficacité de l'additif comprise entre 0 et 1. La vitesse globale de croissance en présence d'additif R_a est donnée par l'équation (7) :

$$R_a = R_0 - \theta R_0 (1 - b) \quad (7)$$

En substituant θ définie par l'équation (6) dans l'équation (7), on obtient une expression :

$$\frac{R_0}{R_0 - R_a} = \frac{1}{1-b} + \frac{1}{(1-b)K_a C} \quad (8)$$

La relation (8) est la relation généralisée d'adsorption suivant le modèle de Langmuir. Elle est utilisée dans les différents travaux, notamment les travaux de S. Kirboga *et al.* [144] et ceux de M-G Lioliou *et al.* [199]. Lorsque $b = 0$ (efficacité de 1), une relation particulière est obtenue et elle est utilisée dans les travaux de P.G. Klepetsanis *et al.* [194]

ANNEXE 3-3 : Mise au point et amélioration de la méthode de dosage d'additif polymérique par spectrophotométrie

La réalisation des essais d'adsorption des molécules d'additif polymérique dans une solution de taux de sursaturation de 7,6 en présence de semences de calcite se déroule en deux principales étapes. La première étape consiste à la mise au point de la méthode de dosage de la concentration en additif par spectrophotométrie. Par cette méthode, la concentration résiduelle en additif polymérique (C_e) restant après l'équilibre en présence de la masse de semences de calcite lors des essais d'adsorption peut être dosée afin de permettre le calcul de la quantité du polymère adsorbé (Q_e) et de tracer l'isotherme d'adsorption.

1. Présentation de la méthode

La concentration en polyacrylate pendant les essais d'adsorption en laboratoire est suivie par le dosage spectrophotométrique UV-visible selon une méthode préconisée par le fournisseur du polymère où l'ajout de deux réactifs (le chlorure de benzethonium et le citrate de trisodium dihydrate) dans un échantillon d'eau contenant du polyacrylate permet d'engendrer la formation d'une solution turbide. L'absorbance est mesurée par un spectrophotomètre optique à double faisceau (Shimadzu 1800) en utilisant des cuves en quartz de 10 cm de trajet optique. Cela permet de réduire la limite de quantification offrant ainsi la possibilité de doser les faibles concentrations en polymère.

Le temps de réaction est fixé à 1 heure sous une agitation de 300 tr.min^{-1} car il a été constaté que la valeur de l'absorbance varie selon le temps de réaction et aussi selon la vitesse d'agitation. Des barreaux aimantés de mêmes tailles et de même forme sont utilisés. Par ailleurs, le temps de mesure par le spectrophotomètre est fixé à quelques secondes. Des cinétiques ont en effet également montrées que l'absorbance varie avec le temps de résidence de l'échantillon dans la cuve sur le portoir du spectrophotomètre, avec une légère croissance durant les premières minutes suivie d'une décroissance progressive.

Des droites d'étalonnages ont été réalisées dans une matrice de même force ionique contenant des ions calcium de concentration équivalente à celle présente dans la solution de travail. Cette précaution a été prise en raison d'une éventuelle interférence des réactifs de dosage par la présence des ions Ca^{2+} dans la solution de travail. Toutes les droites d'étalonnage sont préparées dans la matrice de même force ionique.

2. Préparation des réactifs

- **Réactif A** : solution de citrate de tri-sodium dihydraté à 400 g.L^{-1}

La solution de citrate de tri-sodium dihydraté est préparée à une concentration de 400 g.L^{-1} en dissolvant des cristaux dans l'eau déminéralisée sous ultrason afin de faciliter leur dissolution.

- **Réactif B** : solution de chlorure de benzéthonium à 24,04 g.L⁻¹

Le réactif de dosage est constitué d'une solution de chlorure de benzethonium à 24.04g.L⁻¹. La dissolution des cristaux de chlorure de bezethonium dans l'eau déminéralisée sous agitation engendre une formation importante de mousse qu'il convient de laisser reposer la solution pendant quelques heures avant d'ajuster la fiole jaugée à l'eau déminéralisée.

3. Préparation de la matrice destinée à la préparation de la droite d'étalonnage

Il a été remarqué que la présence des ions Ca²⁺ dans les échantillons conduit à une interférence avec les réactifs utilisés lors de la mesure de l'absorbance.

La gamme d'étalons de polymère est préparée dans une matrice de pH de 8.5 contenant une concentration en calcium (Ca²⁺) équivalente à la solution de travail utilisée pour les essais d'adsorption, avec un taux de sursaturation de 7.6. Il est à souligner que la matrice servant à la préparation des solutions d'étalon est exempte de carbonate (CO₃²⁻) pour éviter une précipitation de CaCO₃. La matrice destinée à la préparer de la droite d'étalonnage est préparée en mélangeant 375 mL de chlorure de sodium (NaCl) à 7,48 10⁻² mol.L⁻¹ avec 375 mL de chlorure de calcium (CaCl₂) à 8,85 10⁻³ mol.L⁻¹ et 375 mL d'eau déminéralisée. Le pH de cette matrice est préalablement ajusté à 8,5 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 1 mol.L⁻¹.

4. Recherche de la longueur d'onde de travail

La première étape consiste à rechercher la valeur de la longueur d'onde (λ_{\max}) pour laquelle on obtient une absorbance maximale (A_{\max}). Cette opération est nécessaire pour optimiser la sensibilité et de minimiser l'incertitude sur la mesure d'absorbance des échantillons.

Un balayage spectral est donc réalisé entre les longueurs d'onde 200 et 900 nm pour plusieurs concentrations en HA (**figure 1A**) préparées selon le protocole de préparation d'un échantillon de mesure d'absorbance. Un même balayage spectral est également réalisé sur le PASP à différentes concentrations entre les longueurs d'onde de 280 à 1100 nm (**figure 1B**). **La longueur d'onde correspondant à une absorption maximale est de 306 nm pour le HA et le PASP.**

Le PASP réagit avec les mêmes réactifs utilisés pour le HA en donnant la même longueur d'onde pour une absorption maximale. Le dosage de PASP par spectrophotométrie est donc réalisable.

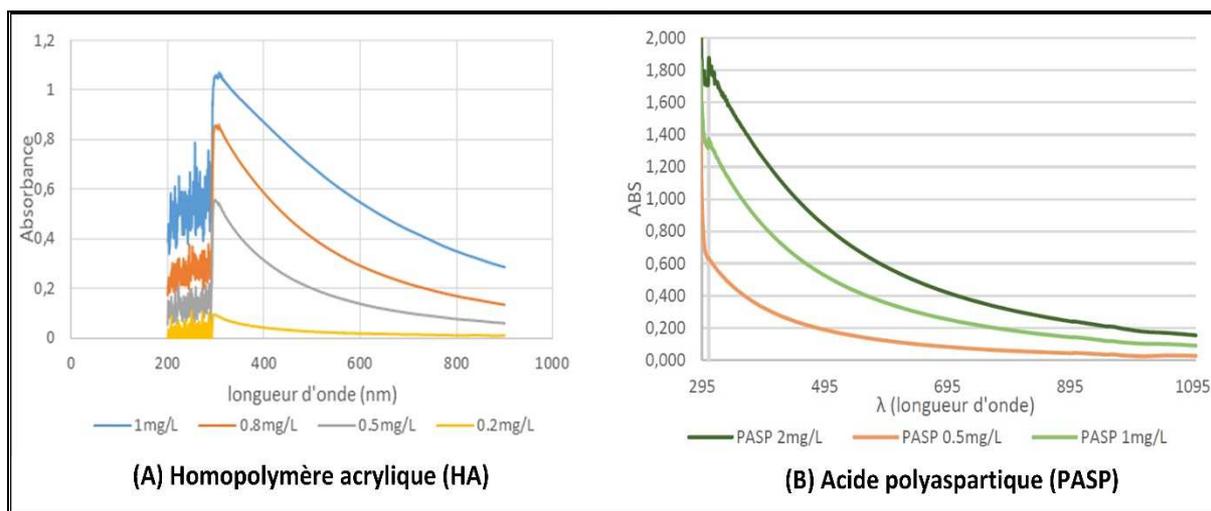


Figure 1 : Balayage spectral à différentes concentrations en additifs HA et PASP

5. Préparation d'échantillon de mesure d'absorbance

La préparation d'un échantillon destiné à la mesure d'absorbance, pour les deux additifs, est réalisée dans un erlenmeyer de 50 mL et de la manière suivante :

- la prise d'essai est fixée à 25 mL à l'aide d'une fiole jaugée quel que soit l'additif polymérique utilisé
- l'introduction dans l'ordre dans l'erlenmeyer, 1 mL de réactif A et de 1 mL de réactif B quel que soit l'additif polymérique. Il a été constaté que le temps optimal de réaction ainsi que la vitesse d'agitation durant la préparation de l'échantillon ont un effet sur l'absorbance.
- **le temps optimal de réaction pour le HA est de 60 minutes sous agitation à 300 tr.min⁻¹ (les barreaux aimantés utilisés doivent être de même taille et de même forme) et le temps optimal de réaction pour le PASP n'est que de 20 minutes sans aucune agitation**
- après ces temps de réaction respectifs, les échantillons sont transvasés dans les cuves de mesure d'absorbance.
- le spectrophotomètre est réglé sur une longueur d'onde de travail de 306 nm.
- le temps de mesure est fixé à 30 secondes pour chaque.

Afin de s'affranchir de l'absorbance résultant de la présence des réactifs, de la nature de la cuve, un blanc « réactifs » est utilisé comme référence. Ce dernier exempt de polymère est préparé en utilisant 25 mL d'eau déminéralisée et 1 mL de chacun des réactifs.

6. Préparation de la droite d'étalonnage

Une solution « mère » de polymère à 1 g.L⁻¹ de matière active est préparée en dissolvant, dans l'eau déminéralisée, une masse de 0.2084 g de solution commerciale de polymère de 48 % de matière active

(Homopolymère acrylique) dans une fiole de 100 mL. Une solution « fille » à 10 mg.L^{-1} est préparée, au moment de l'utilisation, par dilution de la solution « mère » avec la matrice préparée précédemment.

Une gamme de concentrations en polymère de $0,1$ à 2 mg.L^{-1} est préparée à partir de la solution « fille » à 10 mg.L^{-1} . L'ajustement des fioles est réalisé en utilisant la solution matrice. La préparation de chacune des solutions d'étalon est réalisée en suivant la procédure décrite précédemment.

L'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration en polymère est reportée sur la **figure 2**. L'examen de cette dernière montre que l'absorbance augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration en polymère dans la gamme de 0 à 1 mg.L^{-1} . Au-delà de 1 mg.L^{-1} , un palier est observé. Le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage utilisé pour l'ensemble de dosage est situé entre 0 et 1 mg.L^{-1} . Pour les échantillons ayant une concentration attendue supérieure à 1 mg.L^{-1} , il convient de faire une dilution en utilisant la matrice.

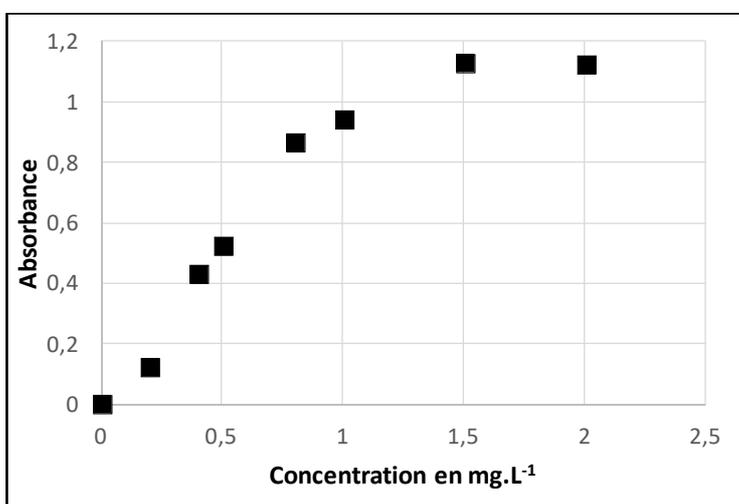


Figure 2 : Courbe d'étalonnage du dosage d'additif polymérique (HA) – Détermination du domaine de linéarité

Afin de contrôler la validité du domaine de linéarité et la validité de la procédure de préparation des échantillons, la droite d'étalonnage dans la gamme de concentrations de 0 à 1 mg.L^{-1} a été réalisée périodiquement. Par ailleurs, ce contrôle périodique permet également de contrôler une éventuelle altération des réactifs et de tester la répétabilité de la méthode.

L'ensemble des contrôles périodiques de la droite d'étalonnage correspondant à HA est reporté sur la **figure 3A**. Les droites d'étalonnage relatives au PASP sont reportées sur la **figure 3B**. L'examen de cette dernière montre que les meilleures droites d'étalonnage de PASP sont obtenues en absence d'agitation avec un temps de réaction de 20 minutes. Ces droites présentent des pentes relativement proches de celles obtenues avec le HA.

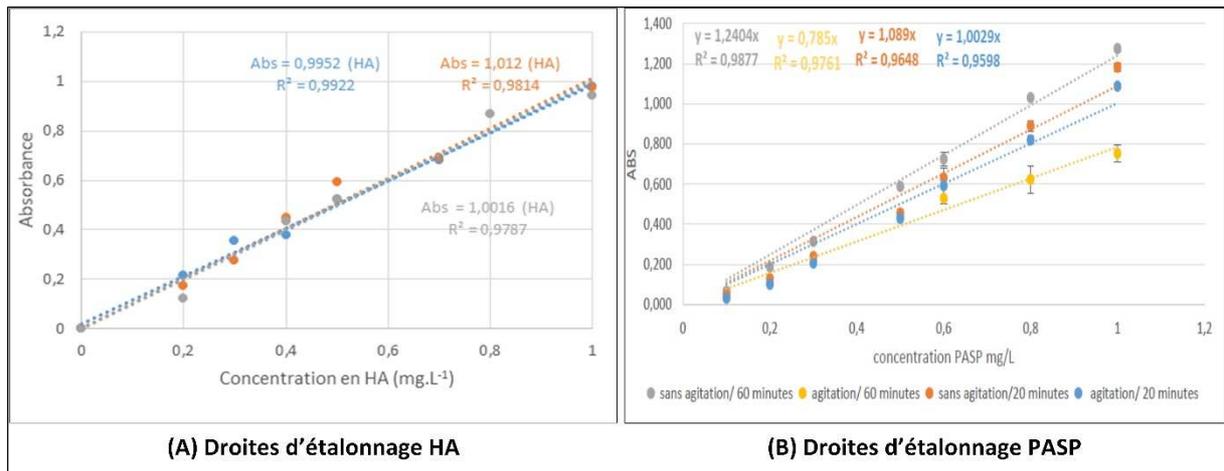


Figure 3 : Contrôles périodiques de la droite d'étalonnage pour le dosage d'additifs polymériques (HA) et (PASP) dans la matrice

Dans la gamme de concentrations de 0 à 1 mg.L⁻¹, l'absorbance est sensiblement proportionnelle à la concentration en HA et en PASP dans la solution.

Après la mise au point du protocole de dosage de l'additif polymérique, la droite d'étalonnage obtenue peut être utilisée pour l'ensemble des essais d'adsorption.

ANNEXE 3-4: Protocole de mesure d'adsorption des molécules d'additif sur les semences de calcite

Par le dispositif à composition constante, l'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium par les additifs polymériques « conventionnels » et « verts » est caractérisée par l'adsorption des molécules de ces additifs sur les sites de croissance, à l'exception de PESA où son action est la complexation des ions Ca^{2+} . Les constantes d'affinité caractéristiques de l'adsorption (K_a) des molécules d'additifs polymériques ont pu être déterminées par une relation généralisée du type

$\frac{R_0}{R_0 - R_a} = \frac{1}{1-b} + \frac{1}{(1-b)K_a} \frac{1}{C_{\text{add}}}$ Il est proposé, dans ce paragraphe, de réaliser des essais supplémentaires d'isothermes d'adsorption afin de déterminer les caractéristiques d'adsorption telles que la constante d'affinité d'adsorption K_a et la capacité maximale d'adsorption (Q_m) des molécules d'additif polymérique rapportée à la masse de semences de calcite. La capacité maximale d'adsorption n'étant pas accessible par la relation généralisée appliquée aux données issues du dispositif à composition constante constitue une donnée expérimentale supplémentaire permettant d'avoir une indication sur la quantité d'additif polymérique nécessaire rapportée à la quantité de semences de calcite.

1. Principe

Il existe trois modèles très couramment utilisés pour la modélisation des isothermes : Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson [218]. Dans le cas de l'inhibition de la croissance des cristaux de carbonate de calcium par les additifs polymériques, le modèle d'isotherme de Langmuir est le plus répandu pour décrire le mécanisme d'adsorption des molécules d'additif sur la surface des sites de croissance [219, 220, 221, 216, 194].

Ce modèle de Langmuir repose sur plusieurs considérations :

- L'adsorbant expose un nombre limité de sites d'adsorption, c'est-à-dire, qu'il a une capacité maximale d'adsorption, Q_m .
- Tous les sites d'adsorption sont identiques et ne peuvent accueillir qu'une molécule à la fois.
- Au moment de la liaison, l'énergie entre le site et la molécule adsorbée reste constante et n'est pas influencée par l'adsorption dans les sites voisins.

En conditions contrôlées de température, les isothermes d'adsorption dépendent de la nature de l'adsorbant (MES ou semences de calcite) et de l'adsorbat (molécules d'additifs polymériques). Cette dépendance est représentée par une expression reliant la quantité de polymère adsorbé (Q_e) par l'adsorbant à l'équilibre à la concentration en adsorbat [218, 222].

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

Où Q_e représente la quantité d'additif polymérique (adsorbat) adsorbé par l'adsorbant exprimée en mol.g^{-1} , V est le volume de la solution de travail exprimé en L. C_0 et C_e représentent respectivement la concentration initiale et la concentration en additif polymérique à l'équilibre et sont exprimées en mol.L^{-1} . m est la masse de l'adsorbant (semences) exprimée en g.

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir est une représentation de $Q_e = f(C_e)$ conduisant à une expression non linéaire suivante (voir démonstration en **ANNEXE 3-2**) :

$$Q_e = Q_m K_a \frac{C_e}{1 + K_a C_e} \quad (2)$$

Dans cette expression, Q_m est la capacité maximale d'adsorption exprimée en mole d'additif polymérique par g de MES ou de semences de calcite. K_a représente la constante d'affinité d'adsorption de Langmuir exprimée en L.mol^{-1} .

Les constantes Q_m et K_a peuvent être déterminées expérimentalement en linéarisant la relation (26) sous la forme $\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m K_a}$ et en traçant la représentation $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$.

2. Méthode d'essais d'adsorption

Les essais d'adsorption consistent à doser la concentration résiduelle en additif restant à l'équilibre (C_e) dans chaque récipient après le contact avec les semences de calcite dans une solution sursaturée de 7,6 à une température contrôlée. La première étape avant de se lancer dans les essais d'adsorption est de rechercher la durée au bout de laquelle l'équilibre est atteint. Ce qui signifie que les sites actifs correspondant à la quantité de semences utilisée sont saturés. La connaissance de facteur est importante pour fixer la durée d'un essai d'adsorption.

2.1. Recherche de la durée d'atteinte d'équilibre

Pour obtenir cette durée, 6 flacons contenant chacun 200 mL de la solution de travail de taux de sursaturation de 7,6 sont mis en œuvre. Dans chaque flacon est ajouté :

- 20 mg de semences de calcite (pour avoir dans chaque flacon 100 mg.L^{-1} de semences)
- 0,1 mL de solution « mère » de polymère à 1 g.L^{-1} dans chacun des flacons (pour avoir une concentration dans chaque flacon de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$)
- Introduire un barreau aimanté de forme et de taille identique dans chacun des flacons

Le montage expérimental correspondant est représenté par la **figure 1**. Les 6 flacons sont placés dans un bain thermostaté à la température de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ et sur une table d'agitation afin d'assurer la même vitesse d'agitation de barreau aimanté. A chaque pas de temps déterminé, un flacon est sorti du bain thermostaté

et l'échantillon est filtré à $0,2 \mu\text{m}$ afin d'éliminer les semences de calcite avant le dosage de la concentration résiduelle en polymère.

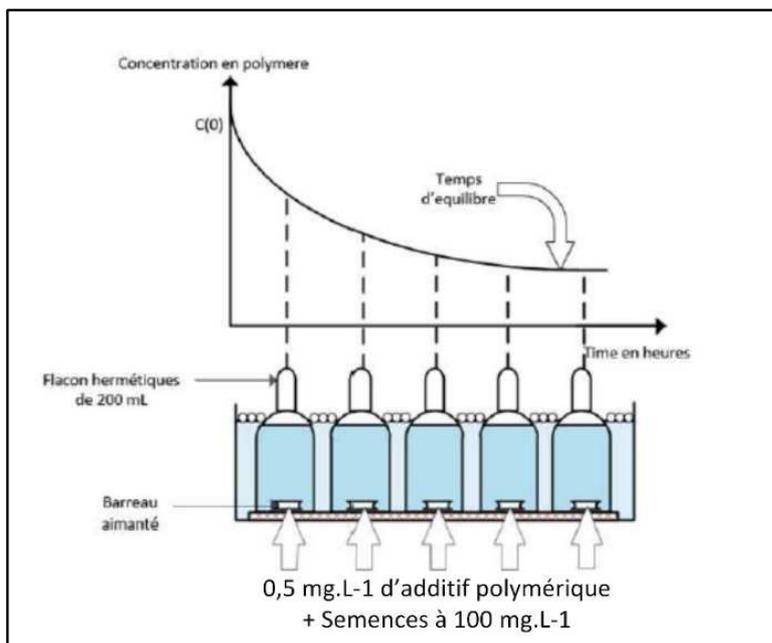


Figure 1 : Montage expérimental pour la détermination de la durée d'atteinte d'équilibre

L'équilibre est atteint lorsque l'évolution de la concentration résiduelle en additif en fonction forme un palier. La **figure 2** représente l'évolution de la concentration résiduelle en additif polymérique dans une solution de taux de sursaturation de 7,6 à la température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en présence de semences de calcite à 100 mg.L^{-1} . Tous les sites de semences de calcite sont saturés de molécules d'additif polymérique après 5 jours.

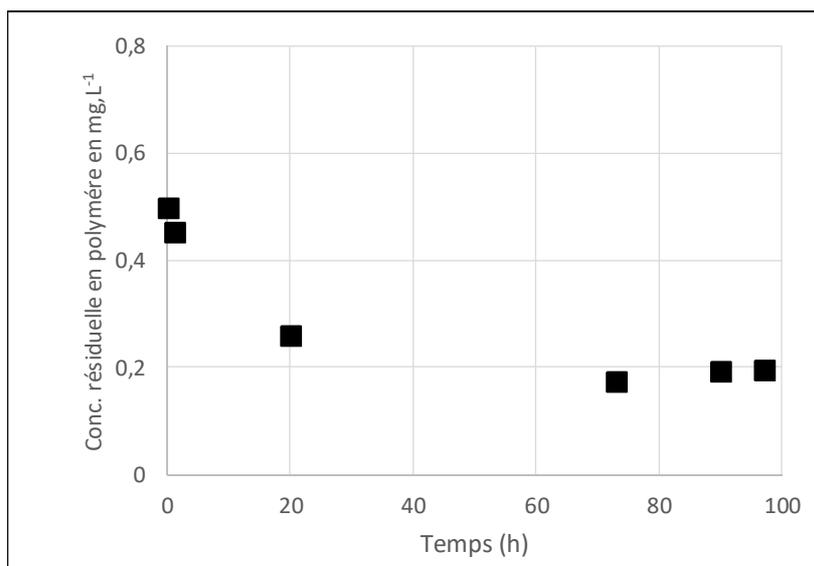


Figure 2 : Durée d'atteinte d'équilibre à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dans une solution de taux de sursaturation de 7,6

La durée de tous les essais d'adsorption menés en présence de semences de calcite à 100 mg.L^{-1} doit être au minimum de 5 jours.

2.2. Essais d'adsorption

Pour l'ensemble des essais d'adsorption, 9 flacons sont utilisés (cf. **figure 3**). Une quantité constante de semences de calcite (20 mg) est ajoutée dans chaque flacon contenant 200 mL de solution de travail de taux de sursaturation de 7,6. Un volume croissant de la solution « mère » d'additif polymérique à 1 g.L^{-1} est introduit dans chaque flacon afin d'avoir une concentration en additif croissante dans chaque flacon allant de 0,1 à $1,25 \text{ mg.L}^{-1}$. Les flacons sont ensuite immergés dans le bain thermostaté et maintenus sous agitation constante à l'aide d'une plateforme magnétique d'agitation pendant 6 jours.

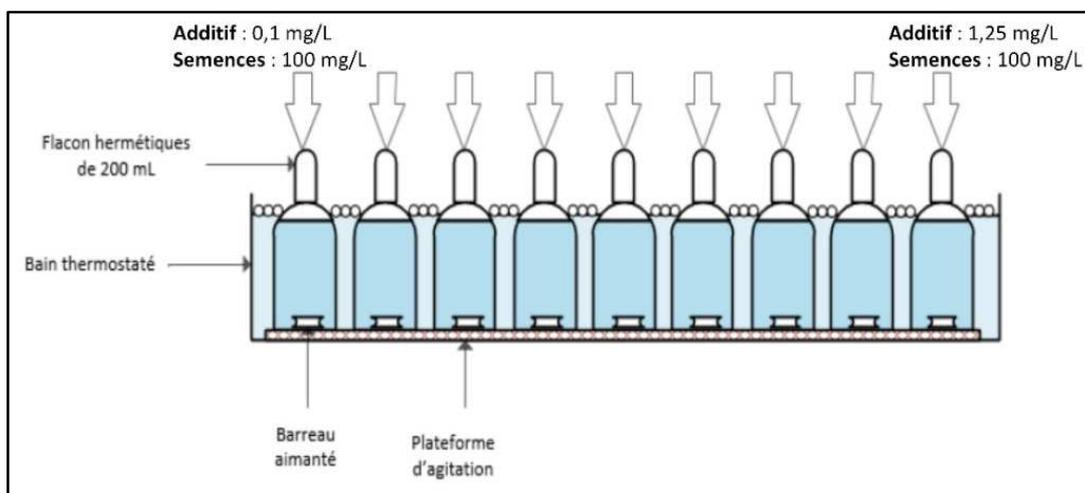


Figure 3 : Montage expérimental des essais d'adsorption d'additif polymérique à différentes concentrations sur les semences à quantité constante en condition de température constante

A la fin du temps de contact de 6 jours, l'ensemble des flacons est sorti et la solution de travail contenue dans chaque flacon est filtrée à $0,2 \mu\text{m}$ pour le dosage de la concentration résiduelle en additif polymérique par spectrophotométrie suivant le protocole décrit précédemment.

La connaissance de la concentration résiduelle (C_e) en additif polymérique dans chaque flacon après 6 jours de contact avec les semences à température constante permet d'aboutir au calcul de la quantité d'additif polymérique adsorbé à l'équilibre (Q_e) connaissant la concentration initiale en additif (C_0), la quantité de semences utilisée (m) et le volume de la solution de travail (V) dans chaque flacon.

ANNEXE 5-1 : Présentation du logiciel CooliSS

Le logiciel CooliSS a pour finalité de fournir un outil d'ingénierie capable de calculer des états stables et dynamiques, pour toute configuration, des circuits de refroidissement semi-fermés

Une première version a été développée par O. Alos-Ramos *et al.* [223], améliorée par l'introduction d'un indice de saturation critique (ISAC) par A. Mabrouk *et al.* [224]. Cet outil est désormais compatible avec les études d'ingénierie sur le contrôle de l'entartrage (C. Marconnet *et al.* [225]) : évaluer le potentiel d'entartrage de l'eau et le poids du dépôt de tartre, optimiser les traitements chimiques, les conditions de fonctionnement et assurer un meilleur impact environnemental, concevoir de nouveaux circuits de refroidissement. La version actuelle peut simuler la chimie (thermodynamique, cinétique et transfert liquide/gaz) du circuit de refroidissement en relation avec l'entartrage.

L'outil CooliSS est développé sous l'environnement Scilab/Xcos; il est couplé au logiciel PHREEQC (D. L. Parkhurst et C.A.J.Appelo, 1999) [226] pour le calcul de la chimie de l'eau et au code TEFERI (C. Bourillot, 1986) [227] pour le calcul thermique dans la tour de refroidissement à évaporation.

Le principe de l'outil est schématisé par la **figure 5-1-1** dans lequel chaque composant du circuit de refroidissement industriel (condenseur, bassins, tour de refroidissement, mélange) est décomposé en réseau de réacteurs parfaitement agités (CSTR, *Continuous Stirred Tank Reactor*). Le condenseur et la tour de refroidissement sont discrétisés en CSTR en série afin de reproduire un comportement de type piston. Le bassin et les additifs chimiques sont modélisés comme un seul CSTR.

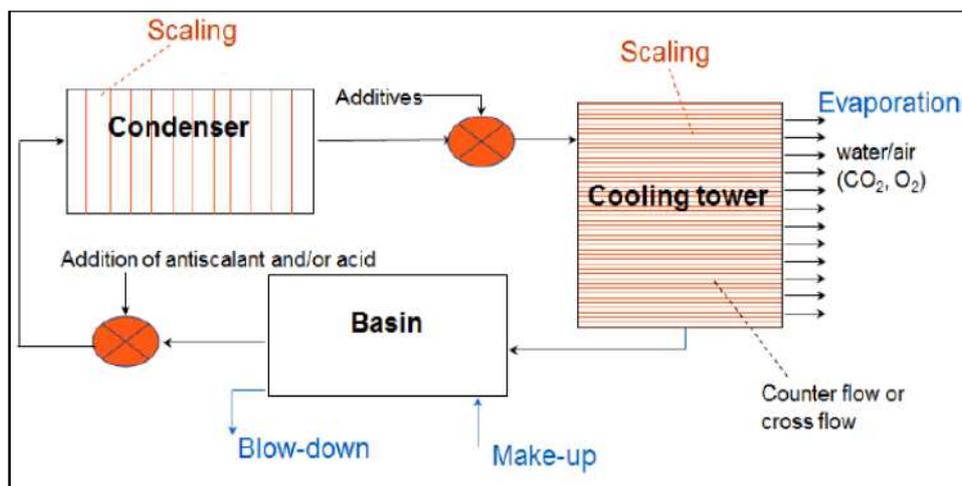


Figure 5-1-1 : Décomposition d'un circuit de refroidissement en CSTR [225]

Pour chaque CSTR j , le bilan massique de chaque espèce i est exprimé sous une forme générique suivante :

$$V_j \frac{dC_{ij}}{dt} = Q_{in,j} C_{i,j,in} - Q_{out,j} C_{i,j,out} + r_{i,j} V_j - m_{i,j} \quad (\text{Eq. 5-01})$$

Où i désigne l'espèce apparente, V_j le volume du CSTR j exprimé en m^3 , t est le temps exprimé en s , les indices in et out représentent respectivement à l'entrée et à la sortie du CSTR, $C_{i,j}$ représente la concentration en espèce apparente i exprimée en $mol.m^{-3}$, Q le débit volumique exprimé en $m^3.s^{-1}$, $r_{i,j}$ est le taux de production de l'espèce i exprimée en $mol.m^{-3}.s^{-1}$, et $m_{i,j}$ est le transfert de masse gaz-liquide dû au dégazage d'espèces solubles et évaporation de l'eau exprimé en $mol.s^{-1}$.

Les bilans de matière sont écrits pour chaque espèce apparente prise en compte dans le modèle (calcium, carbonates, chlore, par exemple) et codés dans un environnement Scilab (voir l'architecture du programme à la **figure 5-1-2**). Scilab résout ces bilans de masse afin d'étudier soit le comportement transitoire en intégrant le système d'équations différentielles (**Eq. 5-01**), soit l'état stationnaire en intégrant le même système jusqu'à atteinte du régime permanent.

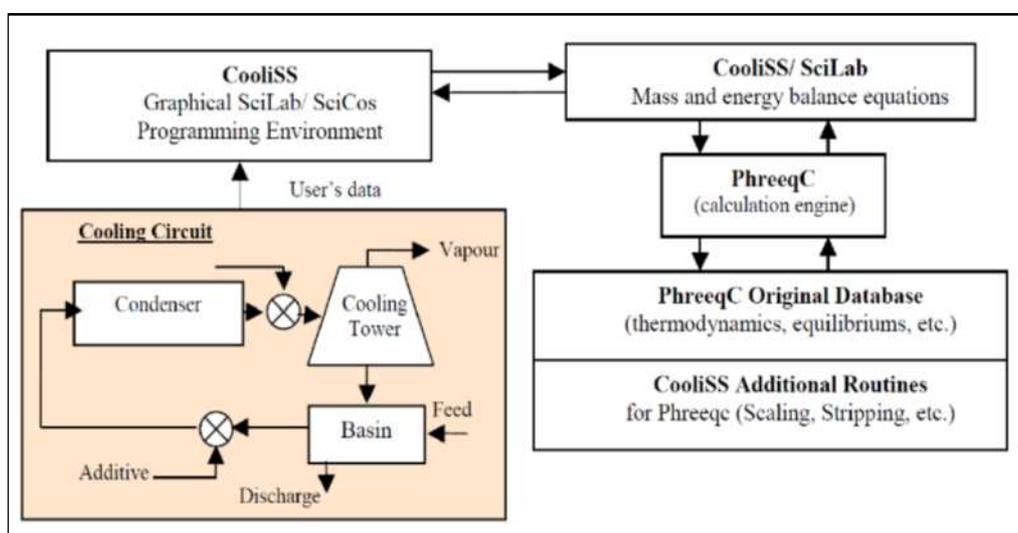


Figure 5-1-2 : Architecture simplifiée du programme CooliSS et de son interface interactive [223]

Il y a trois domaines de calculs implémentés dans CooliSS qui sont la chimie, la thermique et l'hydrodynamique qui sont décrits successivement ci-dessous [228] :

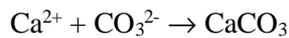
1. Description de la chimie

Les modèles mathématiques décrivant les phénomènes chimiques sont intégrés dans le logiciel de calculs de la chimie de l'eau PHREEQC qui est utilisé comme module externe.

Des modèles spécifiques ont été introduits dans la base de données de PHREEQC afin de décrire les phénomènes cinétiquement limités de précipitation de la calcite et de stripping du CO_2 . Les deux principales fonctions du logiciel PHREEQC dans notre programme sont la spéciation d'une solution (tout en intégrant les phénomènes ci-dessus mentionnés) et le calcul de l'état de saturation de certaines espèces comme la calcite ou le sulfate de calcium. La première consiste à déterminer la répartition des espèces chimiques principales après l'application des modèles réactionnels et la seconde le pHs, l'indice

de saturation, etc. La composition chimique fournie par PHREEQC va pouvoir être directement réintroduite pour alimenter les termes réactionnels ($r_{i,j}$) et de transfert ($m_{i,j}$) dans les bilans matières.

L'entartrage des circuits de refroidissement du condenseur est dû principalement à l'incrustation du carbonate de calcium contenu dans l'eau. Le carbonate de calcium, souvent nommé tartre, est formé par la réaction de précipitation des ions calcium avec les ions carbonates présents dans l'eau :

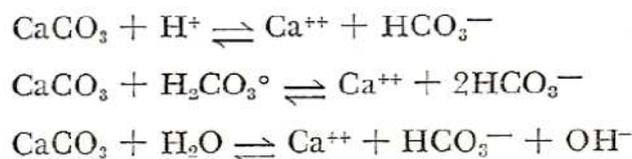


Le carbonate de calcium précipité se trouve sous forme cristalline de calcite, les formes aragonite et vaterite étant rares à la température de fonctionnement habituelle de nos installations.

Dans nos installations, l'équilibre thermodynamique entre la solution et la calcite n'est jamais atteint. L'échelle de temps des transports de solutés et les temps de résidence des solutions dans les différents composants font que la cinétique de dissolution ou de précipitation de la calcite n'est pas négligeable. Ainsi, définir et intégrer un modèle cinétique approprié de précipitation de la calcite est indispensable pour décrire le comportement chimique du système.

Après comparaison entre différents modèles de précipitation de la calcite, le modèle de L.N. Plummer *et al.* [229] a été choisi pour estimer une vitesse négative d'entartrage, c'est à dire une dissolution du carbonate de calcium.

Ce modèle est basé sur les réactions suivantes :



Plummer *et al.* ont établi que la vitesse globale de dissolution r_{tot} peut être écrite à l'aide des deux composantes : la vitesse de dissolution « R_f » (*forward*) et la vitesse d'entartrage « R_b » (*backward*).

$$R_{\text{tot}} = R_f - R_b = k_1[\text{H}^+] + k_2[\text{CO}_2] + k_3[\text{H}_2\text{O}] + k_4[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-] \quad (\text{Eq. 5-02})$$

Cette relation a été initialement développée pour la vitesse de dissolution de la calcite dans les eaux naturelles où le milieu reste près de l'équilibre thermodynamique. Plummer *et al.* ont fourni des expressions analytiques pour les trois constantes k_1 , k_2 et k_3 . Ils ont également essayé de définir la constante k_4 mais le résultat n'a pas été convainquant. La constante k_4 s'est avérée dépendante de la teneur en CO_2 , alors qu'en principe une constante cinétique ne doit dépendre que de la température.

Par la suite, pour prendre en compte le terme k_4 , un terme correctif a été ajouté par Appelo *et al.* [230] pour le cas des solutions sursaturées (ou sous-saturées), comme la vitesse de formation de calcite se traduit par l'équation ci-dessous :

$$R_{\text{calcite}} = R_f \left[1 - 10^{\frac{2IS}{3}} \right] \quad (\text{Eq. 5-03})$$

Avec $R_f = k_1[H^+] + k_2[CO_2] + k_3[HO_2]$ et IS représente l'indice saturation donné par la relation

$$IS = \log \left(\frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_s} \right) = \log \Omega \quad (\text{Eq. 5-04})$$

Il faut noter que le modèle de Plummer-Appelo (Eq. 5-03) ne peut être appliqué au problème d'entartrage des circuits de refroidissement dans son état théorique et nécessite quelques modifications supplémentaires. En effet, pour établir cette expression de la vitesse, Appelo *et al.* [230] considèrent que l'eau est en équilibre avec l'air, c'est-à-dire que la pression de CO_2 est une constante. Cette hypothèse est une bonne approximation dans le cas des eaux naturelles mais n'est pas valable dans le cas de l'eau des circuits de refroidissement. Dans la démonstration d'Appelo *et al.* si l'on ne prend pas en compte cette hypothèse il faut ajouter une correction à l'indice de saturation IS. Dans le modèle d'entartrage de CooliSS, cette correction de l'indice de saturation est prise en compte en introduisant à un indice de saturation critique noté « ISAC ». La valeur d'ISAC peut dépendre des propriétés de l'eau (MES, matières organiques...) ainsi que de l'état de la surface sur laquelle les germes peuvent se déposer. Il ne sera pas facile de fixer la valeur d'ISAC pour un système en évolution. En effet, ce dernier est susceptible de changer quand l'installation initialement propre s'entartre [228]. Avec cette nouvelle correction, la vitesse de formation de la calcite (Eq. 5-03) devient :

$$R_{\text{calcite}} = R_f \left[1 - 10^{\frac{2(IS-ISAC)}{3}} \right] \quad (\text{Eq. 5-05})$$

Cependant, ce dernier modèle est basé sur le dépôt de la calcite par unité de surface active (correspond à la surface développée par les germes de carbonate de calcium). Il ne prend donc pas en compte le fait que la surface réelle d'entartrage peut être largement supérieure à celle mouillée par l'écoulement quand le support est déjà entartré. Inversement, la surface propice à l'entartrage est restreinte quand le support est propre. La présence de diverses surfaces de matériau dans les circuits de refroidissement industriels conduit à introduire, dans le modèle d'entartrage de CooliSS, la surface totale est corrigée par une aire correctrice notée « a_{cor} ».

Enfin, pour faciliter l'ajustement du modèle CooliSS, la vitesse d'entartrage est corrigée par un facteur de correction cinétique noté « f_{cin} », cela conduit à l'expression généralisée de la vitesse de formation de la calcite suivante :

$$R_{\text{calcite, corrigée}} = 10^{-3} f_{\text{cin}} \cdot a_{\text{cor}} R_f \left[1 - 10^{\frac{2(IS-ISAC)}{3}} \right] \quad (\text{Eq. 5-06})$$

Avec « a_{cor} » une aire correctrice ($\text{cm}^2 \cdot \text{L}^{-1}$) qui est spécifique au type de composant dans lequel a lieu la précipitation du $CaCO_3$ (condenseur ou aéroréfrigérant).

2. Description de la thermique

L'augmentation de température au niveau du condenseur par échange avec le fluide secondaire n'est pas calculée par bilan thermique au sein de CooliSS. Seule une variation linéaire de température entre l'entrée et la sortie du condenseur, et son influence sur la chimie de l'eau est prise en compte.

Pour calculer l'échange thermique au sein du réfrigérant atmosphérique, deux choix sont offerts à l'utilisateur :

- Renseigner directement le débit évaporé et la différence de température générée dans le réfrigérant atmosphérique
- Utiliser le code de calcul TEFERI (C. Bourillot, 1986) [227] comme module externe (renseigner la puissance thermique, la température de l'air sec et l'humidité de l'air)

Le code de calcul TEFERI permet de calculer les grandeurs d'état à écart de réfrigération imposé sur l'eau des réfrigérants humides (échange eau-air sans faisceau de tubes).

3. Description de l'hydrodynamique

Le logiciel CooliSS prend en compte l'hydrodynamique des fluides par une approche systémique simplifiée. Cette méthode prend en compte les régimes d'écoulement dans les différents composants en se basant sur la distribution des temps de séjour.

Cette approche consiste à représenter un écoulement piston par une cascade de n réacteurs agités continus (le modèle des mélangeurs en cascade étant une excellente représentation des écoulements à dispersion axiale relativement simple). Cela revient à réaliser une discrétisation spatiale du réacteur en n tranches où la composition de l'eau à la sortie de la tranche k sera égale à la composition de l'eau à l'entrée de la tranche $k+1$ (discrétisation spatiale de type schéma décentré vers l'amont).

Le nombre de tranches n est caractéristique du profil de distribution de temps de séjour. Plus le nombre de tranches est grand, moins l'écoulement est dispersé, proche d'un écoulement piston idéal. A l'inverse, plus le nombre de tranches est faible plus l'écoulement est dispersé.

Pour le condenseur et le réfrigérant atmosphérique qui sont les sièges d'un écoulement piston, une discrétisation spatiale est réalisée et les bilans de matières sont calculés sur une série de n réacteurs parfaitement agités. En principe, il faut choisir des tranches suffisamment petites pour éviter les erreurs dues à une inhomogénéité d'une tranche de volume. Dans notre cas, les phénomènes d'entartrage et de stripping sont assez lents pour ne pas nécessiter un découpage des volumes en très petits éléments. En l'occurrence, le volume du condenseur est découpé en dix tranches et celui de le réfrigérant atmosphérique en cent. Dans ces conditions, le temps de séjour de l'eau dans une tranche reste de l'ordre d'une seconde.

ANNEXE 5-2 : Préparation de la solution sursaturée d'alimentation des installations pilotes et le suivi de la consommation des réactifs

La solution sursaturée d'alimentation des deux installations pilote constituée d'un mélange de réactifs dont les concentrations sont obtenues par le logiciel PHREEQC pour un taux de sursaturation dans le container du mélange de 7,6. La concentration et le débit d'injection de chacun des trois réactifs, pour ce taux de sursaturation, est la suivante :

- **Réactif 1** : $(\text{Ca}^{2+}, 2\text{Cl}^-) = 1 \text{ molL}^{-1} \Rightarrow$ Débit d'injection dans le container du mélange = 272 mL.h⁻¹
- **Réactif 2** : $(2\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}) = 1,526 \text{ molL}^{-1} \Rightarrow$ Débit d'injection dans le container du mélange = 220 mL.h⁻¹
- **Réactif 3** : $(2\text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}) = 0,730 \text{ molL}^{-1} \Rightarrow$ Débit d'injection dans le container du mélange = 290 mL.h⁻¹

Compte tenu de la stabilité de la solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3), la préparation du réactif 2 est fixée à tous les 3 ou les 4 jours alors que, pour les deux autres réactifs compte tenu de leur stabilité, leur préparation peut être réalisée en grand volume pour assurer une autonomie de 10 à 15 jours.

La consommation de ces réactifs est suivie respectivement grâce aux relevés en fonction du temps de l'évolution de leur poids donné par une balance placée sous chaque réservoir de stockage (**figure 5-3**). A partir de ces relevés de poids en fonction du temps, les débits réels de consommation des réactifs peuvent être déterminés.

Le débit d'eau osmosée injecté dans le container du mélange est fixé à 120 L.h⁻¹ pour assurer une production suffisante de la solution sursaturée d'alimentation des 2 modules. Ce mode d'alimentation à partir d'un même container permet d'assurer une composition chimique identique dans les deux modules.

Dans ces conditions de préparation, pour un débit d'eau osmosée maintenu à 120 L.h⁻¹, les concentrations en CaCl_2 , en Na_2CO_3 et en H_2SO_4 dans le container du mélange sont respectivement :

- $(\text{Ca}^{2+}, 2\text{Cl}^-) = 2,267 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$
- $(2\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}) = 2,798 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$
- $(2\text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}) = 1,764 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

La présence de surface du container du mélange et de surface du réseau de distribution jusqu'aux points d'alimentation des modules en contact avec la solution sursaturée préparée ci-dessus peuvent conduire à la formation des cristaux de CaCO_3 lesquels engendrent potentiellement une légère modification de la composition initiale de la solution. Afin de soustraire cette modification, il est décidé de doser systématiquement la solution sursaturée à l'entrée de chaque module (prélèvement d'échantillon dans le bac d'appoint du module).

Les caractéristiques et les références des réactifs utilisés pour la préparation de la solution sursaturée d'alimentation des deux installations pilotes sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Produits	Fournisseur/référence
Chlorure de calcium anhydre (CaCl_2)	VWR 22313.363
Carbonate de sodium anhydre (Na_2CO_3)	VWR 27766.361
Acide sulfurique (H_2SO_4) à 95 %	VWR 20685.330

ANNEXE 5-3 : Préparation de la solution « mère » de suspension de MES et son injection dans les installations pilotes.

Pour l'ensemble des essais avec la présence de MES dans les installations pilotes, l'apport de MES est réalisé par injection de la solution « mère » dans les bassins « froid » à l'aide de deux pompes à piston dont le nombre de coups, après étalonnage, est proportionnel au débit de la suspension de MES souhaitées dans les installations pilotes.

Il est à rappeler que les phases nécessitant l'apport de MES dans les installations pilotes sont les suivantes :

- **Phase 2** : Influence de la concentration en additif polymérique sur la croissance de dépôt de carbonate de calcium à concentration en MES maintenue constante. Sur les deux installations pilotes, une seule nécessite un apport de MES à 100 mg.L^{-1} . Les MES utilisées durant cette phase sont constituées de 100 % de CaCO_3 .
- **Phase 4** : Influence de la concentration en MES sur la croissance de dépôt de carbonate de calcium à concentrations en additif polymérique constantes : installation pilote 3 avec une concentration en additif de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ et installation pilote 4 avec une concentration en additif de 2 mg.L^{-1} . Cette phase 4 est subdivisée en deux parties. Les MES constituées de CaCO_3 à 100 % sont utilisées durant la 1^{ère} partie de la phase 4 alors qu'un mélange de MES constitué de 90,3 % de CaCO_3 + 6,7 % de SiO_2 + 3 % d'illite est utilisé pendant la 2^{ème} partie de la phase 4.

Les caractéristiques et références de MES utilisées sont reportées dans le tableau ci-dessous.

	Produits	Fournisseur/référence
Phase 2	Carbonate de calcium (CaCO_3)	Merck 1.02066 pureté 98,5 à 100,5 %
	Carbonate de calcium (CaCO_3)	Merck 1.02066 pureté 98,5 à 100,5 %
Phase 4	Silice fumée (SiO_2)	Sigma-Aldrich S5505
	Illite (Argile verte illite)	Aroma-Zone 00483

La concentration en MES dans la solution « mère » peut varier de 15 à 30 g.L^{-1} suivant les concentrations visées dans les installations pilotes pendant les différentes phases.

Afin d'assurer le maintien en suspension de la solution « mère » pendant toute la durée des essais sur les deux installations pilotes et d'assurer une homogénéisation de la suspension, une pompe du type « vide cave » (**figure 5-2-1A**) dont l'aspiration se fait à partir du fond et le refoulement s'effectue par le haut est immergée dans le container de stockage de la solution « mère ». Le fonctionnement de la pompe « vide cave » immergée dans le container de suspension entraîne à une augmentation importante de la température de la suspension pouvant conduire à une évaporation d'eau et modifier la concentration de la suspension « mère » de MES. Afin de limiter cette montée en température, un serpentin constitué

de tube en cuivre dans lequel circulent de l'eau froide provenant d'un réfrigérant est immergé dans le container de suspension (figure 5-2-1B).

La consommation de la suspension de MES est suivie en fonction du temps à l'aide de la variation du poids donné par la balance. A partir du débit d'injection de la pompe à piston, la concentration en MES dans l'installation pilote est obtenue.

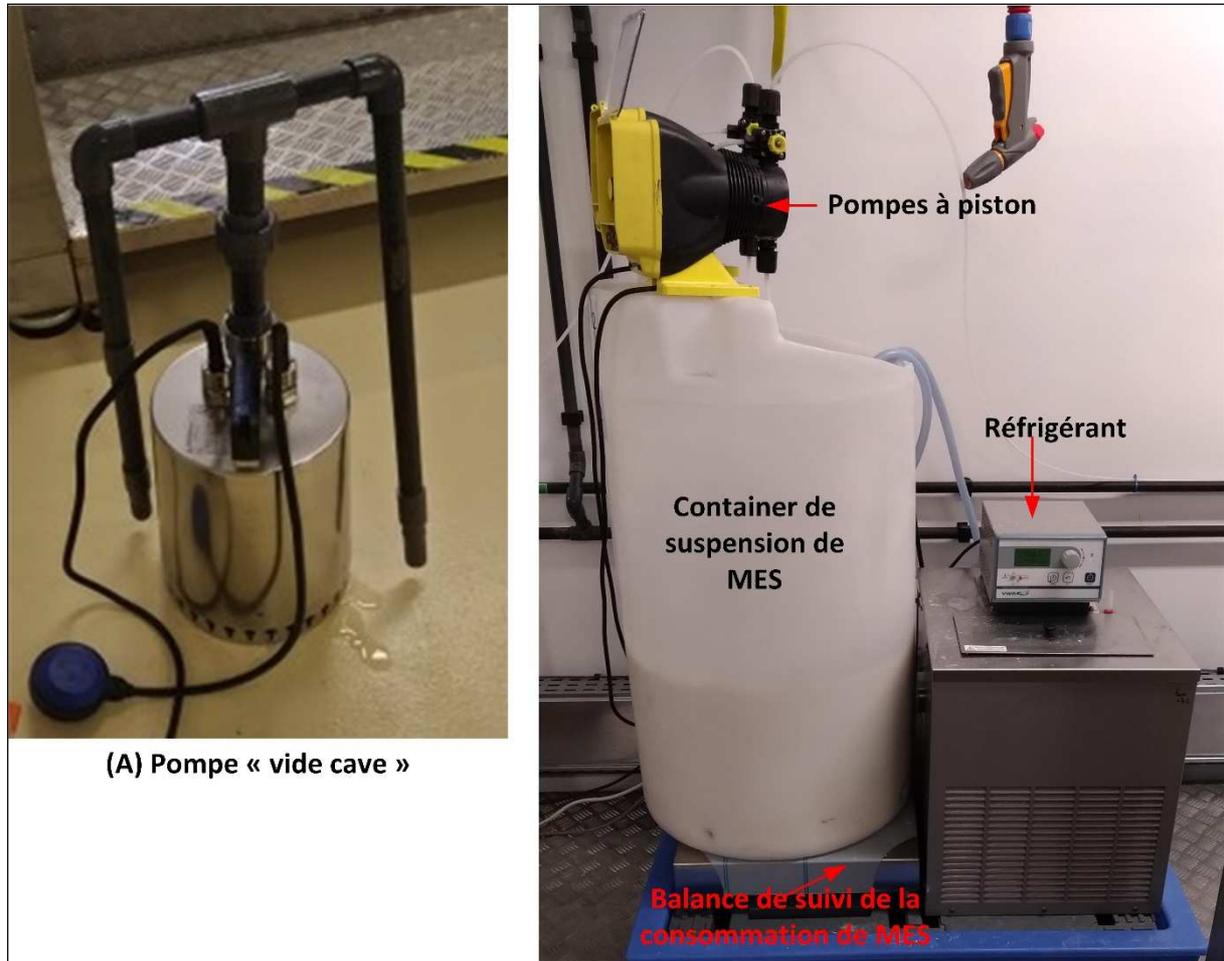


Figure 5-2-1 : Montage de maintien en suspension de la solution « mère » de MES – (A) pompe « vide cave » et (B) container de suspension de MES avec pompes à piston d'injection de MES dans les installations pilotes

Chaque renouvellement de la solution « mère », un dosage de MES est réalisé afin de déterminer la nouvelle concentration en MES dans le container de stockage et d'évaluer leur concentrations dans les installations pilotes.

ANNEXE 5-4 : Calculs des vitesses de croissance de dépôt de carbonate de calcium sur les surfaces des coupons

Les vitesses moyennes locales et globales de formation du dépôt de CaCO₃ sont évaluées à partir de l'expression générale (Eq. 5-5).

$$R \text{ (mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}) = \frac{m_{CaCO_3}(g)}{M_{CaCO_3} \text{ (g.mol}^{-1}) \times S \text{ (m}^2) \times 60 \times t_{exposé} \text{ (h)}} \quad (\text{Eq. 5-5})$$

M_{CaCO₃} est la masse molaire de CaCO₃ égale à 100,091 g.mol⁻¹, S représente la surface du matériau en contact avec la solution sursaturée exprimée en m² et t est la durée d'exposition exprimée en heures.

Les variables d'intérêt pour obtenir la vitesse de formation du dépôt de CaCO₃ sont la masse du dépôt (m_{CaCO₃}) et la durée d'exposition (t_{exposé}). Par conséquent, pour déterminer les vitesses locales de formation du dépôt de CaCO₃ sur les surfaces de différents coupons exposées dans les deux modules, cela revient à suivre la prise du poids de chacun des coupons en fonction de leur durée d'exposition. Dans ce qui suit, il est proposé les relations donnant la vitesse locale correspondant à chaque type de coupon découlant de la relation (Eq. 5-5).

Les caractéristiques de différents coupons utilisés pendant les essais sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Coupons	Caractéristique
PVC en feuille	Épaisseur = 0,3 mm
Acier Inoxydable	316L, Diamètre interne = 1,6 cm
Garnissage commercial (GC)	Épaisseur = 0,1 mm

1. Coupons d'acier inoxydable (Coupons Inox)

Les coupons en acier inoxydable de diamètre interne $\Phi_{interne} = 1,6$ cm et de longueur L = 15,1 cm sont utilisés dans tous les essais. La surface interne du coupon exposée à la solution sursaturée (S) est évaluée à 7,5901 10⁻³ m². En utilisant ces caractéristiques dans l'expression générale (Eq. 5-5), une relation de la vitesse de formation du dépôt sur la surface interne du coupon en acier inoxydable est obtenue.

$$R_{Inox} \text{ (mol.m}^{-2}.\text{min}^{-1}) = \frac{m_{CaCO_3}(g)}{45,6 \times t_{exposé} \text{ (h)}} \quad (\text{Eq. 5-6})$$

2. Coupons PVC en feuille

Ces coupons PVC en feuille sont exposés à la fois dans les bassins froids et dans les tours de modules. Il s'agit de matériau de base avant la mise en forme pour la production du garnissage commercial (GC). Chaque coupon en PVC en feuille présente une surface totale exposée (2 faces) de 4,814 10⁻² m². En prenant en compte ces caractéristiques dans l'expression générale (Eq. 5-5), une relation donnant de la

vitesse de formation du dépôt de CaCO_3 sur la surface totale exposée de chaque coupon PVC est obtenue.

$$R_{PVC} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}) = \frac{m_{\text{CaCO}_3}(\text{g})}{289,092 \times t_{\text{exposé}}(\text{h})} \quad (\text{Eq. 5-7})$$

3. Coupons de GC

Ces coupons sont issus du packing commercial utilisé dans certain circuit de refroidissement industriel. Ils ont été découpés aux dimensions de tiroirs de la tour de refroidissement. Chaque coupon présente des dimensions suivantes :

- Longueur = 40 cm
- Largeur = 12,5 cm composé de 6 plaques ondulées
- Hauteur = 22,5 cm

Le volume de chaque coupon est évalué à $0,01125 \text{ m}^3$. D'après les données caractéristiques du fournisseur, ce type de packing commercial présente un rapport de surface sur volume de $120 \text{ m}^2/\text{m}^3 \pm 5 \%$. Ce qui conduit à une surface totale exposée pour chaque coupon de $1,35 \text{ m}^2$. En remplaçant ces caractéristiques dans l'expression générale (Eq.5-5), la vitesse de formation du dépôt de CaCO_3 sur la surface totale du coupon de packing s'écrit :

$$R_{GC} (\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}) = \frac{m_{\text{CaCO}_3}(\text{g})}{8107,371 \times t_{\text{exposé}}(\text{h})} \quad (\text{Eq. 5-8})$$

L'ensemble des vitesses sur les différents coupons se résumé uniquement au suivi de la prise du poids de chaque type de coupons à différent pas de temps d'exposition. Il est proposé pour chaque opération de pesage, un protocole suivant : les coupons sont sortis et séchés à l'étuve pendant 1 heure à la température de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ puis refroidis avant le pesage. Le choix de séchage à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ est de préserver la forme des coupons de PVC et de GC en PVC puisque certains coupons sont remis à leur place après l'opération de pesage. Afin de limiter au maximum la durée de sortie des coupons (réduction du temps d'exposition), la durée de séchage de différents coupons est limitée à 1 heure.

ANNEXE 5-5 : Suivis des paramètres physico-chimiques et des relevés quotidiens des installations pilotes

Pendant le déroulement des différentes phases d'essais, un certains nombres de paramètres physico-chimiques est suivi quotidiennement dans chaque installation pilote, à savoir :

- la concentration en Ca^{2+} dans le container d'appoint (cf. **figure 5-3**) via les dosages de THCa (titre hydrotimétrique calcique) exprimée en degré français ($^{\circ}\text{f}$) avec une équivalence de 1°f THCa égal à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Ca^{2+} ;
- la concentration en CO_3^{2-} dans le container d'appoint via les dosages de TAC (titre alcalimétrique complet) avec une équivalence de 1°f TAC égal à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de CO_3^{2-} ;

Les dosages de THCa et TAC dans le container d'appoint de chaque installation pilote permettent de contrôler le taux de sursaturation de la solution d'alimentation et de réajuster les débits d'injection de réactifs dans le container du mélange afin de maintenir un taux de sursaturation à 7,6 (cf. **figure 5-3**).

- la concentration en Cl^- dans le container d'appoint et dans le bassin froid de chaque installation pilote pour calcul du facteur de concentration volumique F_{CV} chimique :

$$F_{CV} = \frac{(\text{Cl}^-)_{\text{bassin froid}}}{(\text{Cl}^-)_{\text{appoint}}} \quad (\text{Eq. 5-9})$$

Les réactifs et les méthodes de dosages de THCa, TAC et Cl^- sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Dosage	Produits	Fournisseur/Référence	Méthode
THCa	NaOH à 2 mol.L^{-1}	Merck 1.09136-1L	Dosage volumétrique avec détection potentiométrique du point équivalent pour éviter d'utiliser un indicateur coloré Patton-Reeder
	EDTA à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (titrant)	VWR Normadose 32068.603	
TAC	HCl à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (titrant)	Merck Titrisol 1.09974	Dosage volumétrique
Chlorure (Cl^-)	HNO_3 à 1 mol.L^{-1}	VWR 30065.291	Dosage potentiométrique avec une électrode indicatrice d'argent. Le point équivalent est traduit par un saut important du potentiel d'électrode.
	AgNO_3 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ (titrant)	VWR 30476.291	

- la concentration en MES dans le bassin « froid » de chaque installation pilote. La concentration en MES est obtenue après filtration sur un filtre en fibre de verre d'un volume déterminé de la solution prélevée dans le bassin « froid » et séchage à 90°C pendant 3 heures.
- la turbidité de la solution prélevée de chacun des bassins froids est réalisée par spectrophotomètre SHIMATZU 1800 à double faisceaux en utilisant des cuves en quartz de 1 cm.

A ces analyses chimiques, il faut aussi rajouter les différentes mesures et les différents relevés de compteur, à savoir :

- le pH de la solution dans le container d'appoint et dans le bassin froid de chacun des installations pilotes. Ces mesures de pH permettent de contrôler un éventuel écart par rapport à la valeur cible de pH de travail située entre 8 et 8,5 et de réajuster le débit d'injection d'acide H₂SO₄ (**réactif 3**)
- la conductivité de la solution dans le container d'appoint et dans le bassin froid des modules, elle permet de contrôler la force ionique de la solution en utilisant une relation empirique [163] :

$$I (M) = (0,0021 + 0.0148.A_{25}).10^{-3} \quad (\text{Eq. 5-10})$$

- la température de la solution dans le bac d'appoint et dans le bassin froid des modules

Les relevés de compteur volumétrique du container d'appoint, du container de purge de chaque installation pilote et d'arrivée d'eau osmosée dans le container du mélange permettent d'évaluer les débits respectifs pour le calcul du facteur de concentration physique.

$$F_{cv} = \frac{\text{Débit d'appoint}}{\text{Débit de purge}} \quad (\text{Eq. 5-11})$$

Il est à souligner que le F_{cv} de chacun des installations pilotes dépend des conditions météorologiques extérieures, en particulier la température extérieure. Une élévation de la température extérieure conduit à un débit d'évaporation plus importante dans les réfrigérants atmosphériques, donc une augmentation du F_{cv} dans les installations pilotes. La connaissance quotidienne du F_{cv} permet de réajuster le débit de la solution sursaturée d'alimentation de chacun des installations et le débit de la purge afin de ramener le F_{cv} à sa valeur cible (1,6).

ANNEXE 5-6 : Tableaux des résultats obtenus avec les installations pilotes et avec les coupons de matériaux

1. Phase 1 : Pré-entartrage des surfaces d'installations pilotes et des surfaces de coupons

Fin de la phase 1							
Vitesse à l'échelle de l'installation par bilan calcique				Vitesse locale par pesage			
Module	Temps d'exposition cumulé (h)	Masse CaCO ₃ déposée (g)	ΔCa ₀ (g.h ⁻¹)	R _{coupon PVC tour} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _{G C} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _{coupon Inox} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _{coupon PVC bassin froid} (mol.m ⁻² .min ⁻¹)
Pilote 3	189	1230	6,508	1,918 10 ⁻⁵	4,971 10 ⁻⁶	5,859 10 ⁻⁵	1,114 10 ⁻⁵
Pilote 4	189	1217	6,439	1,266 10 ⁻⁵	9,66710 ⁻⁶	3,987 10 ⁻⁵	1,036 10 ⁻⁵

Tableau 5-1 : Vitesses de croissance de dépôt de carbonate de calcium à l'échelle locale des coupons et à l'échelle des installations pilotes à la fin de la phase de pré-entartrage des surfaces

2. Phase 2 : Influence de la concentration en additif polymérique HA à concentrations en MES constantes

2.1. Bilan calcique de formation du dépôt de CaCO₃ et taux d'inhibition à l'échelle du pilote

$$\text{Taux d'inhibition}(\%) : \eta = 1 - \frac{\Delta\text{Ca}_{\text{add}}}{\Delta\text{Ca}_0}$$

où ΔCa₀ et ΔCa représentent respectivement le bilan calcique en absence et en présence d'additif polymérique.

		MES = CaCO ₃ (100 %)						
PILOTE 3	HA mg.L ⁻¹	0,21 ± 0,01	0,51 ± 0,00	1,91 ± 0,12	3,10 ± 0,49	4,03 ± 0,05	7,99 ± 0,19	
	MES mg.L ⁻¹	94,0 ± 6,5	92,8 ± 0,5	98,4 ± 4,0	99,2 ± 6,0	99,4 ± 1,1	99,7 ± 1,1	
Durée d'exposition (h)	189	262,88	359,55	503,55	575,92	671,92	763,36	
Qté CaCO ₃ déposée (g)	1230	1621	1878	2405	2695	3136	3510	
Vitesse de dépôt CaCO ₃ (g.h ⁻¹)	6,508	5,292	3,800	3,735	3,786	3,947	3,970	
Quantité totale MES injectée (g)	0	189,7 ± 1,15	251,5 ± 1,47	388,7 ± 2,14	196,0 ± 2,12	288,0 ± 0	275,0 ± 0,79	
Surface correspondant à la quantité MES (m ²)	0	50,5 ± 0,31	66,9 ± 0,39	103,4 ± 0,57	52,1 ± 0,56	76,6 ± 0	73,2 ± 0,21	
Taux d'inhibition (%)		18,7	41,6	42,6	41,8	39,4	39,0	
PILOTE 4	HA mg.L ⁻¹	0,16 ± 0,02	0,45 ± 0,03	1,73 ± 0,29	2,97 ± 0,13	3,88 ± 0,03	7,85 ± 0,25	
	MES mg.L ⁻¹	Pas de MES						
Durée d'exposition (h)	189	262,88	359,55	503,55	575,92	671,92	763,36	
Qté CaCO ₃ déposée (g)	1217	1613	1838	2291	2548	2903	3154	
Vitesse de dépôt CaCO ₃ (g.h ⁻¹)	6,439	5,360	3,641	3,414	3,440	3,491	3,372	
Taux d'inhibition (%)	-	16,8	43,5	47,0	46,6	45,8	47,6	

Tableau 5-2 : Vitesses de formation du dépôt et taux d'inhibition du dépôt de CaCO₃ à différentes concentrations en additif polymérique dans les installations pilotes en absence et en présence de MES

2.2. Influence de la concentration en additif polymérique sur la dispersion de MES dans l'installation du pilote 3

Dans le **tableau 5-3** ci-dessous reportent la quantité totale de HA injectée, les flux entrant, sortant et accumulé de MES à 100 % de CaCO₃ et la quantité de dépôts de CaCO₃ accumulée dans le pilote 3. Dans ce même tableau sont également reportées la quantité totale de HA injectée et la quantité de dépôts de CaCO₃ accumulée dans le pilote 4.

Durée (h)	(HA) mère dosée mg.L ⁻¹	Débit d'injection HA L.h ⁻¹	Quantité totale HA injectée (mg)	(MES) mère g.L ⁻¹	Débit d'injection de MES L.h ⁻¹	Flux MES entrant (g.h ⁻¹)	Flux MES Sortant (g.h ⁻¹)	Flux MES accumulé (g.h ⁻¹)	Quantité totale de MES sortant (g)	Quantité totale de MES accumulée (g)	Quantité totale CaCO ₃ formée (g)
71,84	92	0,064 ± 0,004	49419,2	15	0,176 ± 0,015	2,640 ± 0,22	0,165 ± 0,050	2,475	319,5	1275	3510
96,67	92	0,153 ± 0,000		15	0,172 ± 0,001	2,573 ± 0,02	0,415 ± 0,013	2,158			
144	542	0,097 ± 0,006		15	0,181 ± 0,008	2,720 ± 0,13	0,668 ± 0,145	2,052			
72,37	542	0,161 ± 0,019		15	0,185 ± 0,002	2,775 ± 0,03	0,662 ± 0,114	2,113			
96	542	0,225 ± 0,001		15	0,200 ± 0,000	3,000 ± 0	0,606 ± 0,030	2,394			
91,44	534,5	0,451 ± 0,001		15	0,201 ± 0,001	3,000 ± 0,09	0,714 ± 0,016	2,286			

Tableau 5-3 : Bilan des flux de MES entrant, sortant, accumulé et quantité totale de CaCO₃ formée dans le pilote 3-Effet de dispersion de MES par l'additif polymérique

2.3. Vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ à l'échelle locale de différents coupons

	Vitesse R ₀ fin pré-entartrage (mol.m ² .min ⁻¹)	Vitesse R _m (mol.m ² .min ⁻¹)	Vitesse R _m (mol.m ² .min ⁻¹)	Vitesse R _m (mol.m ² .min ⁻¹)	Vitesse R _m (mol.m ² .min ⁻¹)	Vitesse R _m (mol.m ² .min ⁻¹)	Vitesse R _m (mol.m ² .min ⁻¹)
PILOTE 3		MES = 94,0 ± 6,5 mg.L ⁻¹ HA = 0,21 ± 0,01 mg.L ⁻¹	MES = 92,8 ± 0,5 mg.L ⁻¹ HA = 0,51 ± 0,00 mg.L ⁻¹	MES = 98,4 ± 4,0 mg.L ⁻¹ HA = 1,91 ± 0,12 mg.L ⁻¹	MES = 99,2 ± 6,0 mg.L ⁻¹ HA = 3,10 ± 0,49 mg.L ⁻¹	MES = 99,4 ± 1,1 mg.L ⁻¹ HA = 4,03 ± 0,05 mg.L ⁻¹	MES = 99,7 ± 1,1 mg.L ⁻¹ HA = 7,99 ± 0,19 mg.L ⁻¹
Inox	5,859 10 ⁵	1,959 10 ⁵	1,902 10 ⁵	1,653 10 ⁵	1,678 10 ⁵	1,633 10 ⁵	1,528 10 ⁵
PVC immergé bassin froid	1,114 10 ⁵	1,006 10 ⁵	9,533 10 ⁶	8,084 10 ⁶	4,809 10 ⁶	4,043 10 ⁶	1,046 10 ⁶
PVC tour	1,918 10 ⁵	1,330 10 ⁵	8,541 10 ⁶	7,819 10 ⁶	6,101 10 ⁶	7,833 10 ⁶	6,639 10 ⁶
GC en PVC	3,324 10 ⁶	2,751 10 ⁷	Décrochage dépôt				
PILOTE 4		MES = 0 HA = 0,16 ± 0,02 mg.L ⁻¹	MES = 0 HA = 0,45 ± 0,03 mg.L ⁻¹	MES = 0 HA = 1,73 ± 0,29 mg.L ⁻¹	MES = 0 HA = 2,97 ± 0,13 mg.L ⁻¹	MES = 0 HA = 3,88 ± 0,03 mg.L ⁻¹	MES = 0 HA = 7,85 ± 0,25 mg.L ⁻¹
Inox	3,987 10 ⁵	1,406 10 ⁵	1,026 10 ⁵	9,376 10 ⁶	9,232 10 ⁶	9,105 10 ⁶	8,850 10 ⁶
PVC immergé bassin froid	1,036 10 ⁵	7,328 10 ⁶	2,848 10 ⁶	1,873 10 ⁶	1,579 10 ⁶	1,788 10 ⁶	1,165 10 ⁶
PVC tour	1,266 10 ⁵	1,179 10 ⁵	9,693 10 ⁶	7,064 10 ⁶	5,184 10 ⁶	7,450 10 ⁶	4,725 10 ⁶
GC en PVC	7,183 10 ⁶	2,476 10 ⁶	Décrochage dépôt				

Tableau 5-4 : Vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ à l'échelle locale de différents coupons

2.4. Vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ et taux d'inhibition à l'échelle locale de différents coupons de surface propre

Coupons propres	R ₀ (mol.m ² .min ⁻¹)	Référence	(HA) mg.L ⁻¹	(MES) mg.L ⁻¹	R _m (mol.m ² .min ⁻¹)	Taux d'inhibition (%)
Coupons PVC propre BF : Pilote 3	1,114 10 ⁵	6BAM3	7,99 ± 0,19	99,7 ± 1,1	2,820E-06	74,7
		5BAM3	4,03 ± 0,05	99,4 ± 1,1	3,043E-06	72,7
		4BAM3	3,10 ± 0,49	99,2 ± 6,0	3,122E-06	72,0
		3BAM3	1,91 ± 0,12	98,4 ± 4,0	2,021E-06	81,9
		2BAM3	0,51 ± 0,00	92,8 ± 0,5	6,999E-06	37,2
		1BAM3	0,21 ± 0,01	94,0 ± 6,5	8,392E-06	24,7

Coupons PVC propre BF : Pilote 4	1,036 10 ⁻⁵	6BAM4	7,85 ± 0,25	Pas de MES	5,174E-07	95,0
		5BAM4	3,88 ± 0,03		7,650E-07	92,6
		4BAM4	2,97 ± 0,13		1,491E-07	98,6
		3BAM4	1,73 ± 0,29		1,565E-07	98,5
		2BAM4	0,45 ± 0,03		9,644E-07	90,7
		1BAM4	0,16 ± 0,02		3,165E-06	70,4
	R₀ (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Coupons	(HA) mg.L ⁻¹	(MES) mg.L ⁻¹	R_m (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Taux d'inhibition (%)
Coupons Inox : Pilote 3	5,859 10 ⁻⁵	6BM3	7,99 ± 0,19	99,7 ± 1,1	3,361 10 ⁻⁷	99,4
		5BM3	4,03 ± 0,05	99,4 ± 1,1	2,405 10 ⁻⁷	99,6
		4BM3	3,10 ± 0,49	99,2 ± 6,0	3,522 10 ⁻⁷	99,4
		3BM3	1,91 ± 0,12	98,4 ± 4,0	1,426 10 ⁻⁷	99,8
		2BM3	0,51 ± 0,03	92,8 ± 0,5	6,195 10 ⁻⁷	98,9
		1BM3	0,21 ± 0,01	94,0 ± 6,5	1,836 10 ⁻⁶	96,9
Coupons Inox Pilote 4	3,987 10 ⁻⁵	6BM4	7,85 ± 0,25	Pas de MES	1,681 10 ⁻⁷	99,6
		5BM3	3,88 ± 0,03		2,646 10 ⁻⁷	99,3
		4BM4	2,97 ± 0,13		3,201 10 ⁻⁷	99,2
		3BM4	1,73 ± 0,30		1,267 10 ⁻⁷	99,7
		2BM4	0,45 ± 0,03		7,113 10 ⁻⁷	98,2
		1BM4	0,16 ± 0,02		2,271 10 ⁻⁶	94,3
	R₀ (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Référence	(HA) mg.L ⁻¹	(MES) mg.L ⁻¹	R_m Moyenne (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	Taux d'inhibition (%)
Coupons PVC Tour : Pilote 3	1,918 10 ⁻⁵	11TM3	7,99 ± 0,19	99,7 ± 1,1	4,166 10 ⁻⁸	99,8
		9TM3	4,03 ± 0,05	99,4 ± 1,1	1,258 10 ⁻⁷	99,3
		10TM3	3,10 ± 0,49	99,2 ± 6,0	1,596 10 ⁻⁶	91,7
		7TM3				
		8TM3	1,91 ± 0,12	98,4 ± 4,0	1,437 10 ⁻⁶	92,5
		5TM3				
		6TM3	0,51 ± 0,03	92,8 ± 0,5	1,502 10 ⁻⁶	92,2
		3TM3				
		4TM3	0,21 ± 0,01	94,0 ± 6,5	1,720 10 ⁻⁶	91,0
		1TM3				
2TM3	1,266 10 ⁻⁵	11TM4	7,85 ± 0,25	Pas de MES	2,272 10 ⁻⁸	99,8
9TM4		3,88 ± 0,03	4,891 10 ⁻⁷		96,1	
10TM4		2,97 ± 0,13	1,673 10 ⁻⁷		98,7	
7TM4						
8TM4		1,73 ± 0,30	1,403 10 ⁻⁷		98,9	
5TM4						
6TM4		0,45 ± 0,03	2,167 10 ⁻⁷		98,3	
3TM4						
4TM4		0,16 ± 0,02	6,050 10 ⁻⁷		95,2	
1TM4						
2TM4						

Tableau 5-5 : Influence de la concentration en HA sur les vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ sur les surfaces propres de différents types de coupons

3. Phase 3 : Pré-entartrage des surfaces d'installations pilotes et des surfaces de coupons

	ΔCa_0 (g.h ⁻¹)	R ₀ PVC Tour mol.m ⁻² .min ⁻¹	R ₀ GC mol.m ⁻² .min ⁻¹	R ₀ Inox mol.m ⁻² .min ⁻¹	R ₀ PVC BF mol.m ⁻² .min ⁻¹
Installation Pilote 3	5,639	1,059 10 ⁻⁵	3,324 10 ⁻⁶	9,090 10 ⁻⁵	1,114 10 ⁻⁵
Installation Pilote 4	5,183	1,049 10 ⁻⁵	7,183 10 ⁻⁶	7,081 10 ⁻⁵	1,036 10 ⁻⁵

Tableau 5-6 : Vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ dans les installations pilotes et sur les différents coupons à la fin de la phase de pré-entartrage

4. Phase 4 : Influence de la concentration en MES à concentration en additif polymérique HA constante

4.1. MES constituées de semences de calcite à 100 %

4.1.1. Bilans calciques de formation du dépôt de CaCO₃ et taux d'inhibition à l'échelle du pilote

	ΔCa_0 (g.h ⁻¹)	(HA) mg.L ⁻¹ MES mg.L ⁻¹	MES = CaCO ₃ (100 %)			
			(HA) = 0,53 ± 0,02 mg.L ⁻¹			
PILOTE 3			18,0 ± 0,4	106,5 ± 1,8	203,1 ± 0,2	300,2 ± 6,4
Qté CaCO ₃ déposée (g)	1872		2257	2601	3061	3423
Quantité totale MES injectée (g)	0		56,1 ± 0	241,9 ± 11,9	586,3 ± 0	656,6 ± 0
Surface correspondant à la quantité MES (m ²)	0		14,9 ± 0	64,3 ± 3,2	156,0 ± 0	174,7 ± 0
Bilan calcique de formation du dépôt CaCO ₃ (g.h ⁻¹)	5,639		4,010	4,778	4,792	5,028
Taux d'inhibition (%)	-		30,0	24,5	21,7	37,7
PILOTE 4			(HA) = 2,07 ± 0,10 mg.L ⁻¹			
	ΔCa_0 (g.h ⁻¹)	(HA) mg.L ⁻¹ MES mg.L ⁻¹	15,8 ± 0,4	114,8 ± 5,4	217,8 ± 18,7	300,9 ± 16,9
Qté CaCO ₃ déposée (g)	1806		2106	2397	2715	2952
Quantité totale MES injectée (g)	0		49,3 ± 0	263,7 ± 18,8	644,8 ± 55,1	681,4 ± 34,6
Surface correspondant à la quantité MES (m ²)	0		13,1 ± 0	70,1 ± 5,0	171,5 ± 14,7	181,3 ± 9,2
Bilan calcique de formation du dépôt CaCO ₃ (g.h ⁻¹)	5,440		3,125	3,226	3,313	3,292
Taux d'inhibition (%)	-		43,5	36,6	37,9	38,7

Tableau 5-7 : Bilans calciques de formation du dépôt de CaCO₃ et taux d'inhibition à l'échelle des installations pilotes

4.1.2. Vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ et taux d'inhibition à l'échelle locale des coupons

	R_0 fin pré-entartrage (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	MES = CaCO ₃ (100 %)			
		(HA) = 0,53 ± 0,02 mg.L ⁻¹			
		MES = 18,0 ± 0,4 mg.L ⁻¹	MES = 106,5 ± 1,8 mg.L ⁻¹	MES = 203,1 ± 0,2 mg.L ⁻¹	MES = 300,2 ± 6,4 mg.L ⁻¹
PILOTE 3		R_m (mol.m ⁻² .min ⁻¹)			
Inox	9,090 10 ⁻⁵	5,412 10 ⁻⁵	1,692 10 ⁻⁵	1,279 10 ⁻⁵	1,358 10 ⁻⁵
PVC immergé BF	1,114 10 ⁻⁵	1,041 10 ⁻⁵	1,790 10⁻⁵	2,485 10⁻⁵	2,564 10⁻⁵
PVC tour	1,059 10 ⁻⁵	9,737 10 ⁻⁶	4,688 10 ⁻⁶	2,083 10 ⁻⁶	1,913 10 ⁻⁶
GC en PVC	3,324 10 ⁻⁶	2,957 10 ⁻⁶	2,646 10 ⁻⁶	2,325 10 ⁻⁶	2,121 10 ⁻⁶
PILOTE 4		(HA) = 2,07 ± 0,10 mg.L ⁻¹			
		MES = 15,8 ± 0,4 mg.L ⁻¹	MES = 114,8 ± 5,4 mg.L ⁻¹	MES = 217,8 ± 18,7 mg.L ⁻¹	MES 300,9 ± 16,9 mg.L ⁻¹
	R_0 fin pré-entartrage (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R_m (mol.m ⁻² .min ⁻¹)			
Inox	7,081 10 ⁻⁵	5,770 10 ⁻⁵	8,167 10 ⁻⁶	6,791 10 ⁻⁶	7,594 10 ⁻⁶
PVC immergé BF	1,036 10 ⁻⁵	8,657 10 ⁻⁶	6,580 10 ⁻⁶	1,548 10⁻⁵	1,6375 10⁻⁵
PVC tour	1,049 10 ⁻⁵	8,447 10 ⁻⁶	5,333 10 ⁻⁶	4,800 10 ⁻⁶	4,630 10 ⁻⁶
GC en PVC	7,183 10 ⁻⁶	6,388 10 ⁻⁶	5,638 10 ⁻⁶	5,099 10 ⁻⁶	4,835 10 ⁻⁶

Tableau 5-8 : Vitesses de croissance du dépôt à l'échelle locale de différents coupons disposés dans les différents points des installations pilotes-MES constituées de 100 % de semences de calcite

4.2. MES constituées du mélange de semences de calcite à 97,3 %, de silice à 6,7 % et d'illite à 3 %

4.2.1. Bilans calciques de croissance du dépôt de CaCO₃ et taux d'inhibition à l'échelle du pilote

		MES = CaCO ₃ (90,3 %) + SiO ₂ (6,7 %) + Illite (3 %)			
		(HA) = 0,53 ± 0,02 mg.L ⁻¹			
		MMES mg.L ⁻¹			
PILOTE 3		21,5 ± 0,4	105,0 ± 1,8	206,9 ± 1,4	307,1 ± 6,4
Qté CaCO ₃ déposée (g)		3801	4067	4387	4657
Bilan calcique de formation dépôt CaCO ₃ (g.h ⁻¹)		3,943	3,690	3,328	3,336
Taux d'inhibition (%)		43,0	37,2	31,0	25,3
		(HA) = 2,07 ± 0,10 mg.L ⁻¹			
		MMES mg.L ⁻¹			
PILOTE 4		23,2 ± 5,1	108,1 ± 6,3	199,6 ± 16,2	305,0 ± 13,2
Qté CaCO ₃ déposée (g)		3306	3548	3816	4032
Bilan calcique de formation dépôt CaCO ₃ (g.h ⁻¹)		3,692	3,352	3,216	3,000
Taux d'inhibition (%)		47,1	45,5	43,0	41,4

Tableau 5-9 : Bilans calciques de croissance du dépôt et taux d'inhibition de croissance à l'échelle des installations pilotes-
MES constituées du mélange de semences de calcite à 90,7 %, de silice à 6,7 % et d'illite à 3 %

4.2.2. Vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ et taux d'inhibition à l'échelle locale des coupons

		MMES = CaCO ₃ (90,3 %) + SiO ₂ (6,7 %) + Illite (3 %)			
		(HA) = 0,53 ± 0,02 mg.L ⁻¹			
		MMES = CaCO ₃ (90,3 %) + SiO ₂ (6,7 %) + Illite (3 %)			
PILOTE 3		MMES = 21,5 ± 0,4 mg.L ⁻¹	MMES = 105,0 ± 1,8 mg.L ⁻¹	MMES = 206,9 ± 1,4 mg.L ⁻¹	MMES = 307,1 ± 6,4 mg.L ⁻¹
		R _m (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _m (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _m (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _m (mol.m ⁻² .min ⁻¹)
Inox		1,281 10 ⁻⁵	9,104 10 ⁻⁶	4,391 10 ⁻⁶	4,287 10 ⁻⁶
PVC immergé bassin froid		2,304 10⁻⁵	2,450 10⁻⁵	2,802 10⁻⁵	2,864 10⁻⁵
PVC tour		2,065 10 ⁻⁶	4,564 10 ⁻⁶	5,747 10 ⁻⁶	8,610 10 ⁻⁶
GC en PVC		Pas de prise de poids	Pas de prise de poids	1,336 10 ⁻⁷	4,302 10 ⁻⁷
PILOTE 3		Taux d'inhibition de la croissance du dépôt sur des coupons dans l'installation pilote 3			
Inox		85,9	90,0	95,2	95,3
PVC immergé bassin froid		Vitesses de croissance supérieures à la vitesse de référence : forte influence de MMES			
PVC tour		80,5	56,9	45,7	18,7
GC en PVC		100	100	96,0	87,1
		(HA) = 2,07 ± 0,10 mg.L ⁻¹			
		MMES = CaCO ₃ (90,3 %) + SiO ₂ (6,7 %) + Illite (3 %)			
PILOTE 4		MMES = 23,2 ± 5,1 mg.L ⁻¹	MMES = 108,1 ± 6,3 mg.L ⁻¹	MMES = 199,6 ± 16,2 mg.L ⁻¹	MMES = 305,0 ± 13,2 mg.L ⁻¹
		R _m (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _m (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _m (mol.m ⁻² .min ⁻¹)	R _m (mol.m ⁻² .min ⁻¹)
Inox		1,120 10 ⁻⁵	7,688 10 ⁻⁶	8,761 10 ⁻⁶	7,027 10 ⁻⁶
PVC immergé bassin froid		1,452 10⁻⁵	1,532 10⁻⁵	1,624 10⁻⁵	1,635 10⁻⁵
PVC tour		1,951 10 ⁻⁶	4,762 10 ⁻⁶	6,376 10 ⁻⁶	7,714 10 ⁻⁶
GC en PVC		1,467 10 ⁻⁶	1,628 10 ⁻⁶	1,736 10 ⁻⁶	2,151 10 ⁻⁶
PILOTE 4		Taux d'inhibition de la croissance du dépôt sur des coupons dans l'installation pilote 4			
Inox		84,2	89,1	87,6	90,1
PVC immergé bassin froid		Vitesses de croissance supérieures à la vitesse de référence : forte influence de MMES			
PVC tour		81,4	54,6	39,2	26,5
GC en PVC		79,6	77,3	75,8	70,1

Tableau 5-10 : Vitesses de croissance du dépôt de CaCO₃ et taux d'inhibition à l'échelle locale de différents coupons disposés dans les installations pilotes

5. Contrôles de la concentration résiduelle en additif polymérique dans les solutions et dans les dépôts solides

Pendant tous les essais menés dans les phases 2 et 4 où l'additif polymérique est injecté dans les installations pilotes, la concentration résiduelle en additif dans la solution circulante a été dosée avant chaque modification de consigne de paramètre d'intérêt. Le dosage d'additif polymérique est réalisé par la spectrophotométrie UV-VIS suivant le protocole mis au point dans le chapitre 3 et présenté dans l'ANNEXE 3-3. Les résultats de l'ensemble de dosages de la concentration résiduelle en additif dans la solution circulante de chaque installation pilote sont reportés dans le **tableau 5-11** de l'ANNEXE 5-6.

Il faut noter que, durant la phase 2, la concentration résiduelle en additif polymérique restant dans la solution circulante est systématiquement inférieure à la limite de quantification (LQ) de la méthode de dosage ($LQ = 0,1 \text{ mg.L}^{-1}$) dans l'installation pilote 3 où les MES sont apportées à raison de $97,3 \pm 4,4 \text{ mg.L}^{-1}$. Ce qui suggère que les MES apportées associées à la surface de l'installation pilote 3 déjà recouverte du dépôt de CaCO_3 ont contribué à la consommation des molécules d'additif polymérique dans la solution circulante. Cependant, dans l'installation pilote 4 où aucune MES n'est apportée, les molécules d'additif polymérique injectées ne sont pas totalement consommées par la présence du dépôt de CaCO_3 accumulé pendant la phase de pré-entartrage des installations (concentrations résiduelles supérieures à la LQ, cf. **tableau 5-11** de l'ANNEXE 5-6). Pour la phase 4, où les concentrations en additif polymérique dans les deux installations pilotes sont maintenues respectivement constantes (pilote 3 : (HA) = $0,53 \pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$ et pilote 4 : (HA) = $2,07 \pm 0,10 \text{ mg.L}^{-1}$) avec les différentes concentrations en MES et en MMES, les concentrations résiduelles dans la solution circulante restent également inférieures à la LQ (cf. **tableau 5-12** de l'ANNEXE 5-6).

5.1. Suivis de la concentration résiduelle en additif dans la solution circulante dans les installations pilotes – Phase 2

	Concentration en additif de travail dans le circuit mg.L^{-1}	Concentration résiduelle dans le bassin froid
PILOTE 3 : MES (calcite) $97,3 \pm 4,4 \text{ mg.L}^{-1}$ + HA à différentes concentration	$0,21 \pm 0,01$	< LQ (*)
	$3,10 \pm 0,49$	< LQ
	$4,03 \pm 0,06$	< LQ
	$7,99 \pm 0,19$	< LQ
PILOTE 4 : Pas de MES avec HA différentes à concentrations	$0,16 \pm 0,02$	< LQ
	$2,97 \pm 0,13$	2,742
	$3,88 \pm 0,04$	1,370
	$7,85 \pm 0,25$	5,356

(*) LQ : limite de quantification = $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (Spectrophotomètre UV avec cuve en quartz de 10 cm de trajet optique)

Tableau 5-11 : Concentration en HA résiduelle dans les solutions circulantes dans les installations avant modification de la consigne de concentration en HA

5.2. Suivis de la concentration résiduelle en additif dans la solution circulante dans les installations pilotes – Phase 4

	Phase 2 – MES (CaCO ₃ à 100 %)		Phase 2 – MES (90,3 % CaCO ₃ , 6,7 % SiO ₂ , 3 % illite)	
	Concentration en MES dans le circuit mg.L ⁻¹	Concentration résiduelle dans le bassin froid	Concentration en MES dans le circuit mg.L ⁻¹	Concentration résiduelle dans le bassin froid
PILOTE 3 HA = 0,53 ± 0,02 mg.L ⁻¹	18,0 ± 0,4	< LQ (*)	21,5 ± 0,4	< LQ
	106,5 ± 1,8	< LQ	105,0 ± 1,8	< LQ
	203,1 ± 0,2	< LQ	206,9 ± 1,4	< LQ
	300,2 ± 6,4	< LQ	307,1 ± 6,4	< LQ
PILOTE 4 HA = 2,07 ± 0,10 mg.L ⁻¹	15,8 ± 0,4	< LQ	23,2 ± 5,1	< LQ
	114,8 ± 5,4	< LQ	108,1 ± 6,3	0,13
	217,8 ± 18,7	< LQ	199,6 ± 16,2	< LQ
	300,9 ± 16,9	< LQ	305,0 ± 13,2	< LQ

(*) LQ : limite de quantification = 0,1 mg.L⁻¹ (Spectrophotomètre UV avec cuve en quartz de 10 cm de trajet optique)

Tableau 5-12 : Concentration en HA résiduelle dans les solutions circulantes dans les installations avant modification de la consigne de concentration en HA

5.3. Contrôles de la présence des molécules d’additif polymérique dans les dépôts solides – Phase 2

A la fin de la phase 2, les dépôts de CaCO₃ formés et accumulés dans le bassin « froid » de chacune des installations pilotes sont récupérés afin de procéder au contrôle de la présence des molécules d’additif polymérique adsorbées sur ces dépôts solides, permettant de consolider les résultats obtenus précédemment.

Ne disposant pas de protocole de dosage de l’additif dans les dépôts solides, il est proposé de réaliser une attaque à l’acide HCl de ces dépôts solides afin d’utiliser la méthode de dosage disponible. Pour ce faire, 1 g de dépôt sec est dissous dans 100 mL d’une solution d’acide HCl à 3 M afin de libérer les molécules de HA dans la solution d’acide :



Après filtration, le pH de la solution est ajusté à 8-8,5 à l’aide des pastilles de NaOH afin de limiter la variation du volume de la solution. Le dosage est réalisé par la spectrophotométrie suivant le protocole habituel de dosage présenté dans l’ANNEXE 3-3. Afin de limiter les interférences de Ca²⁺ avec les réactifs de dosage, l’EDTA est ajouté à la solution pour complexer préalablement les ions Ca²⁺ avant l’introduction de réactifs. Les concentrations en additif polymérique dans les dépôts solides exprimées en mg d’additif.g⁻¹ de dépôts sont présentées dans le **tableau 5-13** de l’ANNEXE 5-6 pour la fin de la phase 2 et dans le **tableau 5-14** de l’ANNEXE 5-6 pour la fin de la phase 4.

Les résultats de dosage obtenus sur les différents échantillons solides prélevés dans les bassins « froids » des installations pilotes et sur les coupons de garnissage commercial (GC), révèlent la présence de molécules d’additif polymérique à différentes concentrations dans les solides. Il est à noter que les concentrations en additif dans les échantillons solides provenant de l’installation pilote 3 sont très

inférieures à celles dosées dans les échantillons de l'installation pilote 4. Les faibles concentrations en additif dans les dépôts solides de l'installation pilote 3 peuvent être attribuées à la perte des molécules adsorbées sur les MES dispersées dans la purge de l'installation.

Les échantillons de dépôts solides prélevés dans les bassins « froids » et sur les coupons de garnissage commercial (GC) des installations pilotes à la fin des phases 2 et 4 sont caractérisés par la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) et les spectres d'absorption correspondant sont reportés sur la **figure 5-6-1**.

Les semences de calcite de référence sont caractérisées par 4 principaux spectres d'infra-rouge répartis sur différents nombres d'onde (1795,48 – 1405,90 – 872,88 – 712,02 cm^{-1}). Ces spectres de calcite sont en accord avec les résultats rapportés dans les travaux de J-H Gan *et al.* [231]. Les semences du mélange de CaCO_3 à 90,3 %, de SiO_2 à 6,7 % et d'illite à 3 % sont caractérisées par 5 principaux spectres d'infra-rouge répartis sur différents nombres d'onde (1795,21 – 1417,03 – 1100,23 – 873,20 – 712,18 cm^{-1}). Le spectre situé au nombre d'onde de 1100,23 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation du groupement Si-O-Si représente la présence de la silice utilisée dans le mélange.

L'adsorption des molécules sur les dépôts solides se traduit par la réduction de l'intensité des spectres de semences de référence (calcite et mélange). Cette réduction est d'autant plus importante que la concentration en additif polymérique dans les dépôts solides est forte. Rappelons que les valeurs de concentration en additif reportées sur la **figure 5-6-1** ont été obtenues par dosage spectrophotométrique après l'attaque à l'acide HCl de ces dépôts (cf. **tableaux 5-12 et 5-13** de l'ANNEXE 5-6).

Ces derniers résultats confirment que la disparition de l'additif polymérique de la solution circulante présentée dans les **tableaux 5-10 et 5-11** de l'ANNEXE 5-6 se traduit par l'adsorption de ses molécules sur la surface de dépôts solides de CaCO_3 accumulés dans les bassins « froids » des installations pilotes et également sur les dépôts solides adhérents à la surface de différents coupons, notamment les coupons de garnissage commercial (cf. **tableaux 5-12 et 5-13** de l'ANNEXE 5-6).

Fin de la phase 2		
Installation	Echantillon de dépôts solides	(HA) mg/g dépôts
PILOTE 3	Parois du bassin froid	1,001
	Fond du bassin froid	0,353
	GC tour	1,799
PILOTE 4	Parois du bassin froid	7,358
	Fond du bassin froid	0,603
	GC tour	6,094

Tableau 5-13 : Dosage des molécules d'additif polymérique dans les dépôts solides – Contrôles de la présence d'additif dans les dépôts par dosage spectrophotométrique UV-VIS après une attaque à l'acide HCl

5.4. Contrôles de la présence des molécules d'additif polymérique dans les dépôts solides – Phase 4

Fin de la phase 4		
Installation	Echantillon de dépôts solides	(HA) mg/g dépôts
PILOTE 3	Parois du bassin froid	0,029
	Fond du bassin froid	0,501
	GC tour	0,754
PILOTE 4	Parois du bassin froid	9,455
	Fond du bassin froid	0,900
	GC tour	7,052

Tableau 5-14 : Dosage des molécules d'additif polymérique dans les dépôts solides – Contrôles de la présence d'additif dans les dépôts par dosage spectrophotométrique UV-VIS après une attaque à l'acide HCl

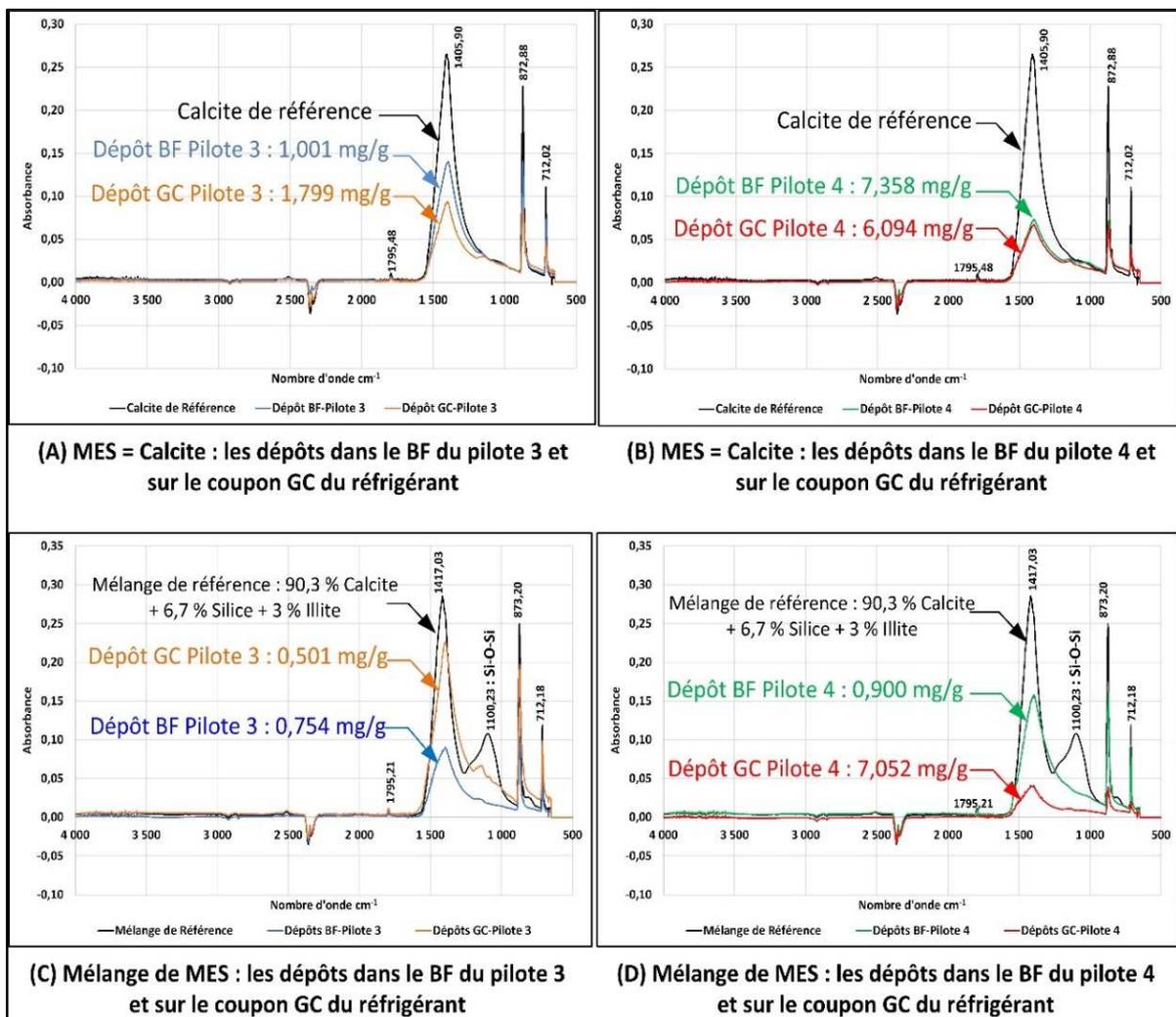


Figure 5-6-1 : Spectres d'Infra-rouge des échantillons de dépôts solides-Contrôle de la présence des molécules d'additif adsorbées sur les dépôts

ANNEXE 5-7 : Tableaux de comparaison des bilans calciques simulés par le logiciel CooliSS à différents facteurs d'efficacité de l'additif polymérique avec les bilans calciques suivis sur les installations pilotes

Les valeurs reportées dans ces tableaux sont des valeurs moyennées en °f (degré français) sur la durée de chacune des 4 phases de simulation par le logiciel CooliSS et des essais sur les installations pilotes.

	Inox : (1 - b) = 0,724 - PVC : (1 - b) = 0,591				
	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4.1	Phase 4.2
CooliSS P3	19,1 ± 2,7	13,6 ± 2,6	18,6 ± 2,5	14,3 ± 0,8	13,5 ± 0,5
Pilote 3	24,1 ± 2,6	12,4 ± 3,3	17,3 ± 1,7	11,9 ± 3,9	11,7 ± 2,0
CooliSS P4	20,7 ± 1,7	15,8 ± 2,0	18,4 ± 2,6	14,1 ± 1,0	13,1 ± 0,6
Pilote 4	24,4 ± 2,7	9,7 ± 3,8	16,4 ± 1,5	9,1 ± 1,3	8,9 ± 1,3

	Inox : (1 - b) = 0,753 - PVC : (1 - b) = 0,785				
	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4.1	Phase 4.2
CooliSS P3	19,1 ± 2,7	10,5 ± 2,1	18,6 ± 2,5	11,1 ± 0,6	10,5 ± 0,4
Pilote 3	24,1 ± 2,6	12,4 ± 3,3	17,3 ± 1,7	11,9 ± 3,9	11,7 ± 2,0
CooliSS P4	20,7 ± 1,7	12,4 ± 1,6	18,4 ± 2,6	11,0 ± 0,8	10,1 ± 0,5
Pilote 4	24,4 ± 2,7	9,7 ± 3,8	16,4 ± 1,5	9,1 ± 1,3	8,9 ± 1,3

	Inox : (1 - b) = 0,781 - PVC : (1 - b) = 0,978				
	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4.1	Phase 4.2
CooliSS P3	19,1 ± 2,7	2,1 ± 0,5	18,6 ± 2,5	1,8 ± 0,3	2,1 ± 0,3
Pilote 3	24,1 ± 2,6	12,4 ± 3,3	17,3 ± 1,7	11,9 ± 3,9	11,7 ± 2,0
CooliSS P4	20,7 ± 1,7	2,6 ± 0,5	18,4 ± 2,6	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,2
Pilote 4	24,4 ± 2,7	9,7 ± 3,8	16,4 ± 1,5	9,1 ± 1,3	8,9 ± 1,3