

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de

Magister

En Chimie Analytique et physique

INTITULE

ETUDE DU CARACTERE INCRISTANT DES EAUX
ET SON INHIBITION PAR DES ESSAIS
CHIMIQUES ET D'ELECTRODEPOSITION

Par

M^{elle} LABIOD KOTBIA

Soutenance le 10/10/2010

Devant le jury

| | | | |
|--------------------|------------|---------------------------|--------------|
| Mr A. CHIBANI | Professeur | Université de Constantine | Président |
| Mme S. GHIZELLAOUI | MC | Université de Constantine | Rapporteur |
| Mme H. MOUSSERE | MC | Université de Constantine | Examinatrice |
| Mr C.MOUATZ | Professeur | Université de Constantine | Examinateur |

REMERCIEMENTS

Je remercie très sincèrement Monsieur le professeur A.CHIBANI pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame S.GHIZELLAOUI, Maître de conférences à l'université de Constantine, pour son encadrement, ses précieux conseils, son orientation méthodologique, sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse.

Je remercie également Madame H.MOUSSER, Maître de conférences à l'université de Constantine d'avoir accepté de juger ce travail et d'avoir bien voulu siéger à ce jury.

Je remercie vivement Monsieur C.MOUATS professeur à l'université de Constantine d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et faire partie de ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Melle Boulkroune Mina, Melle Semine Ras Hadda et Mr Said M^{ed} El Hadi pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ; de près ou de loin, ont participé à la réalisation de cette étude.

Dédicace

A mon cher papa qui n'a pas cessé de m'encourager et m'a fourni tous les moyens nécessaires pour réaliser ce travail.

A ma chère mère qui m'a soutenue et m'a poussé à persévérer.

A mes adorables frères et sœurs.

A mes beaux frères.

A ma nièce ikram

A mes neveux assaad, mehdi et khalil

A mes ami(e)s.

Dédicace

A mon cher papa qui n'a pas cessé de m'encourager et m'a fourni tous les moyens nécessaires pour réaliser ce travail.

A ma chère mère qui m'a soutenue et m'a poussé à persévérer.

A mes adorables frères et sœurs.

A mes beaux frères.

A ma nièce ikram

A mes neveux assaad, mehdi et khalil

A mes ami(e)s.

REMERCIEMENTS

Je remercie très sincèrement Monsieur le professeur A.CHIBANI pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de ce mémoire.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Madame S.GHIZELLAOUI, Maître de conférences à l'université de Constantine, pour son encadrement, ses précieux conseils, son orientation méthodologique, sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse.

Je remercie également Madame H.MOUSSER, Maître de conférences à l'université de Constantine d'avoir accepté de juger ce travail et d'avoir bien voulu siéger à ce jury.

Je remercie vivement Monsieur C.MOUATS professeur à l'université de Constantine d'avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et faire partie de ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Melle Boulkroune Mina, Melle Semine Ras Hadda et Mr Said M^{ed} El Hadi pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ; de près ou de loin, ont participé à la réalisation de cette étude.

SOMMAIRE

| | |
|--------------------------|----------|
| INTRODUCTION..... | 1 |
|--------------------------|----------|

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

| | |
|---|----------|
| I. Entartrage | 3 |
| II. Le tartre et le carbonate de calcium | 3 |
| II.1. les systèmes cristallins..... | 3 |
| II.1.1. La calcite | 3 |
| II.1.2. L'aragonite | 4 |
| II.1.3. La vatérite | 4 |
| II.2. Solubilité dans l'eau | 5 |
| II.3. Les équilibres chimiques | 6 |
| II.3.1. Les équilibres carboniques | 7 |
| II.3.2. Les équilibres calcocarboniques..... | 8 |
| II.3.3. Titre hydrotimétrique (TH) et alcalimétrique complet (TAC)..... | 9 |
| II.3.4. Influence de la température et de la force ionique sur les équilibres carboniques et calcocarboniques..... | 11 |
| II.3.4.1. Influence de la température..... | 11 |
| II.3.4.2. Correction de la force ionique..... | 12 |
| II.4. Représentation graphique de Legrand et Poirier | 13 |
| II.4.1. Principe de la représentation graphique..... | 14 |
| II.4.2. Courbe d'équilibre calcocarbonique | 16 |
| II.4.3. Eaux en équilibre avec l'atmosphère..... | 19 |
| II.5. Les phases de la précipitation du carbonate de calcium | 21 |
| II.5.1. La germination..... | 21 |
| II.5.2. La croissance | 21 |

| | |
|---|-----------|
| III. Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau | 21 |
| III.1. Chronoampérométrie..... | 22 |
| III.1.1. Principe..... | 22 |
| III.1.2. Dispositif expérimental..... | 22 |
| III.1.3. Interprétation d'une courbe chronoampérométrique..... | 23 |
| III.1.4. Indice d'entartrage et indice d'efficacité..... | 24 |
| III.2. La chronoélectrogravimétrie (CEG)..... | 25 |
| IV. Les traitements antitartre..... | 28 |
| IV.1. Les traitements chimiques | 28 |
| IV.1.1. Décarbonatation..... | 28 |
| IV.1.2. Vaccination acide..... | 29 |
| IV.1.3. Sequestration..... | 29 |
| IV.1.4. Adoucissement..... | 30 |
| IV.2. Traitements physicochimiques par les tartrifuges..... | 30 |
| IV.2.1. L'effet tartrifuge..... | 30 |
| IV.2.2 Principales familles de tartrifuges | 31 |
| IV.3. Traitements physiques..... | 32 |
| IV.3.1. Electrolytiques..... | 32 |
| IV.3.2. Electromagnétiques..... | 32 |
| IV.3.3. Ultrasoniques..... | 32 |

Chapitre II

Partie expérimentale

| | |
|---|-----------|
| I. Site d'Etude..... | 33 |
| I.1. Ressources en eau du Hamma | 33 |
| I.2. Ressources en eau de Fourchi | 33 |
| II. Echantillonnage..... | 36 |
| III. Modes d'échantillonnage des eaux..... | 36 |
| IV. Paramètres mesurés..... | 36 |

| | |
|---|-----------|
| V. Essais d'entartrage accéléré..... | 37 |
| V.1. Matériel utilisé..... | 37 |
| V.2. Mode opératoire..... | 38 |
| VI. Essais d'adoucissement chimique des eaux | 39 |
| VI.1. Matériel utilisé | 39 |
| VI.2. Mode opératoire..... | 39 |
| VI.3. Evaluation du taux d'abattement..... | 42 |

Chapitre III

Résultats et discussion

| | |
|---|-----------|
| I. Evaluation de la qualité des eaux étudiées (Hamma, Fourchi) | 43 |
| I.1. Température..... | 43 |
| I.2. pH | 44 |
| I.3. La Conductivité | 44 |
| I.4. L'oxygène dissous | 45 |
| I.5. Les bicarbonates..... | 45 |
| I.6. La dureté totale..... | 46 |
| I.7. Calcium..... | 46 |
| I.8. Magnésium | 47 |
| I.9. Les Chlorures..... | 47 |
| I.10. Les sulfates..... | 47 |
| I.11. Conclusion..... | 48 |
| II. Essais d'entartrage accéléré | 49 |
| II.1. Essais d'entartrage accéléré sur l'eau brute du Hamma et Fourchi..... | 49 |
| II.2. Influence de la température sur les eaux du Hamma et Fourchi..... | 51 |
| III. Inhibition de l'entartrage par chronoampérométrie..... | 53 |
| III.1. Inhibition de l'entartrage par KH_2PO_4 | 53 |
| III.2. Inhibition de l'entartrage par Na_2CO_3 | 57 |
| III.3. Inhibition de l'entartrage par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 61 |

| | |
|---|-----------|
| IV. Conclusion..... | 65 |
| V. Adoucissement des eaux dures par voie chimique..... | 66 |
| V.1. Adoucissement de l'eau à la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) | 66 |
| V.2. Adoucissement de l'eau au carbonate de sodium (Na_2CO_3)..... | 67 |
| V.3. Adoucissement de l'eau au dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) | 69 |
| VI. Evaluation du taux d'abattement des eaux du Hamma et Fourchi | 72 |
| VII. Spectre IR des précipités | 77 |
| VIII. Conclusion..... | 79 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE..... | 80 |
| | |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 82 |
| | |
| ANNEXES..... | 90 |

Liste des abréviations :

TH : Titre hydrotimétrique

TAC : Titre alcalimétrique complet

TA : Titre alcalimétrique

K_S : produit de solubilité

E_A : Entartrage accéléré

t_E : temps d'entartrage

i_{res} : courant résiduel

i : Indice d'entartrage

I_E : indice d'efficacité

CEG : la chronoélectrogravimétrie

V_E : vitesse d'entartrage

t_G : temps de germination

C_E : Conductivité électrique

O_2d : Oxygène dissous

OMS : organisation mondiale de la santé

IR : Infrarouge

INTRODUCTION GENERALE

I. Introduction :

Les eaux souterraines du Hamma et Fourchi qui alimentent les villes de Constantine et Ain M'lila en eau potable sont issues de terrains calcaires.

Ces eaux sont très dures car elles sont chargées en hydrogénocarbonate de calcium et sont susceptibles de déposer de grandes quantités de carbonate de calcium (entartrage).

Selon ROSSET (1992) les conséquences techniques et économiques néfastes du tartre sont :

- obstruction partielle ou totale des canalisations avec affaiblissement des débits,
- diminution des échanges thermiques,
- grippage des dispositifs d'arrêt (vannes, robinets),
- colmatage des échangeurs thermiques, des filtres etc.

Un certain nombre de traitements chimiques (GABRIELLI et al. (1996), VASINA et GUSEVA (1999), LEDION et al. (2002), PIN LIN et SINGER (2006)), électrochimiques (KHALIL et al. (1992), LEROY et al. (1993), ROSSET et al. (1997), KETRANE et al. (2009), MARTINOD et al. (2009) et par nanofiltration (BANNOUD (2001), GHIZELLAOUI et al. (2005), KHALIK et PRAPTOWIDODO (2000)) ont été utilisés pour limiter la précipitation du tartre.

D'autres études ont porté sur l'influence de cations métalliques, (Cu, Fe, Zn, Mn) sur la précipitation du carbonate de calcium en utilisant les tests PCR (précipitation contrôlée rapide) (LEDION et al.(1997)) , GHIZELLAOUI et al . (2004), potentialité d'entartrage (PERNOT (1997), Ferreux et al. (1994)) et les tests polyéthylène (LEDION et al. (1993).

Le but de notre travail consiste à évaluer et inhiber le pouvoir entartrant des eaux dures du Hamma et Fourchi en utilisant la chronoampérométrie (procédé électrochimique) et une autre méthode chimique en présence de (KH_2PO_4 , Na_2CO_3 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

La chaux et le carbonate de sodium sont utilisés à cause de leur très bas prix.

L'inhibiteur d'entartrage KH_2PO_4 a la propriété de s'adsorber sur les germes de carbonate de calcium et de modifier leur croissance et leur morphologie. En outre, il agit par effet de seuil (sa concentration efficace est très faible de l'ordre du mg/L) (Rosset et al. (1997)).

Dans le but de suivre la cinétique de formation du carbonate de calcium. La technique d'entartrage accéléré a été mise au point par LEDION et al. (1985).

Son principe consiste à recouvrir de carbonate de calcium une surface métallique portée à un potentiel négatif fixe de (-1V) par rapport à une électrode de référence saturée en KCl.

L'essai chimique en présence de (KH_2PO_4 , Na_2CO_3 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$) peut nous apporter des traitements d'adoucissement partiels et contribuer à résoudre le problème d'entartrage.

La première partie de ce travail concerne l'étude bibliographique où l'on décrit dans un premier temps, l'entartrage, la cristallisation du tartre avec ses principales phases. La représentation graphique de LEGRAND et POIRIER, puis dans un second temps, les principaux procédés électrochimiques utilisés pour caractériser le pouvoir entartrant d'une eau à savoir :

- La chronoampérométrie.

- L'électrogravimétrie.

En dernier lieu, les traitements antitartre (chimiques, physico-chimiques et physiques) adoptés aux eaux ayant différentes duretés.

Dans la seconde partie, la description des modes de prélèvement d'eaux avec les méthodes expérimentales utilisées est nécessaire.

La dernière partie porte d'une part sur l'évaluation de la qualité des eaux dures utilisées (Hamma, Fourchi).

Et d'autre part, sur l'application des procédés (chronoampérométrie et chimique) sur ces eaux dures avec l'analyse des dépôts récupérés.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Entartrage :

L'entartrage est un phénomène qui apparaît lorsqu'une surface se trouve au contact d'une eau qualifiée d'incrustante, c'est à dire susceptible d'entraîner la formation d'un produit de très faible solubilité sous la forme d'un dépôt adhérent. Dans le cas des eaux naturelles le composé susceptible de précipiter le premier est le carbonate de calcium (LEDION et al. (1980)).

II. Le tartre et le carbonate de calcium :

Le carbonate de calcium est le constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subis. La température, la nature et l'état de corrosion des tuyauteries. On citera principalement CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et des sels de divers métaux (ZIDOUNE, 1996).

II.1. Les systèmes cristallins :

Selon (ROQUES (1990) in KHALIL (1994)), il existe trois variétés cristallographiques de carbonate de calcium.

II.1.1. La calcite :

Sa maille élémentaire est rhomboédrique à face centrée, de sorte que si l'on considère le cristal perpendiculairement à son axe ternaire, il est constitué par l'empilement alternatif d'un plan d'ions Ca^{2+} et d'un plan d'ions carbonate, avec inversion de l'orientation de l'ion plan CO_3^{2-} d'un plan à l'autre. Par précipitation, on obtient le faciès rhomboédrique (Figure, 1).



Figure 1 : La calcite

II.1.2. L'aragonite:

l'aragonite est orthorhombique pseudo-hexagonale et se présente en général sous forme d'aiguille (Figure, 2), elle est métastable à température ordinaire et se transforme en calcite.



Figure 2 : L'aragonite

II.1.3. La vaterite :

Cette variété est hexagonale. Du fait de sa grande instabilité au contact de l'eau à température ambiante, ses caractéristiques sont mal connues. Le faciès le plus courant est en lentille (Figure, 3) ; mais on rencontre aussi des faciès en forme de " roses des sables " (Figure, 4).



Figure 3 : La vaterite « lentille »



Figure 4 : La vaterite « rose des sables »

II.2. Solubilité dans l'eau :

La forme cristalline stable à la température ordinaire est la calcite.

- La calcite est la moins soluble ($pK'_s = 8.35$), elle précipite à froid.
- L'aragonite est plus soluble que la calcite ($pK'_s = 8.22$), elle précipite à chaud ($T > 60^\circ\text{C}$).
- La forme vaterite est la plus instable des trois formes cristallographiques de CaCO_3 , son identification est difficile. La solubilité du carbonate de calcium augmente avec la température comme le montre (Tableau, 1).

Tableau1 : Solubilité dans l'eau des différentes variétés de carbonate de calcium, selon (ROQUES, 1990).

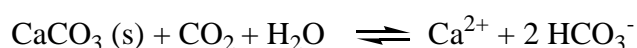
| Forme cristalline | Solubilité (mg.L^{-1}) | |
|-------------------|-----------------------------------|----------------------|
| | à 25°C | à 50°C |
| Calcite | 14.43 | 15.04 |
| Aragonite | 15.28 | 16.17 |

Ceci pourrait sembler en contradiction avec le fait que l'entartrage est plus important à chaud qu'à froid. En réalité, ceci est dû à la diminution de la solubilité du CO_2 quand la température s'élève (Tableau, 2).

Tableau 2: Coefficient de Henry, pressions partielles et concentration de CO₂ dissous (dans une eau en équilibre avec l'atmosphère) à différentes températures.

| Température (°C) | 5 | 15 | 25 | 60 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| Coefficient de Henry(x10 ³) (bar.mg ⁻¹ .L ⁻¹) | 0.3640 | 0.7077 | 0.6835 | 1.4114 |
| Pression partielle PCO ₂ (bars) | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 | 0.0003 |
| Concentration en CO ₂ (mg.L ⁻¹) | 0.82 | 0.59 | 0.44 | 0.21 |

Ce phénomène est lié d'après la réaction :



au déplacement de l'équilibre calcocarbonique. On remarque que la solubilité du CO₂ diminue d'un facteur 4 quand on passe de 5 à 60°C. Ce résultat explique qu'une eau au contact de l'atmosphère soit plus entartrante à chaud qu'à froid.

II.3. Les équilibres chimiques :

Les eaux naturelles contiennent en solution de nombreuses espèces chimiques à des concentrations très différentes selon leurs origines. On peut les classer en deux groupes selon (LEGRAND et al. (1981)).

- Les éléments "fondamentaux" :

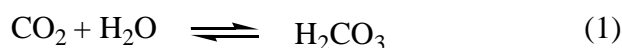
CO₂ libre, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻, H⁺, OH⁻, Ca²⁺, qui participent aux équilibres carboniques et calcocarbonique.

- Les éléments "caractéristiques" :

Mg²⁺, Na⁺, K⁺ pour les cations et SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ pour les anions. Aucun de ces ions n'intervient dans les équilibres précédents si ce n'est par leur action sur la force ionique de la solution.

II.3.1. Les équilibres carboniques :

Lorsque l'on dissout CO₂ dans l'eau on a l'équilibre suivant :



de constante :

$$k'o = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = 10^{-1.5}$$

à température ordinaire de sorte qu'il n'existe que 3% de dioxyde de carbone sous la forme H₂CO₃.

Ce dernier a en solution, le comportement d'un diacide selon :



de constante :

$$K' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$



de constante :

$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Si on note:

$$[\text{CO}_2 (\text{libre})] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2]$$

On écrit l'équilibre:



et on peut poser :

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2 (\text{libre})]} = \frac{K'}{[1 + (1 / k'o)]}$$

Pour alléger l'écriture dans la suite CO₂ (libre) sera noté [CO₂]. On a en outre l'autoprotolyse de l'eau :



de constante $K_i = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$. Toutefois, LEGRAND et POIRIER (Contrairement à la nomenclature internationale) désignent le produit ionique de l'eau par K_3 . Les constantes précédentes dépendent de la température de l'eau, de la force ionique de la solution, c'est à dire de la concentration et de la charge de tous les ions présents (fondamentaux et caractéristiques).

II.3.2. Les équilibres calcocarboniques :

Pour une eau en équilibre avec du carbonate de calcium solide, on a l'équilibre :



Cet équilibre, dit calcocarbonique, est régi par la loi d'action de masse, qui établit entre les concentrations des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} la relation suivante :

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K's$$

$K's$ dépend de la température et de la force ionique de la solution. Elle dépend aussi de la variété cristallographique. Dans les conditions usuelles et à température ordinaire on adopte souvent la valeur $K's = 10^{-8,3}$.

Si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium, on définit un coefficient δ de sursaturation par.

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = \delta K's$$

$\delta < 1$: L'eau est " dite agressive ", elle peut dissoudre du carbonate de calcium.

$\delta > 1$: L'eau est sursaturée, elle peut déposer du carbonate de calcium. On dit qu'elle est " calcifiante".

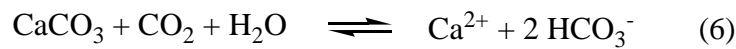
$\delta > 40$: Il y a précipitation spontanée du carbonate de calcium.

Lorsque le dépôt de CaCO_3 adhère fortement aux parois, les eaux sont dites " incrustantes ".

Pour $\delta < 40$, la précipitation peut intervenir sous l'action d'un phénomène local, l'augmentation du pH par exemple.

La solubilité de CaCO_3 dépend du pH. Elle est représentée sur la (Figure, 5).

On peut augmenter la solubilité de CaCO_3 par addition de gaz carbonique selon l'équilibre :



C'est ainsi que l'on explique que la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue quand la température s'élève du fait de dégagement du CO_2 (moins soluble à chaud (ROSSET (1992) in ZIDOUNE (1996))).

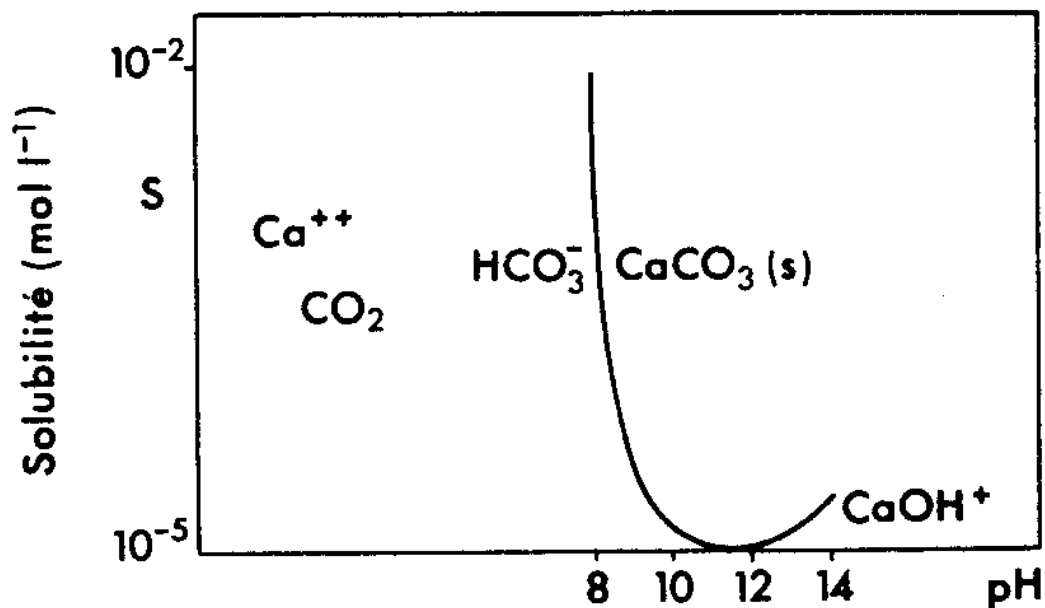


Figure 5: Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH
(d'après Poindessous (1998))

II. 3. 3. Titre hydrotimétrique (TH) et titre alcalimétrique complet (TAC) :

a. Titre Hydrotimétrique :

La dureté d'une eau, c'est à dire sa teneur en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} s'exprime par son titre hydrotimétrique ou (TH). Un degré français correspond à 10 mg.L^{-1} de carbonate de calcium dissous ou 4 mg.L^{-1} d'ions Ca^{2+} . La détermination du TH se fait par titrage complexométrique par l'EDTA (acide éthylènediamine tétracétique).

b. Le titre alcalimétrique complet :

Le titre alcalimétrique simple (TA) et le titre alcalimétrique complet (TAC) sont définis par :

$$\text{TA} = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

$$\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

La courbe de neutralisation par un acide fort du carbonate de calcium dissous (Figure, 6) illustre le sens physique de TA et du TAC. La détermination du TAC se fait par titrage acide-base par l'acide chlorhydrique.

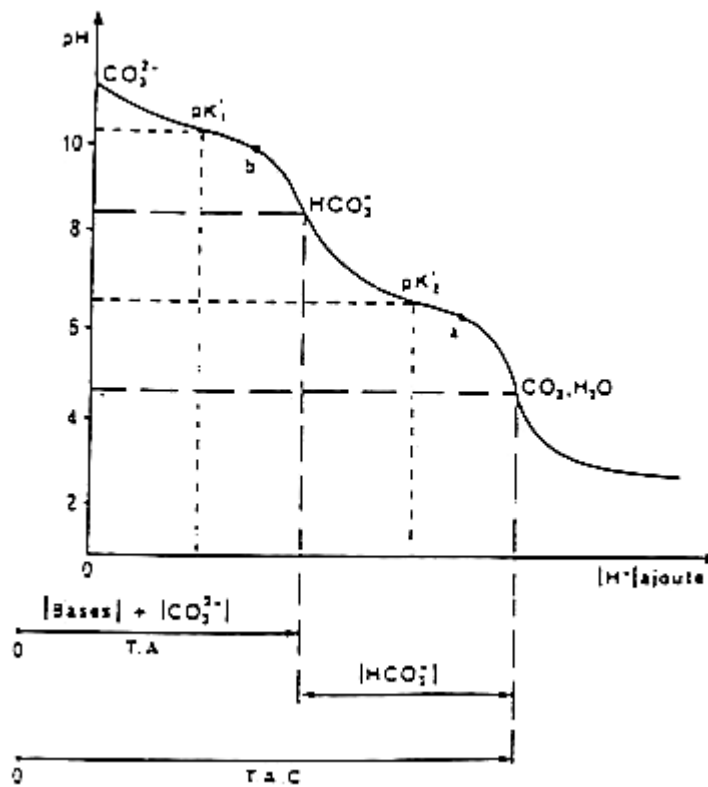


Figure 6: Variation du pH au cours de la neutralisation des carbonates par un acide.

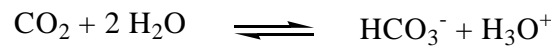
II.3.4. Influence de la température et de la force ionique sur les équilibres carboniques et calcocarbonique :

Les constantes relatives aux lois d'action de masses qui régissent les équilibres carboniques et calcocarboniques dépendent évidemment de la température et de la force ionique. LEGRAND et POIRIER (1972) ont proposé des expressions mathématiques empiriques permettant le calcul des constantes considérées pour toute température comprise entre 0 et 80°C et pour les forces ioniques que l'on peut rencontrer dans le cas des eaux naturelles

II.3.4.1. Influence de la température

Les relations sont des polynômes du troisième degré en T, T étant la température en °C.

a. Equilibre :



Avec:

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

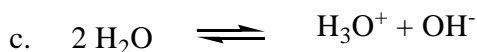
$$pK_2 = -646 \times 10^{-9} T^3 + 163,5 \times 10^{-6} T^2 - 12,3 \times 10^{-3} T + 6,583$$



Avec :

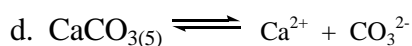
$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$pk_1 = -328 \times 10^{-9} T^3 + 135,3 \times 10^{-6} T^2 - 15,04 \times 10^{-3} T + 10,627$$



Avec $K_3 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

$$pK_3 = -1,49 \times 10^{-6} T^3 + 270 \times 10^{-6} T^2 - 43,44 \times 10^{-3} T + 14,940$$



Avec $K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$

$$pK_s = -444 \times 10^{-9} T^3 + 61 \times 10^{-6} T^2 - 14 \times 10^{-3} T + 8,022$$

On obtient ainsi, à 20°C :

$$pk_2 = 6.397$$

$$pK_1 = 10.378$$

$$pK_3 = 14.168$$

$$pK_s = 7.763$$

II.3.4.2. Correction de la force ionique :

Pour un ion A, la relation entre sa concentration [A] et son activité (A) introduit la notion de coefficient d'activité γ_A :

$$(a) = \gamma_A [A]$$

Selon Debye et Hückel

$$\gamma_A = 10^{-kZ^2\varepsilon}$$

Dans cette expression :

k est voisin de 0.5 pour $T < 60^\circ\text{C}$

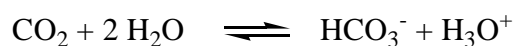
Z est la charge de l'ion considéré

ε s'exprime en fonction de la force ionique μ de l'eau, tant que celle-ci est inférieure à 0,1 mol.L⁻¹, par la relation :

$$\varepsilon = \frac{\mu^{1/2}}{(1+1.4\mu^{1/2})}$$

La force ionique μ s'exprimant elle-même par : $\mu = 0.5 \sum [A_i] Z_i^2$

Si on exprime les constantes d'équilibre en fonction des concentrations (constantes apparentes), on doit faire intervenir les coefficients d'activité. A titre d'exemple considérons l'équilibre :



Avec :

$$K_2' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

a- pour l'ion HCO_3^- :

$$(\text{HCO}_3^-) = \gamma_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-]$$

$$\text{Avec : } \gamma_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-0,5 \times \varepsilon} = 10^{-(\varepsilon/2)}.$$

b- pour l'ion H_3O^+ :

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{Avec : } \gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-0,5 \times \varepsilon} = 10^{-(\varepsilon/2)}.$$

c- pour CO_2 , γ_{CO_2} est voisin de 1.

On a donc

$$K_2 = \frac{(10^{\varepsilon/2} [\text{H}_3\text{O}^+] \times 10^{\varepsilon/2} [\text{HCO}_3^-])}{[\text{CO}_2]}$$

Soit, pour l'expression de la constante apparente K'_2 .

$$K'_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = K_2 \times 10^{-\varepsilon}$$

Ou encore : $\text{pK}'_2 = \text{pK}_2 - \varepsilon$.

On montrerait de même que :

$$\text{pK}'_1 = \text{pk}_1 - 2 \varepsilon$$

$$\text{pK}'_3 = \text{pk}_3 - \varepsilon$$

$$\text{pK}'_s = \text{pk}_s - 4 \varepsilon$$

II.4. Représentation graphique de Legrand et Poirier :

De nombreuses représentations graphiques sont utilisées par les spécialistes des eaux. Il nous semble que la représentation de LEGRAND et al. (1981), présente de nombreux avantages.

. Définitions

- **Eléments fondamentaux** : ce sont les éléments majeurs présents dans la phase liquide

(à l'exception de O_2 et N_2) et qui entrent dans les équilibres précédents :



En l'absence de $CaCO_3$ solide leurs concentrations sont liées par les trois relations :

$$\frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2 \text{ (libre)}]} = k_2 \quad (7)$$

$$\frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = k_1 \quad (8)$$

$$[H_3O^+][OH^-] = k_i \quad (9)$$

- **Éléments caractéristiques** : ce sont les éléments majeurs qui n'entrent dans aucun équilibre précédent. Cependant ils influent sur eux car ils participent à la force ionique.

Ce sont, en général :



La relation de neutralité électrique. Elle considère les éléments fondamentaux et caractéristiques :

$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] + 2[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + 2[SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [NO_3^-] \quad (10)$$

Elle peut se simplifier car H_3O^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} et OH^- ne sont jamais tous du même ordre de grandeur.

II.4.1. Principe de la représentation graphique :

A une température donnée, des eaux ayant les mêmes éléments caractéristiques à la même concentration ne diffèrent que par les concentrations des six éléments fondamentaux. Ces derniers sont liés par les quatre relations (7) à (10). Ces eaux constituent donc un ensemble à deux dimensions et peuvent donc être représentées dans un plan. LEGRAND et POIRIER (1972), LEGRAND et POIRIER (1976) ont adopté un système d'axes avec:

- en ordonnées : $[CO_2 \text{ (total)}] = [CO_2 \text{ (libre)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

- en abscisses : $[Ca^{2+}]$

On peut donner quelques exemples des nombreux avantages que ce système de coordonnées présente.

Soit : $P = 2[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+]$

et $N = 2[SO_4^{2-}] + [Cl^-] + [NO_3^-]$

L'électroneutralité s'écrit : $[H_3O^+] + P = [OH^-] + N$

a) Si l'eau est acide : $[H_3O^+] > [OH^-]$ et $N - P > 0$

Si dans une eau ne contenant à l'origine ni $[CO_2(\text{total})]$ ni Ca^{2+} (point représentatif M_0 , on ajoute de la chaux, on peut alors atteindre la neutralité ($[H_3O^+] = [OH^-]$). L'eau est alors représentée par S tel que :



Ou encore :

$$[Ca^{2+}] = \frac{N - P}{2} = \lambda$$

On peut montrer que la droite passant par S et de (pente 2) a des propriétés singulières

Avec la verticale passant par S elle délimite trois régions (Figure, 7).

b) Si l'eau est basique : $N - P < 0$. Quelle que soit la quantité de chaux introduite on ne peut atteindre la neutralité. On considère encore un point d'abscisse λ négative.

$$\lambda = \frac{N - P}{2}$$

La région I est alors manquante. Une eau contenant à la fois CO_2 et Ca^{2+} est représentée par un point M (toujours dans le premier quadrant) (Figure, 8).

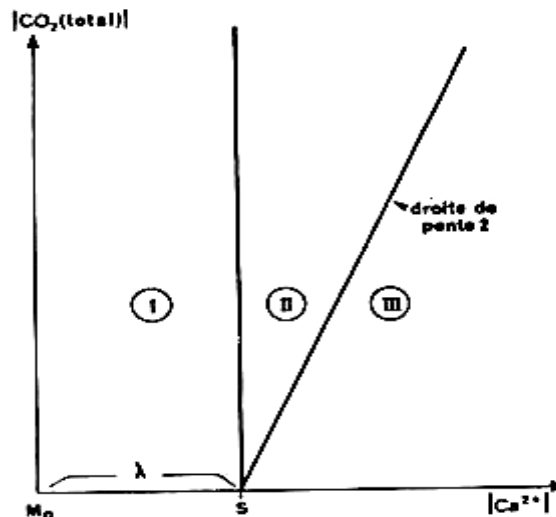


Figure 7 : Principe de la construction de Legrand et Poirier, cas $\lambda > 0$.

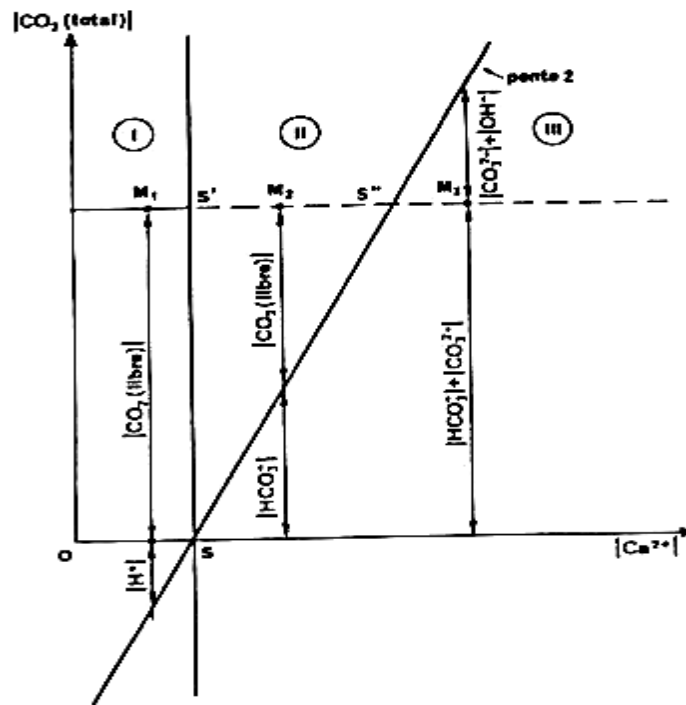
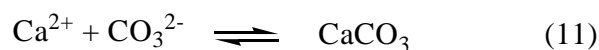


Figure 8 : points représentatifs d'eaux variées dans le diagramme de Legrand et Poirier.

II.4.2. Courbe d'équilibre calcocarbonique :

Les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} peuvent s'associer selon :



Avec $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = k'_s$. La constante k'_s dépend de la température et de la force ionique. Pour les eaux en équilibre avec le carbonate de calcium, il existe donc, outre les relations (7) à (10) une relation supplémentaire (11) entre les concentrations. L'ensemble de ces eaux est maintenant à une seule dimension: leurs points figuratifs sont sur une courbe C dite d'équilibre calcocarbonique. Son allure est donnée sur les Figures (9 et 10) pour $\lambda > 0$ et $\lambda < 0$ respectivement. Quel que soit le signe de λ elle comprend une branche ascendante et une branche descendante se raccordant en P sur la $1/2$ droite passant par S et de pente 1.

- La courbe C sépare le plan en deux domaines : celui des eaux "agressives" pour lesquelles $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] < k's$ et celui des eaux "calcifiantes", sursaturées en carbonate de calcium pour lesquelles $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = \delta k's$.

Une élévation de température a pour effet d'éloigner la partie ascendante de la courbe C de la 1/2 droite de pente 2 passant par S, c'est à dire d'étendre le domaine des eaux calcifiantes. Il en résulte qu'une eau à l'équilibre devient calcifiante si elle est portée à une température plus élevée ou encore, que toute autre considération mise à part, il y a avantage à ajuster le pH d'équilibre à une valeur aussi élevée que possible pour éviter que l'eau ne devienne trop incrustante lorsqu'elle est chauffée. Le point figuratif de l'eau sera maintenu dans la partie moyenne du graphique et la quantité de $CaCO_3$ précipité lors de l'élévation de température sera réduite appréciablement.

On montre aussi très facilement que le point M_1 figuratif d'une eau agressive dans laquelle on dissout du carbonate de calcium se déplace sur une droite de pente 1 jusqu'à atteindre éventuellement la courbe C lorsque l'équilibre est satisfait. De même pour une eau sursaturée, le point figuratif M_2 se déplace sur une droite de pente 1 lorsque du carbonate de calcium se dépose (Figure, 11).

Quand une eau est très calcifiante (coefficient de sursaturation $\delta > 40$ selon (LEGRAND et al. (1981) in LIN (1991)). Son point figuratif est situé à droite de la courbe C' (Figure, 12). Il apparaît alors spontanément au sein de l'eau des particules de carbonate de calcium solide. Les dépôts sont inconsistants.

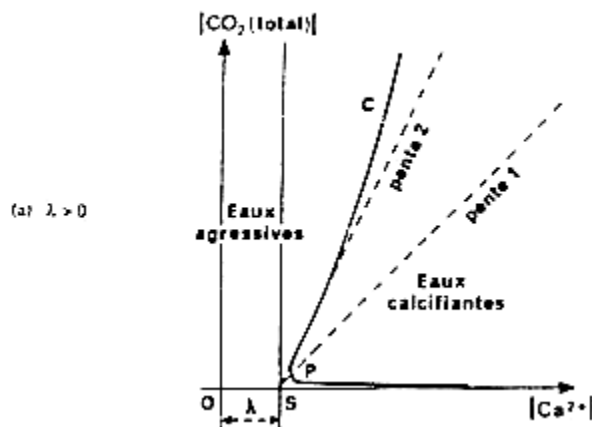


Figure 9 : Points représentatifs d'une eau en équilibre calcocarbonique dans le diagramme de Legrand et Poirier ($\lambda > 0$)

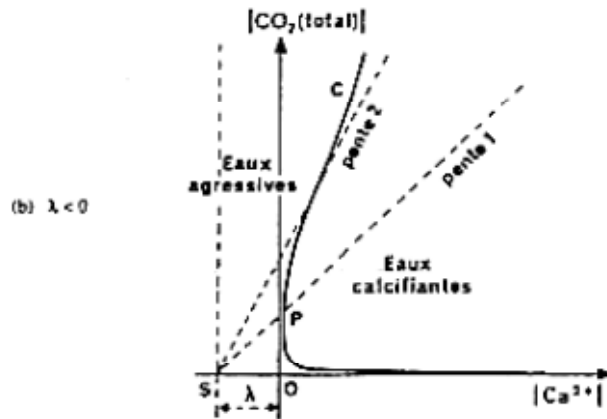


Figure 10 : Points représentatifs d'une eau en équilibre calcocarbonique dans le diagramme de Legrand et Poirier ($\lambda < 0$)

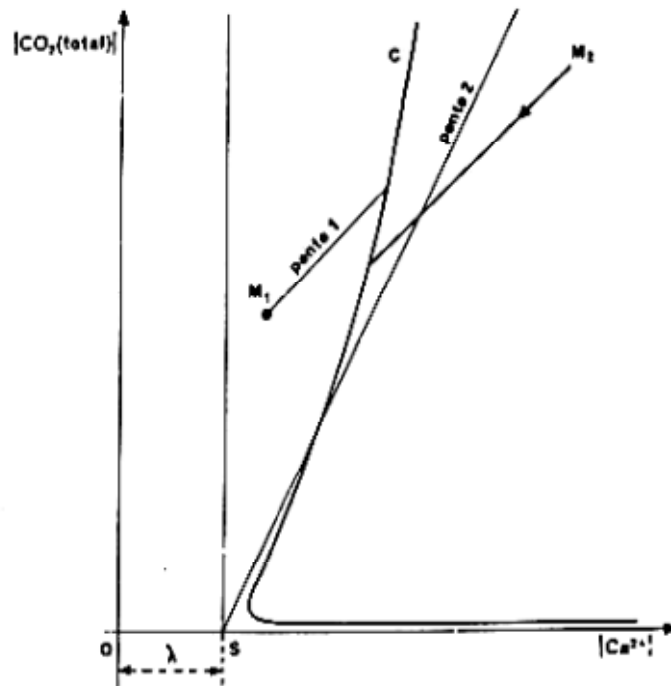


Figure 11: Déplacement du point figuratif d'une eau agressive dissolvant du carbonate de calcium ou d'une eau calcifiante déposant du carbonate de calcium dans la représentation de LEGRAND et POIRIER.

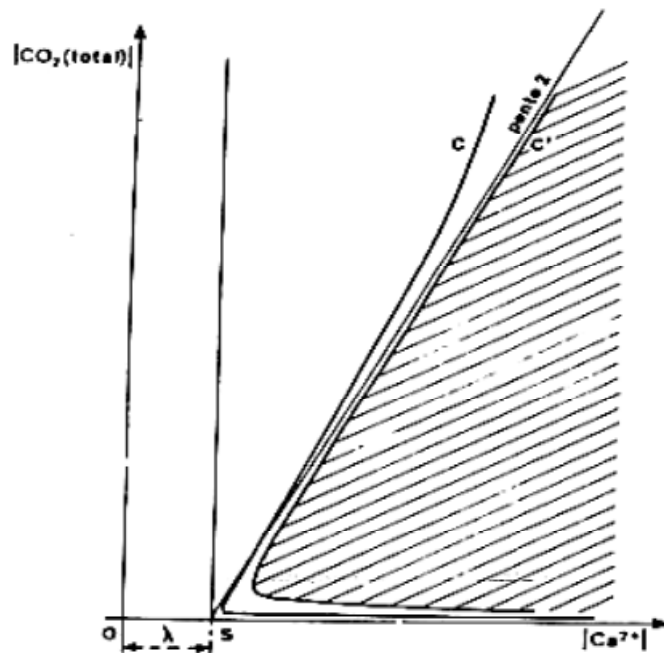


Figure 12 : Point représentatif d'une eau en équilibre calcocarbonique de coefficient de sursaturation inférieur à 40 dans le diagramme de LEGRAND et POIRIER.

Les eaux peu calcifiantes (représentées par des points situés entre C et C' (Figure, 12) ne peuvent donner spontanément un précipité de carbonate de calcium. Ceci peut avoir lieu néanmoins sous l'effet d'un phénomène local comme une élévation de pH. Le point représentatif est alors transféré à droite de C'. Ces phénomènes locaux se produisent en général à proximité de certaines parois et il peut y avoir incrustation

Remarquons que l'addition d'éléments fondamentaux (Ca^{2+} , CO_2 ...) déplace le point figuratif de l'eau mais ne change pas le diagramme (courbe d'équilibre, courbes pH = constante et valeur de λ). L'addition d'éléments caractéristiques les modifient.

II.4.3. Eaux en équilibre avec l'atmosphère :

Des eaux, à température donnée, ayant les mêmes éléments caractéristiques à la même concentration, en équilibre avec l'atmosphère, ont leur concentration en CO_2 (libre) constante. Leurs points figuratifs sont sur une courbe Γ (l'équilibre avec O_2 et N_2 est nécessaire aussi, bien que sans influence apparente sur le diagramme) (Figure, 13).

Les courbes C et Γ ne se coupent qu'en un seul point qui est représentatif d'une eau en équilibre à la

fois avec l'atmosphère et le carbonate de calcium. Ce point est toujours au voisinage d'une 1/2 droite de pente 2 passant par S.

Les caractéristiques essentielles des diagrammes de Legrand et Poirier venant d'être présentées, on peut conclure qu'ils permettent de prévoir :

- comment ajuster le pH à une valeur donnée.
- l'influence de l'addition de produits chimiques (chaux, soude, carbonate de sodium).
- l'influence de la température.
- l'influence des échanges gazeux (aération, dégazage).
- la modification du comportement d'une eau au cours des échanges avec l'extérieur (ruissellement, traversée de terre végétale, passage dans des cavités....).
- les conséquences d'une activité biologique (perte d'oxygène, enrichissement en CO_2).

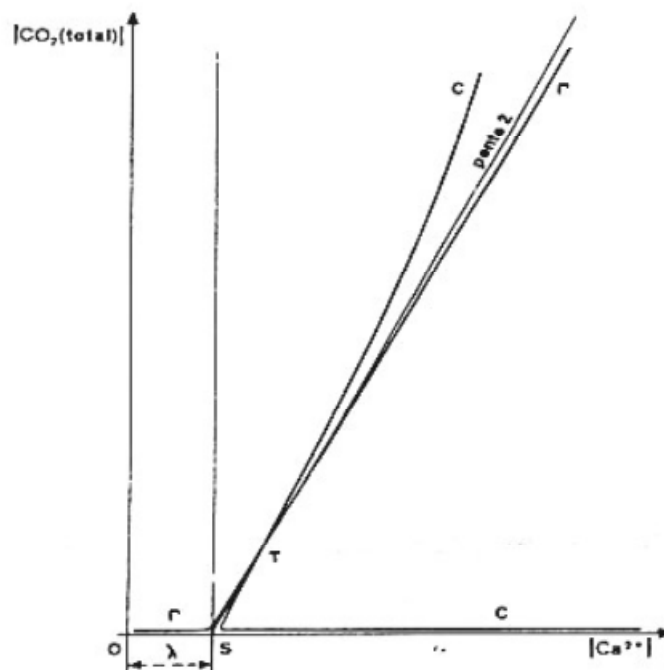


Figure 13 : Points représentatifs d'une eau en équilibre à la fois avec l'atmosphère et le carbonate de calcium dans la représentation de LEGRAND et POIRIER.

C- courbe d'équilibre calcocarbonique

Γ - courbe d'équilibre avec le dioxyde de carbone atmosphérique.

II.5. Les phases de la précipitation du carbonate de calcium :

Comme pour toute précipitation de composé insoluble, la précipitation du carbonate de calcium comporte deux phases successives: la germination et la croissance des cristaux de carbonate de calcium (LADEL, 1996).

II.5.1. La germination :

La phase de germination est la première étape de la précipitation du carbonate de calcium au sein d'une eau initialement exempte de phase solide de carbonate de calcium. La relation thermodynamique d'équilibre calcocarbonique caractérisée par la constante K_S ne peut donc s'appliquer à cette phase unique. Le retour à l'équilibre nécessite par conséquent l'apparition d'une phase solide de carbonate de calcium précipité lors de la germination dans certaines conditions thermodynamiques et cinétiques. Cette précipitation peut se produire spontanément au sein d'une phase liquide exempte de tout composé solide (germination homogène) ou sur des composés solides autres que du carbonate de calcium présents dans l'eau.

II.5.2. La croissance :

La phase de croissance de germes de carbonate de calcium formés ou introduits dans une eau nécessite seulement que l'eau soit calcifiante, c'est à dire que la saturation soit supérieure aux conditions d'équilibre. Cette étape de la précipitation est bien régie par l'équilibre calcocarbonique, les deux phases (liquide et solide) étant alors en présence. La croissance des germes présents assure le retour de l'eau calcifiante à l'équilibre.

III. Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau :

Le pouvoir entartrant d'une eau dépend de ses caractéristiques physico-chimiques, non seulement des concentrations des espèces chimiques qui participent aux équilibres calcocarboniques, mais aussi de la température, de la présence de colloïdes ou de matières organiques, de la conception et des conditions de fonctionnement des installations. Plusieurs méthodes ont été imaginées pour évaluer, à l'échelle du laboratoire, et dans un délai assez court, l'aptitude d'une eau à entartrer. L'efficacité des inhibiteurs chimiques d'entartrage a été testée. On peut citer : la chronoampérométrie (LEDION et al. 1985, LEDION et al. 1990, LIN 1991, KHALIL 1994, ROSSET 1993) et la chronoélectrogravimétrie (KHALIL et al. 1992, KHALIL et al. 1993, ZIDOUNE et al. 1992).

III.1. Chronoampérométrie :

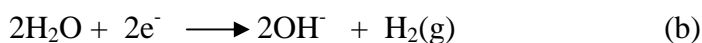
III. 1. 1. Principe :

L'électrodeposition consiste à déposer du carbonate de calcium à la surface d'une électrode inattaquable d'or ou de platine portée à un potentiel suffisamment réducteur auquel on observe les réactions électrochimiques suivantes :

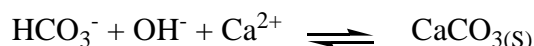
a) réduction de l'oxygène dissous



b) réduction de l'eau



LIN (1991) a montré que la présence d'oxygène est nécessaire si on opère à -1V/ECS ce qui privilégie la réaction (a). La production des ions hydroxydes provoque une élévation locale du pH à la surface de l'électrode ce qui entraîne la précipitation du carbonate de calcium sur l'électrode selon la réaction chimique:



Le dépôt de carbonate de calcium recouvre peu à peu la surface métallique et ce dépôt isole progressivement le métal de l'eau.

III. 1. 2. Dispositif expérimental :

Le montage utilisé au niveau de la Figure (14) a été mis au point par LEDION et al. (1985) et utilisé à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers. Il est à mentionner que les conditions d'essai ont été améliorées par LEDION (1994) en suivant les différentes étapes, dans le but d'avoir une bonne sensibilité et une bonne reproductibilité avec une électrode fixe et ce, pour s'affranchir de problèmes liés à l'utilisation d'une électrode tournante. Les principales opérations sont :

- 1) Le polissage de l'électrode de travail au papier abrasif 240.
- 2) Le brossage manuel de l'électrode avec une brosse en acier doux.
- 3) Le positionnement des trois électrodes dans le couvercle (l'électrode de travail doit être la plus proche possible de l'électrode de platine et à distance constante).
- 4) Le remplissage de la cellule mère de 500 ml et à la température souhaitée pour l'essai dans un bain marie avec une légère agitation.
- 5) L'enregistrement de la courbe $I=f(t)$ et détermination du temps d'entartrage conventionnel t_E

L'agitation doit être moyenne (4 sur agimax).

6) Le nettoyage par brossage entre chaque essai.

Selon LEROY et al. (1993), KHALIL (1994) et ALBERTY et al. (1995), ce test d'électrodéposition par ampérométrie est utilisable aussi pour comparer le pouvoir entartrant de plusieurs eaux.

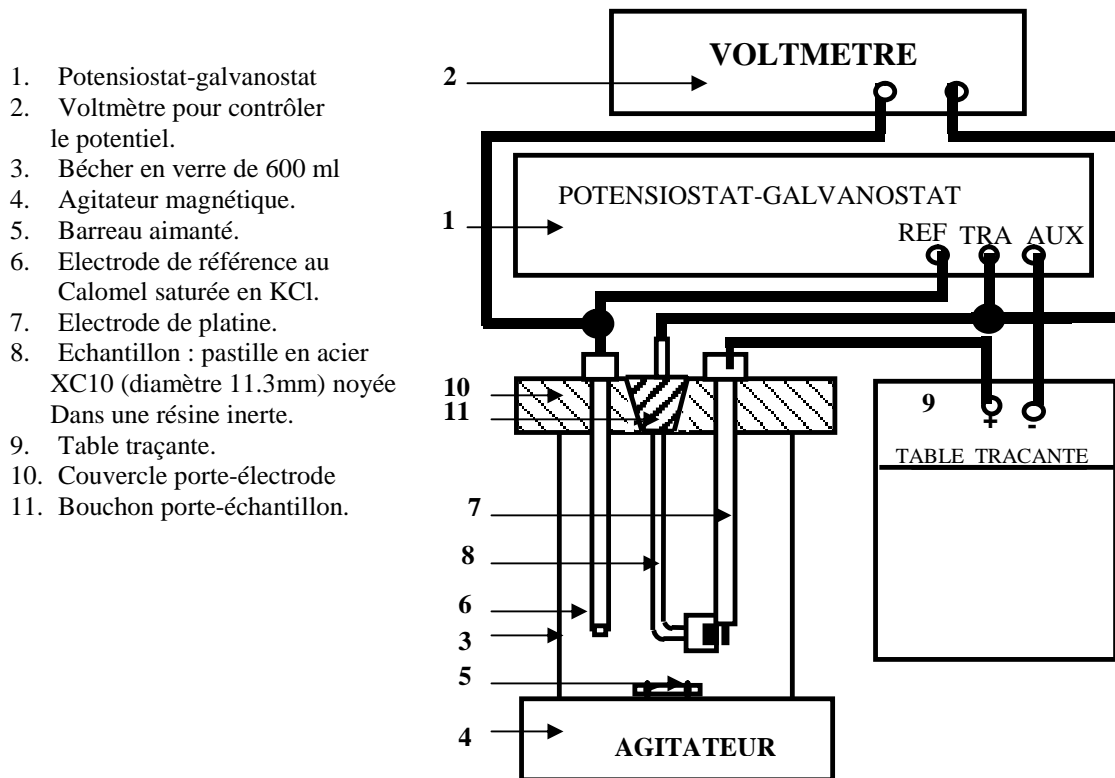


Figure 14 : Dispositif expérimental

III.1.3. Interprétation d'une courbe chronoampérométrique :

La variation du courant en fonction du temps (courbe chronoampérométrique) a une allure décroissante traduisant le blocage progressif de la surface active de l'électrode par le tartre. La pente traduit la vitesse de formation du dépôt. La Figure (15) montre une telle courbe. LEDION et al. (1985), définit le temps d'entartrage t_E comme l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe d'entartrage accéléré avec l'axe du temps. Ce temps d'entartrage est une estimation du temps nécessaire au recouvrement total de l'électrode par le carbonate de calcium qui est un isolant électrique. Il permet d'apprécier le pouvoir entartrant et l'efficacité d'un traitement antitartre de l'eau. Plus le temps d'entartrage est court, plus l'eau est entartrante.

Le courant résiduel i_{res} (au delà du temps d'entartrage) est en relation avec la texture du dépôt. Plus le tartre est compact, plus il est isolant et plus le courant résiduel est faible.

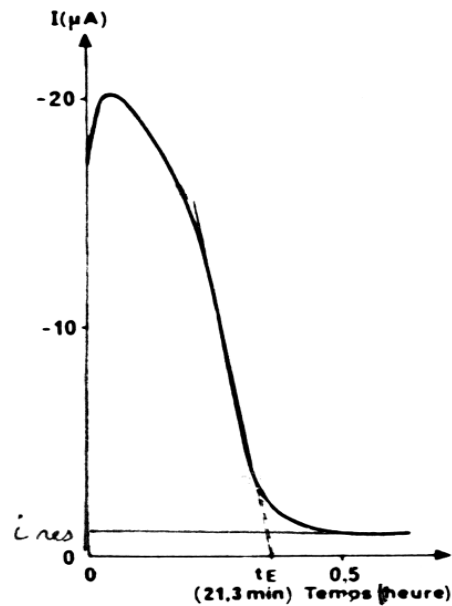


Figure 15 : courbe chronoampérométrique obtenue avec une eau carboniquement pure

III.1.4. Indice d'entartrage et indice d'efficacité :

L'indice d'entartrage est défini à partir de la courbe chronoampérométrique.

$$i = \frac{1000}{t_E \text{ (min)}} \quad (i \text{ est en } \text{min}^{-1})$$

Il permet d'estimer le pouvoir d'entartrage d'une eau, plus la valeur de i est grande plus l'eau étudiée est entartrante.

Un critère de classification des eaux à partir de i a été proposé par (LEDION et al. 1985).

Eau extrêmement entartrante : $100 < i < 1000$

Eau très entartrante : $15 < i < 100$

Eau moyennement entartrante : $5 < i < 15$

Eau peu entartrante : $0,5 < i < 5$

Mais la valeur de i étant dépendante des conditions opératoires (nature de l'électrode, vitesse

de rotation, mode de polissage, température, etc.) ainsi que de l'opérateur (l'électrode est polie manuellement), la valeur numérique de cet indice n'a pas de signification absolue. En revanche, on peut utiliser cet indice d'entartrage pour comparer le pouvoir entartrant d'eaux testées dans des conditions opératoires identiques. Par exemple, la valeur de i permet de juger si un appareil antitartre a un effet ou non. CHOLET et LEDION (1988) donnent également une définition à l'indice d'efficacité I_E d'un traitement antitartre par la relation:

$$I_E = \frac{t_T - t_N}{(t_T + t_N) / 2} \times 100 \%$$

t_T = temps d'entartrage de l'eau traitée

t_N = temps d'entartrage de l'eau non traitée

si $I_E > 0$ le traitement antitartre est efficace.

si $I_E = 0$ il est nul.

si $I_E < 0$ l'eau est plus entartrante après le traitement qu'avant.

Toutefois, compte tenu de la reproductibilité des mesures, nous considérons qu'un indice d'efficacité, inférieur à 10% n'est pas significatif. Nous proposons donc :

$I_E > 10\%$ effet antitartre positif.

$-10\% < I_E < 10\%$ effet nul.

$I_E < -10\%$ effet antitartre négatif.

III.2. La chronoélectrogravimétrie (CEG) :

D'après (ROSSET (1993), ROSSET et al. (1997)), c'est le couplage de la chronoampérométrie à potentiel contrôlé avec la mesure en continu de la masse de carbonate de calcium déposée au moyen d'une microbalance à quartz.

L'électrode indicatrice est une lame de quartz recouverte d'or et insérée dans un oscillateur. La fréquence d'oscillation du quartz indicateur est comparée à celle d'un quartz de référence. La variation de fréquence est proportionnelle à la variation de masse de l'électrode. Celle-ci s'insère dans le circuit classique d'une cellule d'électrolyse à trois électrodes. En imposant un potentiel réducteur à l'électrode d'or (-1 V/ECS) le carbonate de calcium se dépose comme on a vu précédemment et on mesure la masse de CaCO_3 en fonction du temps.

On peut accéder à des variations de masse extrêmement faibles, inférieures au $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^2$. Une

courbe chronoélectrogravimétrique est représentée (Figure, 16). On distingue plusieurs parties dans cette courbe ce qui permet de définir différentes grandeurs caractéristiques. On observe d'abord une croissance plus ou moins lente de la masse de CaCO_3 puis la courbe présente une partie linéaire dont la pente mesure la vitesse d'entartrage V_E . On atteint ensuite un palier qui peut être horizontal ou légèrement incliné dont l'interprétation est la suivante: lorsque l'électrode est entièrement recouverte d'un dépôt de CaCO_3 et que celui-ci est suffisamment compact pour s'opposer à la réduction de l'oxygène dissous, la production d'ions hydroxyde OH^- cesse et le dépôt ne croît plus. Si le tartre formé à l'électrode est poreux, la réduction de l'oxygène dissous, bien que très ralentie, peut se poursuivre et le dépôt de CaCO_3 continuer à croître d'où un palier plus ou moins incliné. L'interprétation du palier reste cependant délicate. On a constaté, en effet, que sa hauteur, pour une eau donnée et des conditions d'électrolyse reproductibles, peut varier d'une expérience à l'autre. Dans le cas d'eaux très calcifiantes on peut observer une augmentation de la masse de CaCO_3 une fois le palier atteint, après avoir arrêté l'électrolyse. Du carbonate de calcium continu à se déposer spontanément sur la couche qui recouvre l'électrode. On a alors un palier incliné avec une pente positive.

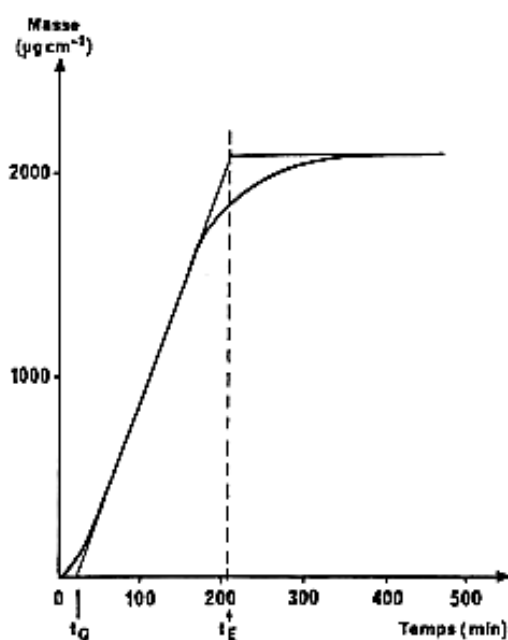


Figure 16 : Courbe chronoélectrogravimétrique type. Variation de la masse de carbonate de calcium déposée à l'électrode en fonction du temps, au cours de l'électrolyse à potentiel imposé selon (ROSSET et al. 1997).

L'interprétation des courbes CEG est surtout fondée sur le temps de germination t_G défini par l'intersection entre le prolongement de la partie linéaire de la courbe et l'axe des temps. Plus t_G est grand et moins l'eau est entartrante. Très souvent, on se contente de comparer entre elles la forme des courbes CEG sans nécessairement effectuer une mesure précise des t_G .

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

Un traitement antitartre efficace se traduit par un accroissement du temps de germination et du temps d'entartrage t_E . En revanche, la vitesse d'entartrage V_E , qui est liée à la formation du dépôt de CaCO_3 sous l'influence du gradient de pH qui règne au voisinage de l'électrode est, en général, constante. L'inclinaison du palier est reliée au caractère plus ou moins isolant du dépôt (un dépôt très compact et isolant est associé à un palier horizontal).

La (Figure, 17) représente les courbes CEG obtenues avec une eau de distribution de Paris à laquelle on a ajouté des concentrations croissantes d'un inhibiteur d'entartrage, l'acide aminotris (méthylène phosphonique) ou ATMP.

On observe un accroissement important du temps de germination. A partir d'une concentration en ATMP de $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$, on n'obtient plus aucun dépôt mesurable de CaCO_3 (temps d'électrolyse limité à 100 minutes). Dans ce cas, on n'a pas prolongé les électrolyses jusqu'à obtenir le palier, l'effet de l'ATMP étant clairement mis en évidence en un temps très bref.

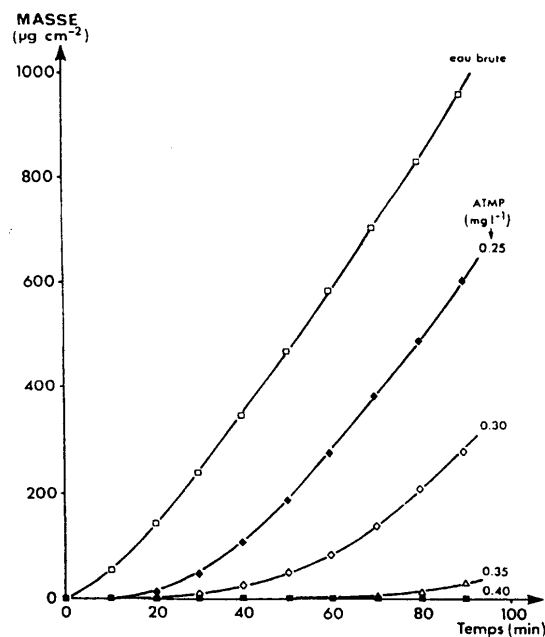


Figure 17 : Courbes chronoélectrogravimétriques à concentrations croissantes en ATMP d'après (ROSSET et al. 1997).

IV. Les traitements antitartre :

L'entartrage se définit comme un dépôt cristallin dont l'apparition est gênante lorsque les cristaux formés adhèrent aux parois. Depuis longtemps des méthodes de prévention ont été recherchées soit en agissant sur les causes, soit en agissant sur les conséquences :

- au niveau des causes, on doit éliminer les ions à partir desquels le tartre peut se former.
- au niveau des conséquences, si l'on admet que l'apparition des cristaux est fatale, on peut essayer de:

- retarder le phénomène de germination

- favoriser la germination homogène (ROLA, 1994) aux dépens de la germination hétérogène, c'est à dire la formation du tartre en volume au sein de la solution et non pas au contact des parois

On peut les classer en trois catégories, selon LIN (1991) :

- chimiques

- physicochimiques

- physiques.

Seuls les derniers ne modifient pas la composition chimique de l'eau.

Le choix du type de traitement doit être adapté à la composition de l'eau et aussi à l'usage qui lui est destiné. Par conséquent, il diffère selon qu'on s'adresse à :

- des eaux potables qui doivent satisfaire à certaines normes.

- des eaux de chauffage ou de réfrigération en circuit fermé, cas où les contraintes sont les moins grandes

- des eaux de réfrigération en circuit ouvert ou semi-ouvert, avec rejet dans le milieu naturel, ce qui interdit l'usage de produits antitartre ayant un caractère polluant .

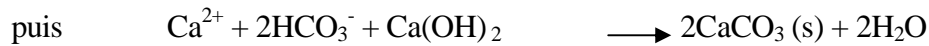
- et enfin selon que l'on doit ou non surmonter des problèmes de corrosion. Ces différents aspects sont largement développés dans (ROQUES , 1990).

IV. 1. Traitements chimiques :

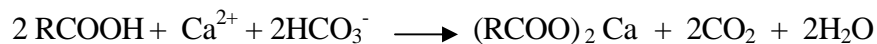
IV. 1. 1. Décarbonatation :

Si on ne tient pas compte des échanges de CO_2 avec l'atmosphère, le diagramme d'équilibre ($\text{pH} - [\text{Ca}^{2+}]$) passe par un minimum. S'y placer par une variation de pH permet donc de réaliser une décarbonatation partielle. Pour une eau faiblement minéralisée, ce minimum se situe à $\text{pH} = 10$ et

$[Ca^{2+}] = 7,2 \text{ mg/L}$ soit (TH = 1,8° F). Une eau ainsi traitée n'est pas en équilibre (pCO_2 équilibrant est 10^{-7} atm alors que la pression partielle de CO_2 dans l'air est $3 \times 10^{-4} \text{ atm}$). CO_2 s'y dissoudra, l'eau deviendra agressive avec baisse du pH. On peut opérer par la chaux, si la solution contient CO_2 agressif, celui ci est neutralisé :

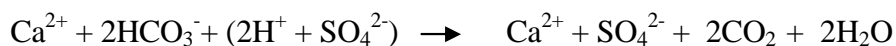


La décarbonatation peut s'effectuer également par échange d'ions sur une résine acide carboxylique (résine de grande capacité et facile à régénérer en cycle acide). On obtient CO_2 dissous qu'on élimine par dégazage :

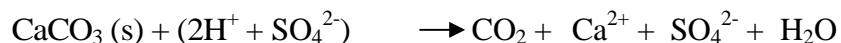


IV.1.2. Vaccination acide :

Elle consiste simplement à transformer l'hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone. On utilise généralement l'acide sulfurique :



CO_2 s'échappe pour tendre vers la teneur en équilibre avec l'atmosphère. Le risque de déposer du sulfate de calcium est minime, sa solubilité étant très supérieure à celle du carbonate de calcium. Ce traitement prévient l'entartrage mais augmentant la salinité, il peut à la longue, être à l'origine de corrosion. Le même traitement peut, bien entendu dissoudre du tartre déjà formé selon :



IV.1.3. Séquestration :

Certaines molécules (ou ions) ont des propriétés complexantes (séquestrantes) vis à vis des cations métalliques et notamment de Ca^{2+} et Mg^{2+} (et aussi de Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} résultant de la corrosion). Les plus connus sont les acides polycarboxyliques et surtout

polyaminocarboxyliques. On peut citer sans insister les plus courants :

- l'acide nitrilotriacétique (NTA)
- l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA)
- l'acide N-hydroxyéthyléthylène diamine triacétique (HEDTA)
- l'acide 1,2-diaminecyclohexane N.N'-tétracétique (DCyTA)
- l'acide bis-(2-aminoéthyl) éthylèneglycol N.N'.tétracétique (EGTA)
- les acides phosphoniques

La plupart donnent avec le Ca^{2+} des complexes très stables du fait de l'effet chélate empêchant ainsi la précipitation du carbonate. Certains de ces complexants ont également une action tartrifuge.

IV.1.4. Adoucissement :

Le principe consiste à éliminer les ions calcium en les permutant avec des ions sodium au moyen de résines échangeuses de cations. On peut même, dans certains cas, procéder à une déminéralisation complète sur des résines échangeuses de cations et d'anions en lits mélangés. Les eaux ainsi traitées deviennent agressives.

IV.2. Traitements physicochimiques par les Tartrifuges :

IV.2.1. L'effet tartrifuge :

Si l'on admet l'apparition de dépôt de tartre comme fatale, on peut essayer de :

- retarder le phénomène de germination.
- favoriser la germination homogène aux dépens de la germination hétérogène.

On obtient alors des boues peu adhérentes, entraînées dans l'écoulement. La présence de substances adsorbables ou de colloïdes chargés facilite la non-adhérence.

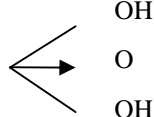
- diminuer la vitesse de croissance des cristaux donc la vitesse d'entartrage.

Les produits permettant d'obtenir ces effets sont dits tartrifuges. Leur mode de fonctionnement n'est pas encore expliqué de manière totalement satisfaisante, mais on pense qu'ils augmentent le temps de germination, qu'ils diminuent la vitesse initiale de croissance cristalline et qu'ils modifient le faciès des cristaux.

IV.2.2. Principales familles de tartrifuges :

Le nombre de tartrifuges sur le marché est sans cesse croissant. On peut les regrouper en familles possédant une architecture ou un groupement commun.

- les phosphates condensés-polyphosphates (linéaires), ultraphosphates (ramifiés), métaphosphates (cycliques), utilisés depuis longtemps dans les lessives, ils sont tenus pour responsables de l'eutrophisation des rivières.

- les organo-phosphonates, porteurs de groupements $-P$ 

Ils sont biodégradables.

- les acides phosphoniques ou leur sels de sodium et notamment l'acide amino-tri (méthylène phosphonique) qui présentent l'avantage de ne pas s'hydrolyser

- les polyélectrolytes

Certaines macromolécules utilisées comme flocculants présentent dans d'autres tranches de masses moléculaires des propriétés tartrifuges, on distingue :

- les polycationiques possédant en général des ammoniums quaternaires. Leur efficacité est relativement faible.

- les polyanioniques qui sont des sels de polyacides carboxyliques ou sulfoniques parmi lesquels on peut citer principalement les polyacryliques, polymétacryliques, les polyvinyl-sulfoniques.

Certains sont des copolymères par exemple les acrylamide-acrylates ou les acrylonitrile-acrylates

- les non ioniques, comme les polyacrylamides et les polacrylonitriles.

Certaines substances organiques d'origine naturelle ont un pouvoir tartrifuge reconnu, c'est le cas des tannins, des acides humiques et fulviques présents dans les eaux.

Les tartrifuges sont utilisés en général dans des formulations complexes qui associent des dispersants, des détergents, des biocides, des produits anti-corrosion. Certains produits anti-corrosion comme les amines grasses filmantes à longue chaîne, qui s'adsorbent facilement sur les métaux, ont de ce fait des propriétés tartrifuges en bloquant la germination hétérogène.

Les tartrifuges sont actifs à très faible concentration (de l'ordre du ppm), l'hypothèse d'un mode d'action par déplacement des équilibres calcocarboniques est donc à exclure. Ce mécanisme est connu sous le nom "d'effet de seuil".

IV.3. Traitements physiques :

Ce sont les seuls à ne modifier ni la composition chimique de l'eau, ni ses propriétés, physicochimiques (pH, résistivité, dureté.....) ni ces critères de potabilité. Ils n'ont à priori aucune influence sur l'environnement, sont en général relativement peu onéreux sauf éventuellement au niveau des investissements et peu consommateur d'énergie. Ils demandent que peu d'entretien. Ils sont de plusieurs types.

IV.3.1. Electrolytiques :

On opère à l'intérieur d'une cellule ou (cuve) où règne un champ électrique produit au moyen d'électrodes (GABRIEL (1982), GABRIEL et GIROU (1984)). Il s'y produit une microélectrolyse de l'eau. Il est plus judicieux de les qualifier d'électrolytiques et leur action est électrochimique et non physique.

IV.3.2. Electromagnétiques :

L'eau circule dans une canalisation autour de laquelle est bobinée une antenne, siège d'ondes électromagnétiques de moyenne fréquence (quelques kHz) produites par un générateur approprié.

IV.3.3. Ultrasoniques :

Peu de travaux (LEFRANCOIS et RAVARINI (1990), DONALSON et GRIMES (1988), DESMET(1988), WAGNER et SCHMIDT (1985), ELIASSEN et al. (1958), LEROY (1987)) ont été effectués dans ce domaine. L'étude fondamentale de tous ces procédés a suscité depuis 1930 des périodes successives d'engouement et de désaffection. Les bases scientifiques de leurs principes de fonctionnement ne sont pas totalement éclaircies, même si l'on peut penser que leur mode d'action semble être en relation avec la cinétique de germination homogène ou hétérogène.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Site d'étude :

I.1. Ressources en eau du Hamma :

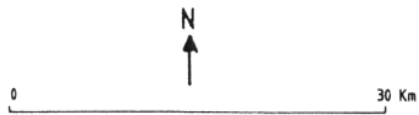
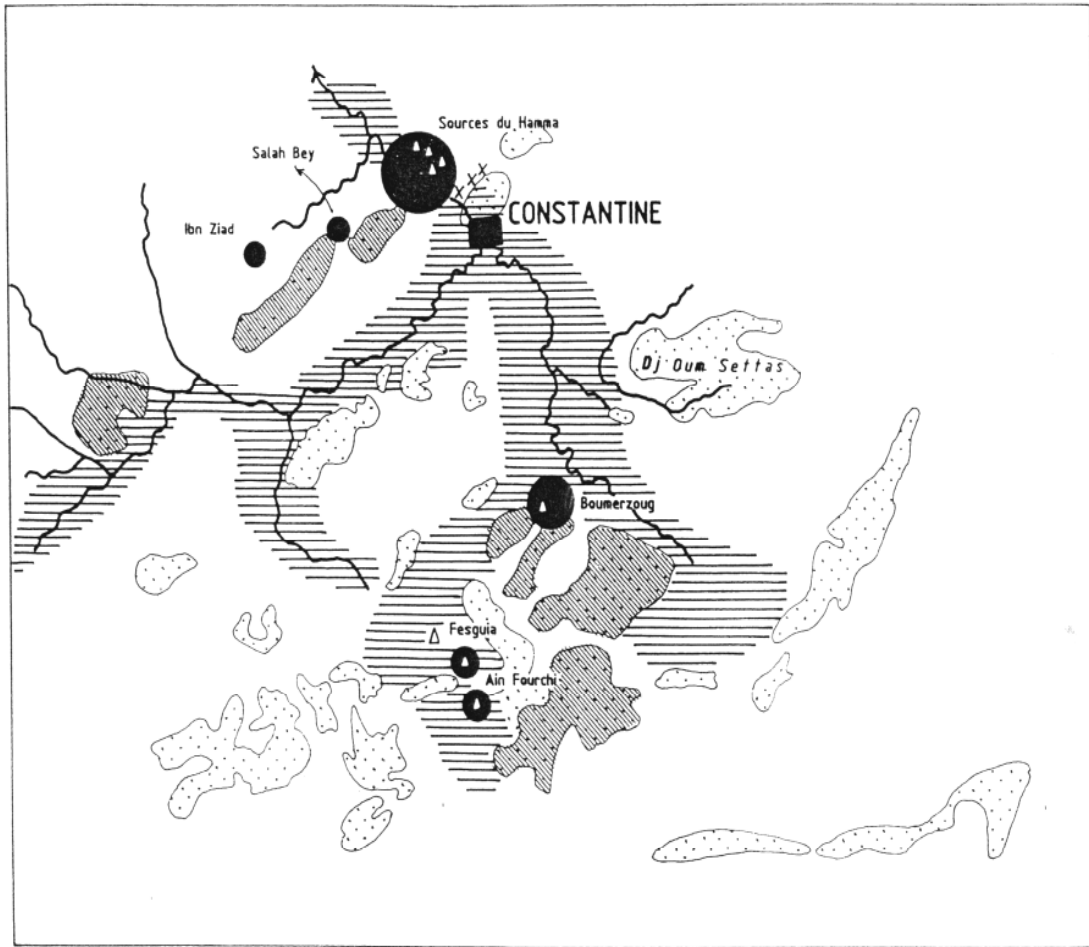
Constantine est l'une des villes les plus importantes en Algérie, elle se singularise par son relief très accidenté qui entraîne des contraintes techniques importantes lors de la distribution de l'eau potable.





Il est à noter que Constantine est alimentée à partir de ressources situées à la périphérie de l'agglomération à une distance variant entre 30 et 50 Km excepté le captage de Hamma Bouziane qui se trouve à 10 Km (Figure,18).

I.2. Ressources en eau de Fourchi :

En 1947, pour améliorer le débit d'eau, une première solution était donnée par Lambert (DUROZOY, 1952) cinq puits étaient forés à Fourchi, dans les calcaires et les dolomies du crétacé inférieur à l'extrémité nord du massif du Nif Enser, en bordure des anciens marécages. Une station de pompage, capable d'un débit de 250 L/S, était créée pour alimenter le syndicat d'irrigation du Boumerzoug pendant l'été, l'adduction se faisait par le canal d'assèchement de la plaine d'Ain M'lila.

Le forage de Fourchi qui alimente principalement la ville d'Ain M'lila se situe au Sud-est de la ville. Il est exploité depuis 1992 dont la profondeur est de 36m, d'un débit de 120 L/S. L'eau du forage est très dure car elle traverse des couches géologiques riches en calcaire, (Figure, 19).



-  Zones de nappes phréatiques continues
-  Zones de nappes karstiques
-  Sources
-  Marécages

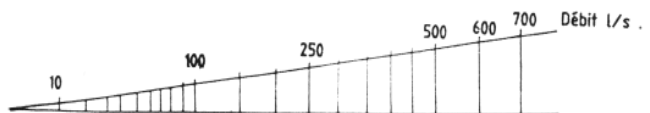


Figure 18 : Ressources en eau du Hamma

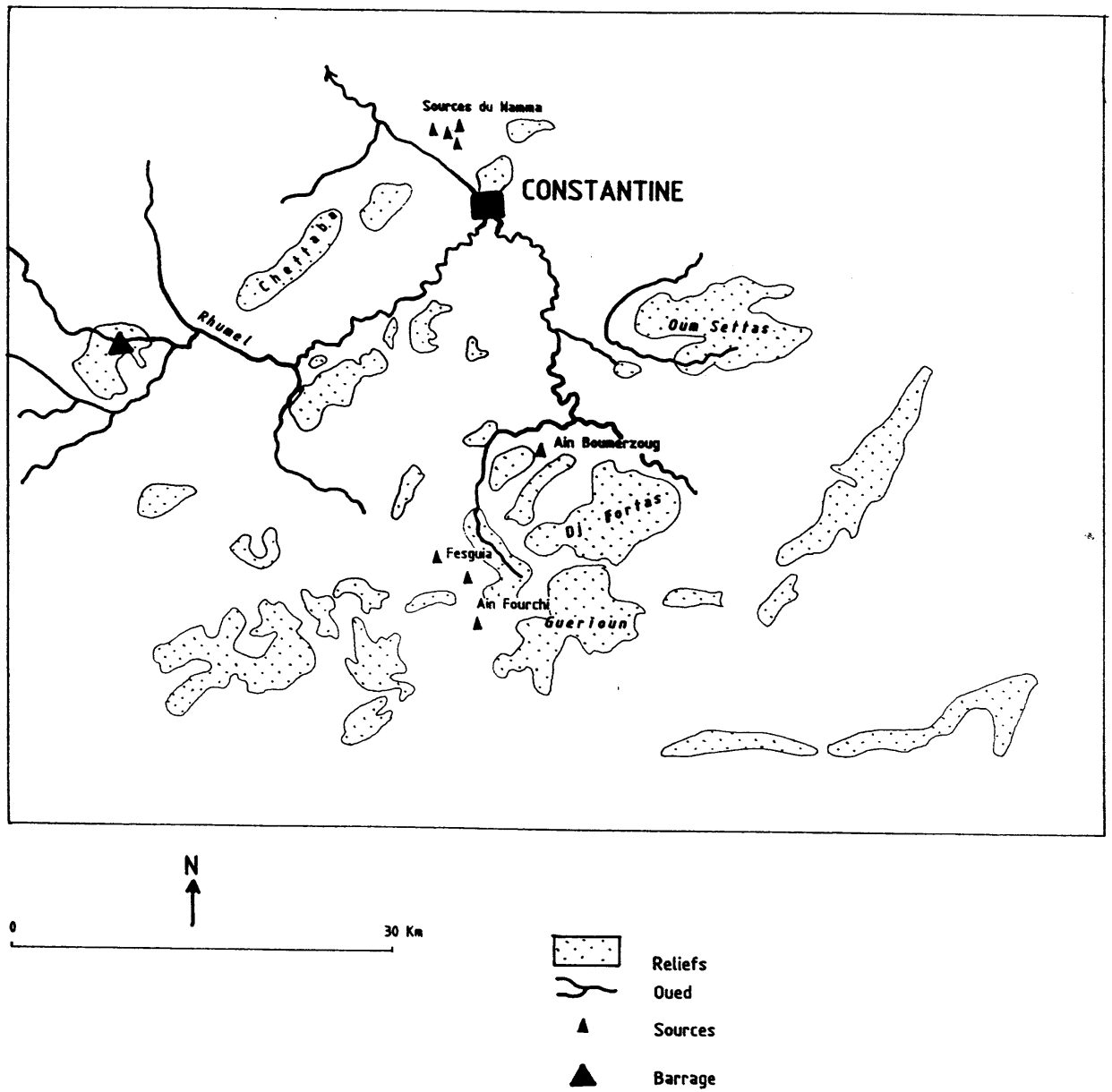


Figure 19 : Ressources en eau de Fourchi

II. Echantillonnage :

Le résultat d'une analyse n'est valable que si les conditions suivantes sont remplies :

- l'échantillon analysé doit être représentatif de la masse d'eau considérée.
- l'échantillon ne doit pas être altéré entre le prélèvement et l'analyse.

Il faut donc accorder au prélèvement et à la conservation des échantillons la même attention qu'à l'analyse elle-même. L'analyse doit être réalisée dans les 24 heures suivant le prélèvement surtout pour certaines espèces chimiques (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ et oxydabilité au KMnO_4).

III. Modes d'échantillonnage :

Le prélèvement d'eau a été effectué à partir de la station de pompage Hamma et Fourchi.

Les échantillons sont prélevés à partir d'un robinet.

On laisse couler l'eau afin d'éliminer l'eau qui aurait pu stagner dans les canalisations pour que l'échantillon soit représentatif de l'eau étudiée. En outre, le robinet doit avoir coulé à débit constant pour éviter toute variation de vitesse susceptible de détacher des dépôts fixés aux parois des canalisations.

Les bouteilles d'échantillonnage doivent être rincées plusieurs fois avec l'eau à prélever et fermées hermétiquement.

IV. Paramètres mesurés :

Les analyses effectuées concernent les paramètres qui contribuent à l'entartrage de l'eau (HCO_3^- , dureté, Ca, Mg). Voir les méthodes d'analyse Annexes (1-3). Pour la dureté permanente (Cl^- , SO_4^{2-}) Annexes (4, 5)

La répartition des analyses est la suivante :

- Température, pH, conductivité, O_2 dissous (Méthode de dosage (Annexe, 6) : mesures in situ.
- Ca, Mg, dureté, HCO_3^- : analyse au laboratoire.

V. Essais d'entartrage accéléré :

V.1. Matériel utilisé :

Pour réaliser les essais l'entartrage accéléré on utilise le montage de la Figure (20).

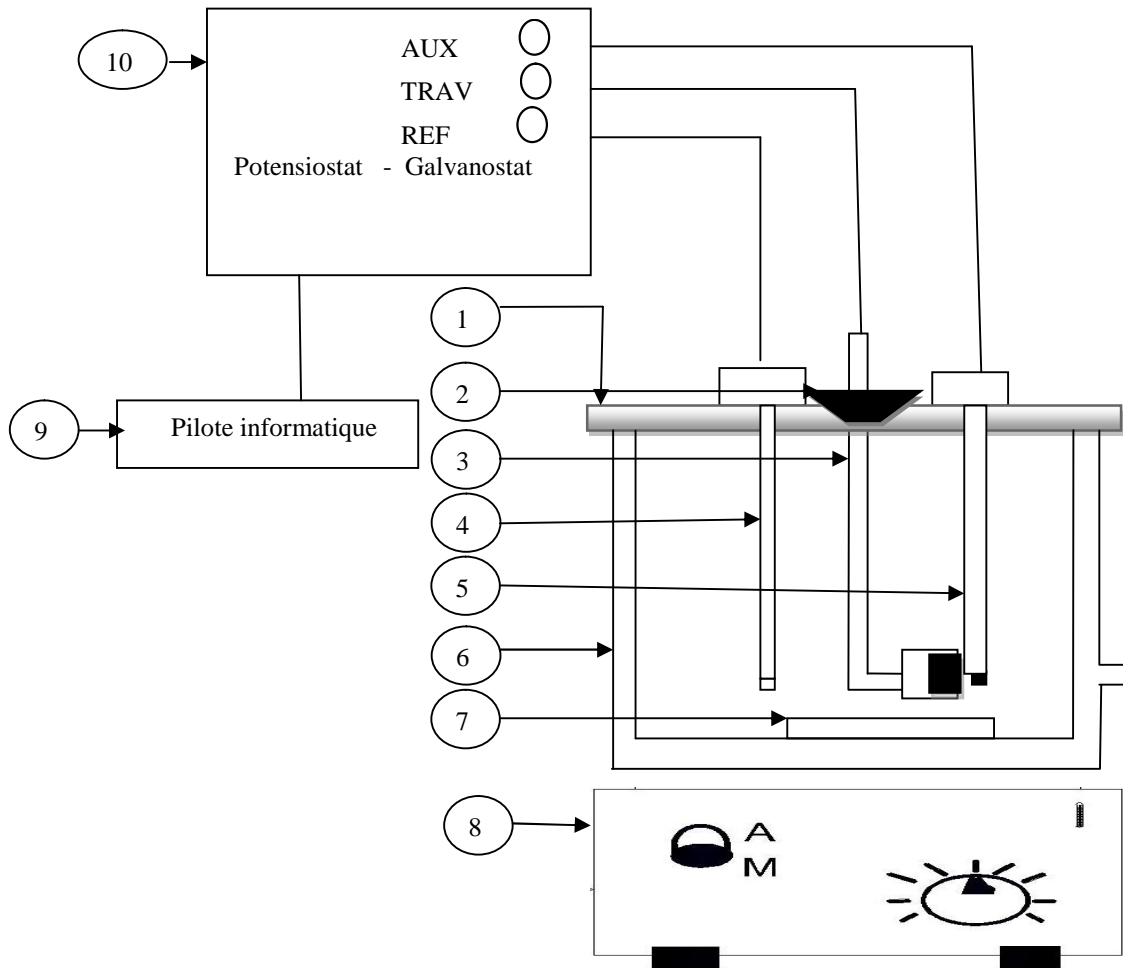


Figure 20: Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'entartrage accéléré

- 1- Couverture porte-électrode
- 2- Bouchon porte-échantillon
- 3- Electrode de travail: pastille en acier XC10 (diamètre 11,3 mm) noyée dans une résine chimiquement inerte.
- 4- Electrode de référence au calomel, saturée en KCl
- 5- Electrode de platine
- 6- Cellule thermostatée en verre de contenance 500ml

- 7- Barreau aimanté
- 8- Agitateur magnétique
- 9- Pilote informatisé muni d'un logiciel
- 10- Potentiostat-galvanostat

V.2. Mode opératoire :

Avant toute manipulation, la cellule est nettoyée à l'acide chlorhydrique dilué à 50% puis rincée à l'eau distillée et à l'eau traitée. Se conformer au Tableau (3) pour le domaine de concentrations utilisé pour chaque inhibiteur. Dans le but d'avoir une bonne sensibilité et une bonne reproductibilité avec une électrode fixe.

Les principales opérations sont :

- 1- Le polissage de l'électrode de travail au papier abrasif 400.
- 2- Le brossage manuel de l'électrode avec une brosse en acier doux.
- 3- Le positionnement des trois électrodes dans le couvercle
(L'électrode de travail doit être la plus proche possible de l'électrode de platine et à distance constante).
- 4- Le remplissage de la cellule mère à 500 ml et à la température souhaitée (30°C pour Hamma et 20°C pour Fourchi) avec une légère agitation.
- 5- L'enregistrement de la courbe $I = f(t)$ et détermination du temps d'entartrage conventionnel t_E et du courant résiduel (ires).
- 6- Le nettoyage par brossage entre chaque essai.

Tableau 3 : Domaine des concentrations de (KH_2PO_4 , Na_2CO_3 et $\text{Ca}(\text{OH})_2$) optimisées et utilisées pour l'adoucissement électrochimique des eaux du Hamma et Fourchi

| | Eau du Hamma | Eau du Fourchi |
|---------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| KH_2PO_4 (mg/L) | 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 1.5, 2. | 0.05, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2 |
| Na_2CO_3 (g/L) | 0.04, 0.06, 0.2, 0.4, 0.5 | 0.1, 0.3, 0.4, 0.5 |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g/L) | 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 | 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 |

RESULTATS ET DISCUSSION

VI. Essais d'adoucissement chimique des eaux:

VI.1. Matériel utilisé:

Le dispositif expérimental est décrit sur la Figure (21 et 22). Il s'agit de béchers austénitiques d'acier inoxydable avec des couvercles. L'agitation est assurée par un barreau aimanté tournant à 600 tr/min sur des agitateurs magnétiques.

VI.2. Mode opératoire:

Dans le but d'étudier l'adoucissement partiel et chimique en présence de chaux, carbonate de sodium et dihydrogénophosphate de potassium. Des béchers d'une capacité de un litre ont été utilisés munis de couvercles Figures (21 et 22).

Tout d'abord, on les nettoie avec HCl dilué au demi puis on les rince à l'eau distillée et à l'eau brute (Hamma ou Fourchi).

L'étape suivante consiste à introduire 1L d'eau brute du Hamma et 1L d'eau traitée du Hamma dans chaque bécher (se conformer aux Tableaux (4 et 5) pour les concentrations utilisées). On ramène la température des eaux à 30°C dans un bain marie.

On met sur chaque bécher en inox muni d'un barreau aimanté un couvercle et on le place sur un agitateur magnétique après avoir fixé la température à 30°C pour Hamma et (20°C, 3 0°C) pour Fourchi.

On mesure le pH initial et on maintient les béchers sous agitation à 600 tr/min pendant une heure ou trois heures, tout dépend de l'inhibiteur utilisé, Voir Tableaux (4, 5).

Une fois la durée est achevée, on arrête l'agitation, on mesure le pH final et on procède à la filtration sur papier filtre.

On procède à l'analyse chimique (dureté, Ca^{2+} , HCO_3^-) des eaux brutes et traitées. De la même manière, on reprend les mêmes expériences avec les eaux de Fourchi.

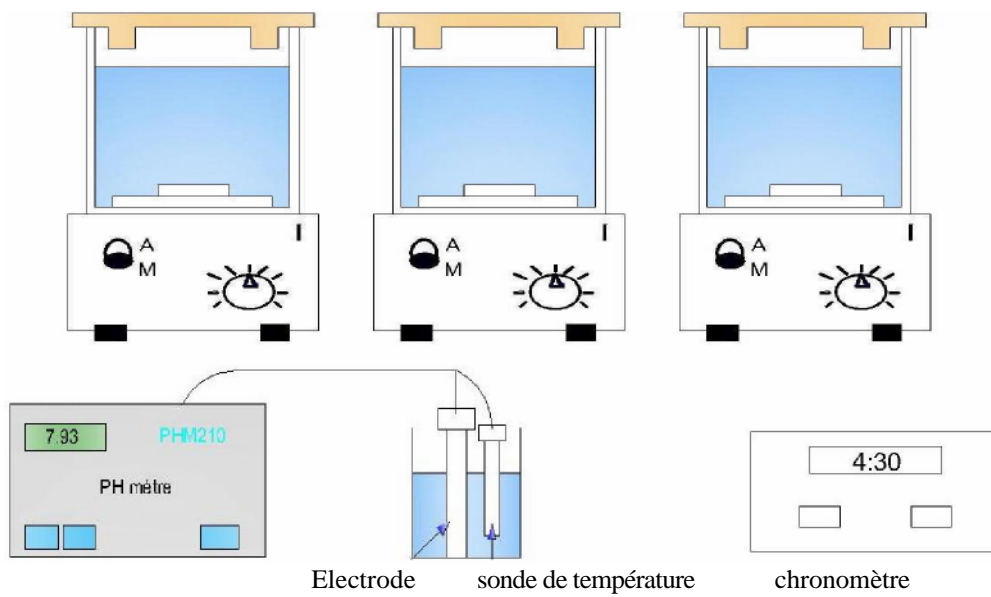


Figure 21: Matériel utilisé pour les essais chimiques

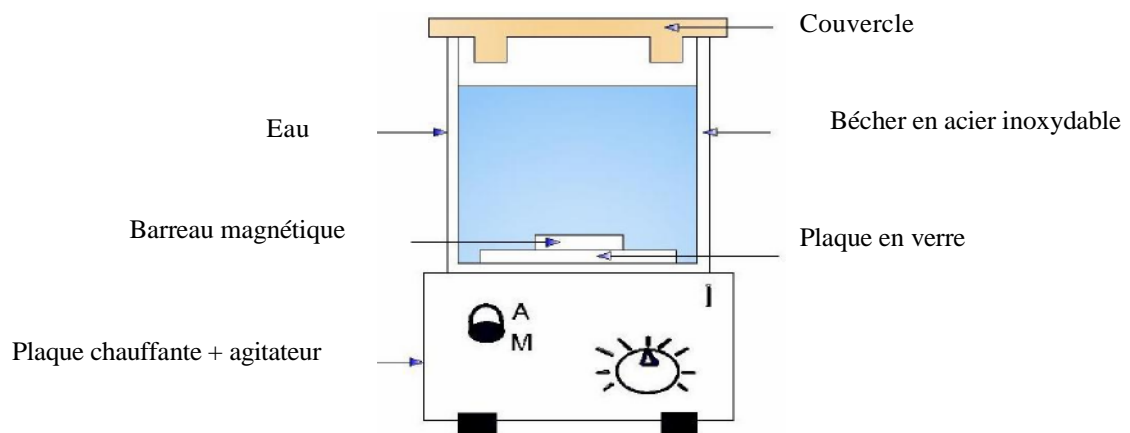


Figure 22 : Dispositif utilisé

Tableau 4 : Domaine des concentrations de (Ca(OH)₂, Na₂CO₃ et KH₂PO₄) et la durée d'agitation optimisés pour l'adoucissement chimique des eaux du Hamma.

| Hamma | Domaine des concentrations utilisées | Durée d'agitation (heure) |
|--|--|---------------------------|
| Ca(OH) ₂ (g/L) | 0.04, 0.08, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.3, 0.4 | 1 |
| Na ₂ CO ₃ (g/L) | 0.04, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.3, 0.4 | 1 |
| KH ₂ PO ₄ (mg/L) | 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1, 1.5, 2, 2.5 | 3 |

Tableau 5 : Domaine des concentrations de (Ca(OH)₂, Na₂CO₃ et KH₂PO₄) et la durée d'agitation optimisés et utilisés pour l'adoucissement chimique des eaux de Fourchi

| Fourchi | Domaine des concentrations utilisées à 20°C | Domaine des concentrations utilisées à 30°C | Durée d'agitation (heure) |
|--|---|--|---------------------------|
| Ca(OH) ₂ (g/L) | 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 | 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 | 1 |
| Na ₂ CO ₃ (g/L) | 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 | 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 | 1 |
| KH ₂ PO ₄ (mg/L) | 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1, 2, 3 | 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 1, 2, 3. | 3 |

VI.3. Evaluation du taux d'abattement:

On peut déterminer l'efficacité de l'adoucissement grâce au calcul du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) qui est donné par la relation:

$$\text{Taux d'abattement (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

C_i : concentration initiale.

C_f : concentration finale.

I. Evaluation de la qualité des eaux étudiées (Hamma, Fourchi) :

Nous présentons les résultats d'analyse physico-chimiques obtenus sur l'eau souterraine Hamma et Fourchi, Tableau (6) avec la discussion des résultats.

Tableau 6 : Analyse de l'eau du Hamma et Fourchi

| Paramètre | L'eau du Hamma | L'eau de Fourchi | Normes OMS |
|------------------------------------|----------------|------------------|------------|
| T° C | 30 | 20 | 25 |
| pH | 7.2 | 6.9 | 6.5-8.5 |
| CE mS/cm | 1.06 | 1.80 | 1.25 |
| O ₂ dissous mg/L | 7.55 | 8.21 | - |
| HCO ₃ ⁻ mg/L | 512 | 447 | 200 |
| TH mg/L CaCO ₃ | 570 | 870 | 350 |
| Ca ²⁺ mg/L | 156 | 212 | 100 |
| Mg ²⁺ mg/L | 43.2 | 81.6 | 50.0 |
| Cl ⁻ mg/L | 125 | 510 | 250 |
| SO ₄ ²⁻ mg/L | 278 | 222 | 400 |

I.1. Température :

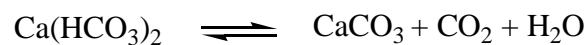
L'OMS donne une valeur guide concernant la température, la limite acceptable est 25°C. La température de l'eau n'a pas d'incidence directe sur la santé de l'homme. Lorsqu'elle est élevée la température s'accompagne d'une modification de la densité, d'une réduction de la viscosité,

d'une augmentation de la tension de vapeur saturante à la surface, d'une diminution de la solubilité des gaz.

L'augmentation de la température favorise aussi l'auto-épuration et accroît la vitesse de sédimentation, ce qui peut présenter un intérêt dans les stations d'épuration. Les élévations de température peuvent être nuisibles pour les poissons, favoriser la mortalité de certaines espèces et le développement d'autres. Les eaux souterraines du Hamma présentent une température de l'ordre de 30°C et les eaux de Fourchi 20°C.

I.2. pH :

Le pH d'une eau représente son acidité ou son alcalinité. Le pH des eaux naturelles est lié à la nature des terrains traversés. Dans la plupart des eaux naturelles, le pH dépend de l'équilibre calcocarbonique :



Les eaux très calcaires ont un pH élevé et celles provenant des terrains pauvres en calcaire ou siliceux ont un pH voisin de 7. Le traitement de l'eau de boisson peut modifier sensiblement la concentration de l'ion hydrogène, de plus lorsque le pH est supérieur à 8, il y a diminution progressive de l'efficacité de la décontamination microbienne par le chlore.

Le pH est un paramètre important pour définir le caractère agressif ou incrustant d'une eau. Il intervient dans ces phénomènes avec d'autres paramètres comme la dureté, l'alcalinité, la température.

Le pH est un indicateur de la qualité de l'eau. L'OMS préconise pour l'eau potable un pH compris entre 6,5 et 8,5. Cela est vérifié pour les ressources en eau Hamma ayant un pH de 7.2 et Fourchi 6.9.

I.3. La Conductivité :

La conductivité de l'eau est une mesure de sa capacité à conduire le courant électrique. La mesure de la conductivité permet d'apprécier rapidement mais très approximativement la minéralisation de l'eau et de suivre son évolution. Le Tableau (7), établit une relation entre le degré de la minéralisation et la conductivité selon la réglementation française. La conductivité des eaux du Hamma est de 1.06 mS/cm et celle de Fourchi est de 1.80 mS/cm, ce qui entraîne une minéralisation élevée.

Tableau 7 : Rapport entre la conductivité et la minéralisation

| Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$) | Minéralisation |
|--|----------------------------------|
| 0 - 100 | Minéralisation très faible |
| 100 - 200 | Minéralisation faible |
| 200 - 333 | Minéralisation moyenne accentuée |
| 333 - 666 | Minéralisation accentuée |
| 666 - 1000 | Minéralisation importante |
| >1000 | Minéralisation élevée |

I.4. L'oxygène dissous :

La teneur de l'oxygène dans l'eau dépend de l'origine de l'eau. Les eaux superficielles peuvent en contenir des quantités relativement importantes proches de la saturation (8 -10) mg/L à 20°C. Son rôle dans ce cas est prépondérant dans l'autoépuration des charges polluantes. Par contre, les eaux souterraines n'en contiennent le plus souvent que quelques mg/L. On sait que pour une température élevée, la teneur en oxygène diminue, en raison de sa plus faible solubilité, et ceci n'est pas toujours confirmé par les stations de pompage de Hamma et Fourchi où l'agitation est importante. Pour Hamma (7.55 mg/L) et pour Fourchi (8.21 mg/L).

I.5. Les bicarbonates :

Le bicarbonate ou hydrogénocarbonate de calcium, présent dans les eaux calcaires est l'une des causes de la dureté de l'eau. Il est instable en solution dans l'eau et tend à se transformer en carbonate de calcium (calcite) pour former du tartre incrustant. La stabilité du bicarbonate est liée à la température de l'eau et à la présence de gaz carbonique dissous. Sa concentration doit se tenir entre 100 et 300 mg/L et idéalement à 200 mg/L environ pour maintenir un pH stable et pour éviter d'avoir des eaux agressives entartrantes. Pour les eaux du Hamma il se situe vers 512 mg/L et pour Fourchi vers 447 mg/L.

I.6. La dureté totale :

La dureté exprimait l'aptitude d'une eau à réagir au savon. La dureté ou Titre Hydrotimétrique (TH) d'une eau correspond essentiellement à la teneur totale en calcium et en magnésium. Elle est directement liée à la nature géologique des terrains traversés. Ainsi, un sol calcaire donnera une eau "dure" (donc fortement minéralisée en calcium et magnésium), alors qu'une eau traversant un sol cristallin (granitique) comme le sable sera "douce". L'eau souterraine est généralement plus dure que l'eau de surface. C'est le cas de l'eau du Hamma ayant une dureté de 570 mg de CaCO_3 /L (57 °F) et Fourchi est plus dure encore 870 mg/L de CaCO_3 (87°F). Voir Tableau (8) pour le classement de la dureté. En effet, les eaux souterraines sont plus riches en acide carbonique, elles possèdent un haut pouvoir solubilisant vis à vis des sols et des roches. Une eau dure couvrirait environ un tiers des besoins en calcium et magnésium d'un homme. Il y a une corrélation entre la consommation d'une eau douce et la fréquence d'apparitions de maladies cardio-vasculaires. Ainsi, une eau dure, assurerait une protection contre ces maladies.

Tableau 8 : Classement de la dureté

| Degré de dureté | Concentration en mg/L de Ca CO_3 |
|------------------|---|
| Douce | 0-60 |
| Modérément douce | 60 – 120 |
| Dure | 120 – 180 |
| Très dure | 180 et plus |

1.7. Calcium :

Le calcium est un élément important de la dureté est généralement l'élément dominant des eaux potables. Il existe surtout à l'état de bicarbonates et en quantité moindre, sous forme de sulfates, chlorures. Les sels de calcium sont obtenus en majorité lors de l'attaque de roches calcaires par l'anhydride carbonique dissous (CO_2). Il constitue l'élément cationique dominant des eaux. La présence du calcium dans l'eau du Hamma est de 156 mg/L et pour Fourchi 212 mg/L, est directement liée à la nature géologique des terrains traversés.

I.8. Magnésium :

Le magnésium est un élément important de la dureté de l'eau et très répandu dans la nature. Dans de nombreux minéraux et dans les calcaires (2,1 % de l'écorce terrestre). Son abondance géologique, sa grande solubilité, son utilisation industrielle font que leurs teneurs dans l'eau peuvent être importantes (quelques mg/L à plusieurs centaines de mg/L). pour Hamma (43.2 mg/L) et pour Fourchi (81.6 mg/L).

1.9. Les Chlorures :

Les chlorures sont présents dans presque toutes les eaux. Les concentrations sont très variables, pouvant passer d'une dizaine de mg/L à plus d'un millier de mg/L. L'origine des chlorures est naturelle, elle est due au contact de certaines formations géologiques. Les chlorures qui sont très facilement solubles dans l'eau ne participent pas pour ainsi dire, aux processus biologiques. Ils ne jouent aucun rôle dans les phénomènes de décomposition. Ils sont donc conservatifs. Cependant, leur présence n'indique pas obligatoirement une pollution d'origine humaine ou animale, lorsqu'une augmentation de leur concentration est constatée. La concentration maximale en chlorures proposée est de 250 mg/L, car à des concentrations supérieures, l'eau peut avoir un goût de sel. Les chlorures sont aussi des agents corrosifs à des concentrations élevées.

Pour les eaux souterraines du Hamma la concentration se situe vers 125 mg/L et pour Fourchi vers 510 mg/L dépassant la norme de potabilité.

I.10. Les sulfates :

Les sulfates proviennent des roches gypseuses et l'oxydation des sulfures répandus dans les roches comme le pyrite. Les sulfates les plus fréquemment rencontrés sont le sulfate de sodium, le sulfate d'ammonium et le sulfate de magnésium.

Il est connu que la concentration en ions sulfates des eaux est variable suivant la nature du sol traversé. Selon nos résultats d'analyse, Hamma renferme 278 mg/L et Fourchi 222 mg/L. Globalement, nos eaux répondent aux normes (OMS) où la concentration en sulfates est limitée à 400 mg/L. Au delà de cette valeur des troubles diarrhéiques peuvent intervenir notamment chez les enfants.

I.11. Conclusion :

Il est à noter que l'eau du Hamma et Fourchi sont bien minéralisées et naturellement riches en calcium et magnésium. Donc, elles sont de dureté élevée et Fourchi est plus dure encore que Hamma.

II. Essais d'entartrage accéléré :

Parmi les méthodes utilisées pour évaluer le pouvoir entartrant des eaux du Hamma et Fourchi. Nous avons utilisé la chronoampérométrie à potentiel imposé à -1V.

Dans cette technique, l'eau est caractérisée par un temps d'entartrage t_E . Plus t_E est petit plus l'eau est entartrante. Un traitement antitartre sera efficace lorsque t_E de l'eau traitée devient supérieur à celui de l'eau brute.

En outre, plus le courant résiduel (i_{res}) est faible plus le tartre sera compact et adhérent.

Si l'effet inhibiteur d'un produit est positif, il y a augmentation du courant résiduel. Il n'y a plus adhérence du tartre sur l'électrode (GHIZELLAOUI, 2006).

II.1. Essais d'entartrage accéléré sur l'eau brute du Hamma et Fourchi :

Les essais sur les eaux du Hamma ont été menés à 30°C et ceux de Fourchi à 20°C sur un volume de 500ml.

Il est à observer pour l'eau brute du Hamma (Figure, 23) que l'allure de la courbe correspond à une eau entartrante avec $t_E = 11,9$ min et un courant résiduel de $29.03 \mu A/cm^2$.

Ce qui correspond à un précipité compact de $CaCO_3$.

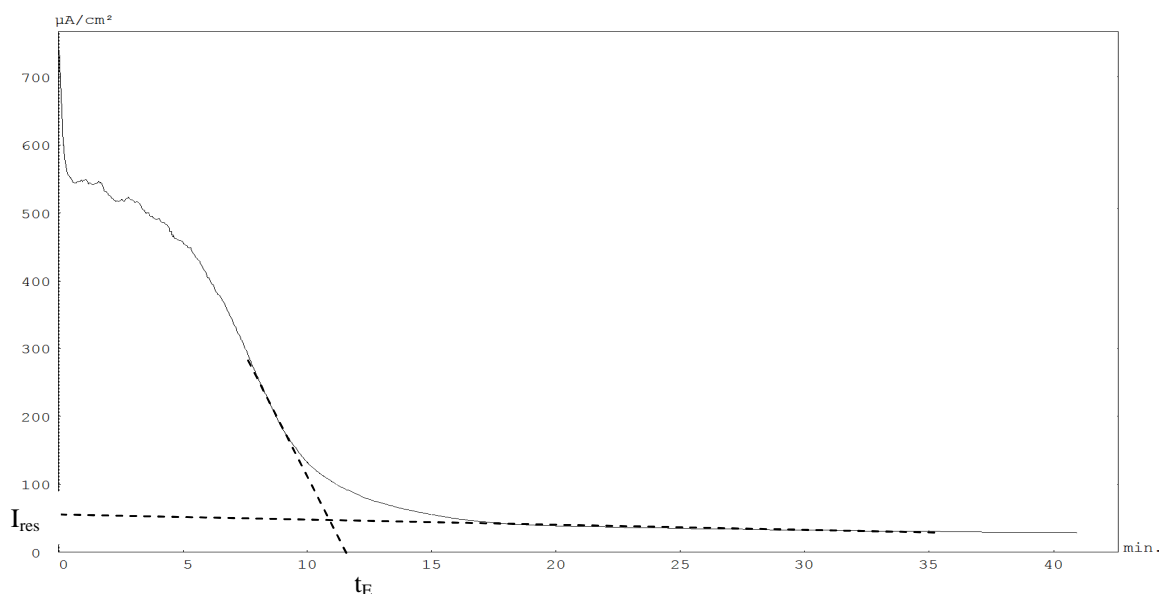


Figure 23 : Courbe chronoampérométrique de l'eau brute du Hamma à 30°C

L'étude de la courbe obtenue pour Fourchi montre que le temps d'entartrage est de 20.4 min et le courant résiduel est de $21.16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure, 24).

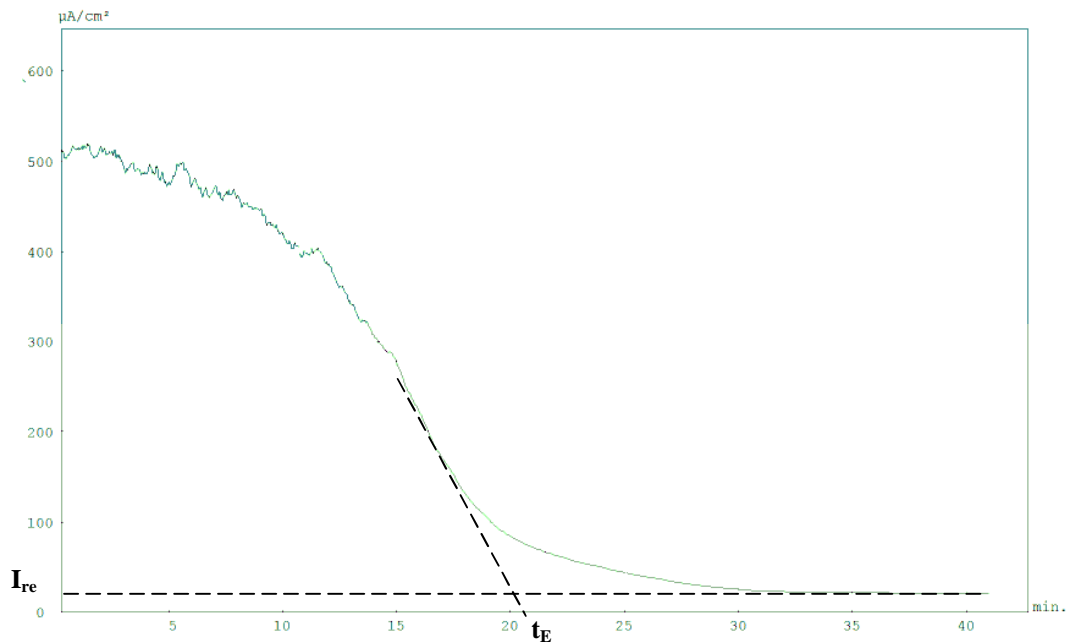


Figure 24: Courbe chronoampérométrique de l'eau brute de Fourchi à 20°C

Le classement des eaux dures se fait par la détermination graphique du temps d'entartrage (t_E) et par le calcul de l'indice d'entartrage (i) des eaux brutes. Les deux eaux présentent un t_E de 11.9 min pour Hamma et 20.4 min pour Fourchi. Donc, Hamma est la plus dure car son t_E est le plus petit. En plus, on définit l'indice d'entartrage (i) par la relation :

$$i = \frac{1000}{t_E \text{ (min)}} \quad (i \text{ est en } \text{min}^{-1})$$

Cet indice permet de classer les eaux comme suit :

Eau extrêmement entartrante : $100 < i < 1000$

Eau très entartrante : $15 < i < 100$

Eau moyennement entartrante : $5 < i < 15$

Eau peu entartrante : $0,5 < i < 5$

Le calcul de i a donné une valeur de 84 pour Hamma et 49 pour Fourchi. Donc, ces deux eaux se situent dans le domaine ($15 < i < 100$) des eaux très entartrantes.

II.2. Influence de la température sur les eaux du Hamma et Fourchi :

Pour vérifier l'influence de la température sur les eaux du Hamma et Fourchi. Plusieurs essais ont été effectués en considérant des températures croissantes de (20-50) °C.

On observe que plus on augmente la température plus le temps d'entartrage diminue et ceci jusqu'à 50°C pour les deux ressources en eau Hamma et Fourchi Figures (25 et 26).

L'élévation de température accroît la vitesse de réduction de l'oxygène et diminue le temps d'entartrage. Cette observation a été faite aussi par (ROSSET, 1993) Voir Tableaux (9 et 10).

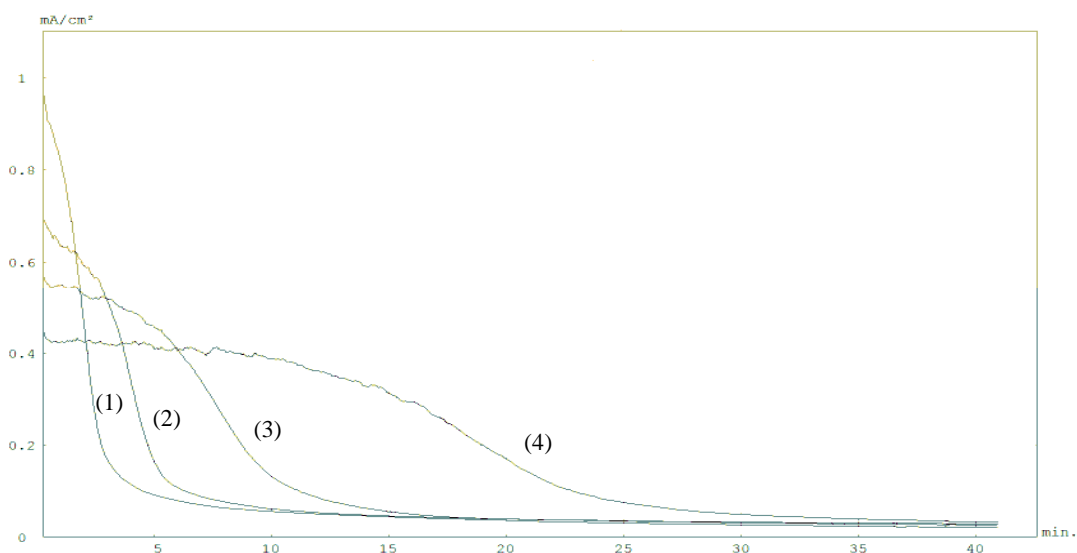


Figure 25 : Effet de la température sur l'eau du Hamma
(1- 50°C, 2- 40°C, 3- 30°C, 4- 20°C)

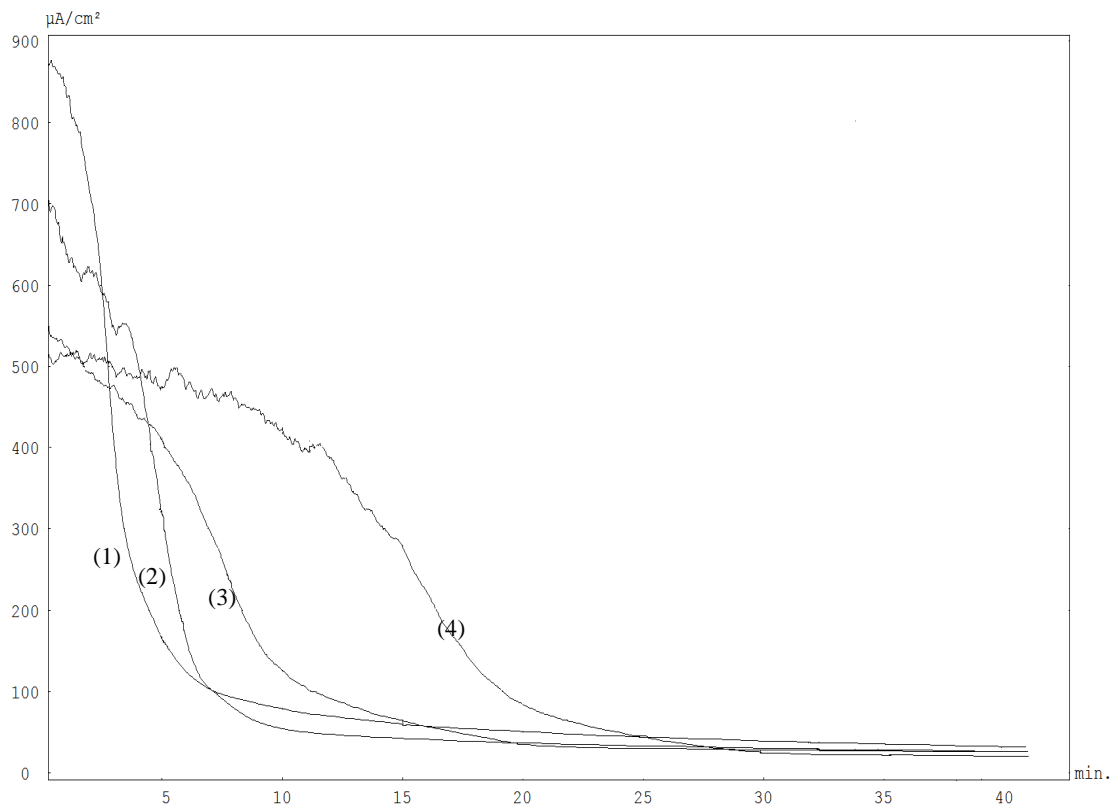


Figure 26 : Effet de la température sur l'eau de Fourchi
(1- 50°C, 2- 40°C, 3- 30°C, 4- 20°C)

Tableau 9 : Evolution du t_E et i_{res} pour l'eau du Hamma en fonction de la température

| T °C | 20 | 30 | 40 | 50 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| t_E (min) | 25.3 | 11.9 | 5.9 | 3.1 |
| i_{res} ($\mu A/Cm^2$) | 36.47 | 29.03 | 28.11 | 0.022 |

Tableau 10: Evolution du t_E et i_{res} pour l'eau de Fourchi en fonction de la température

| T °C | 20 | 30 | 40 | 50 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| t_E (min) | 20.4 | 11.2 | 6.7 | 5.3 |
| i_{res} ($\mu A/Cm^2$) | 21.16 | 29.86 | 27.83 | 26.07 |

III. Inhibition de l'entartrage par chronoampérométrie :

Pour empêcher la formation du tartre, plusieurs procédés électrochimiques et chimiques peuvent être appliqués.

Les produits (KH_2PO_4 , Na_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$) ont été utilisés au niveau des essais d'entartrage accéléré.

En plus, nous avons retenu comme méthodes chimiques.

- l'emploi de l'inhibiteur d'entartrage KH_2PO_4 .
- l'adoucissement partiel en présence de Na_2CO_3 .
- la décarbonatation à la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

III.1. Inhibition de l'entartrage par KH_2PO_4 :

Certaines substances chimiques sont utilisées dans les traitements chimiques antitartre. Elles agissent à des teneurs très faibles (souvent inférieures à 1mg/L) en s'adsorbant sur les germes du carbonate de calcium dont ils provoquent des modifications morphologiques et cristallographiques telles que celui ci devient non adhérent. Il s'agit donc d'une action très différente de la complexation stoechiométrique du calcium qui l'empêcherait de précipiter et qui exigerait des teneurs en complexant en relation directe avec celles du calcium en solution.

On dit que ces produits sont des inhibiteurs d'entartrage ou d'incrustation du tartre ou encore des tartrifuges.

L'emploi de ces inhibiteurs (les phosphates inorganiques sont classés en :

- phosphates simples : PO_4^{3-}
- polyphosphates : groupements linéaires de tétraèdres PO_4^{3-}
- ultraphosphates : groupements ramifiés de tétraèdres PO_4^{3-}
- métaphosphates : motifs cycliques de groupements PO_4^{3-} .

On a mis en évidence le phénomène d'inhibition de l'entartrage par l'utilisation de KH_2PO_4 en déterminant l'effet de seuil qui est de 0.1 mg/L pour Hamma et 0.05 mg/L pour Fourchi.

Des concentrations croissantes ($0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 1.5, 2$) mg/L de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) ont été ajoutées à l'eau du Hamma à 30°C et ($0.05, 0.1, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2$) mg/L à l'eau de Fourchi à 20°C .

Chaque eau traitée a été soumise à une évaluation par chronoampérométrie.

L'examen des courbes chronoampérométriques montre qu'en présence de KH_2PO_4 le temps d'entartrage croît avec la concentration et le courant diminue pour tendre vers le courant résiduel Figures (27 et 28) et Tableaux (11 et 12).

Cette chute de l'intensité ne résulte pas du dépôt de CaCO_3 sur l'électrode mais de la précipitation d'hydrogénophosphate de calcium (CaHPO_4) en milieu alcalin (pH qui tend vers 8) selon la réaction :

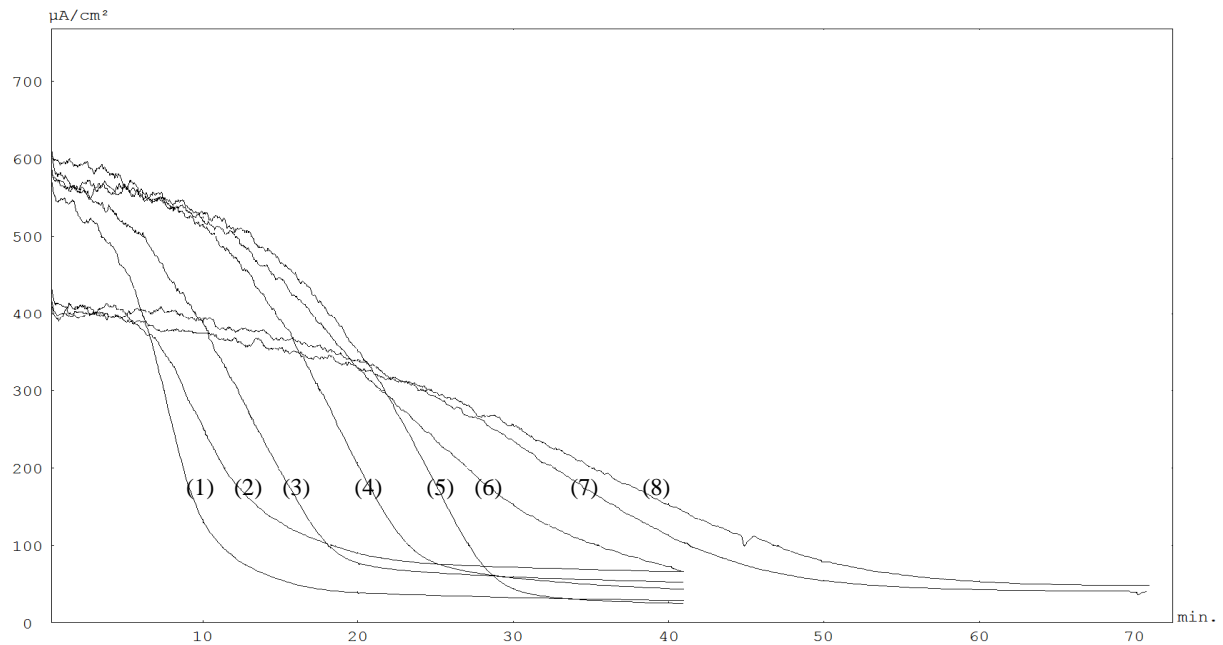
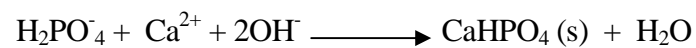


Figure 27 : Courbes chronoampérométriques du Hamma pour un ajout de différentes concentrations de KH_2PO_4 à 30°C .

- (1) Eau brute du Hamma
- (2) Ajout de 0.1 mg/L de KH_2PO_4
- (3) Ajout de 0.2 mg/L de KH_2PO_4
- (4) Ajout de 0.3 mg/L de KH_2PO_4
- (5) Ajout de 0.4 mg/L de KH_2PO_4
- (6) Ajout de 0.5 mg/L de KH_2PO_4
- (7) Ajout de 1 mg/L de KH_2PO_4
- (8) Ajout de 1.5 mg/L de KH_2PO_4

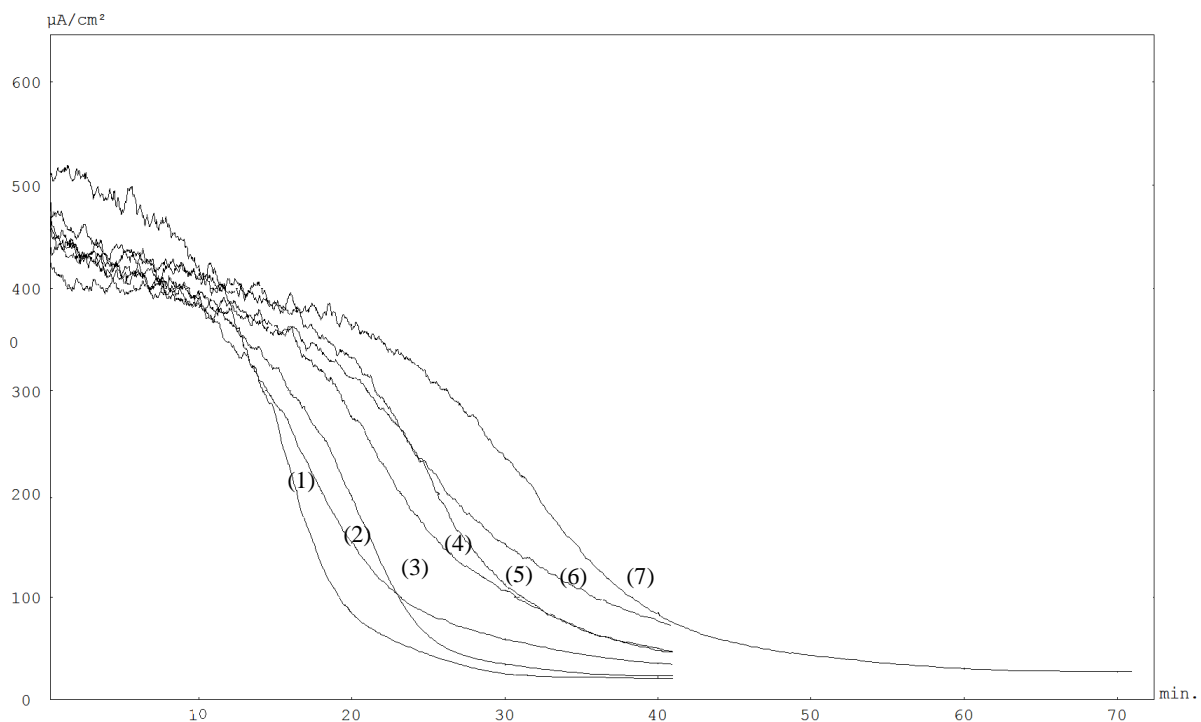


Figure 28 : Courbes chronoampérométriques de Fourchi pour un ajout de différentes concentrations de KH_2PO_4 à 20°C .

- (1) Eau brute de Fourchi
- (2) Ajout de 0.05 mg/L de KH_2PO_4
- (3) Ajout de 0.1 mg/L de KH_2PO_4
- (4) Ajout de 0.3 mg/L de KH_2PO_4
- (5) Ajout de 0.4 mg/L de KH_2PO_4
- (6) Ajout de 0.5 mg/L de KH_2PO_4
- (7) Ajout de 1 mg/L de KH_2PO_4

Tableau 11 : Evolution du t_E pour l'eau du Hamma en fonction de la concentration de KH_2PO_4 .

| KH_2PO_4 (mg/L) | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| t_E (min) | 11.9 | 16.7 | 20.1 | 25.8 | 30.2 | 35.9 | 48.7 | 57.4 | infini |

Tableau 12 : Evolution du t_E pour l'eau de Fourchi en fonction de la concentration de KH_2PO_4

| KH_2PO_4 (mg/L) | 0 | 0.05 | 0.1 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 1 | 2 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| t_E (min) | 20.4 | 24.5 | 25.7 | 30.9 | 32.4 | 35.8 | 43.6 | infini |

Le calcium est précipité à l'état de phosphate acide. Le temps d'entartrage devient infini pour une concentration de 2 mg/L lors de l'inhibition de l'eau du Hamma, et de 2 mg/L lorsque l'on inhibe l'eau de Fourchi, voir Figures (29 et 30). La forme de la courbe chronoampérométrique devient une droite. Même observation a été faite par (KHALIL,1994) lors de son étude. Le courant résiduel augmente avec la concentration de KH_2PO_4 car il n'y a plus entartrage.

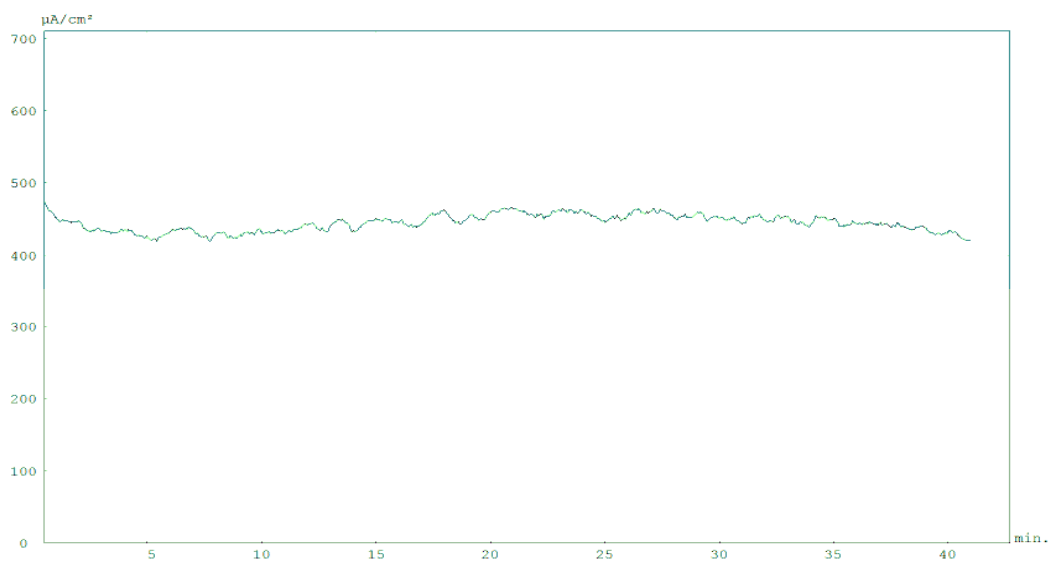


Figure 29 : Courbe chronoampérométrique du Hamma pour un ajout de 2 mg/L de KH_2PO_4 à 30°C.

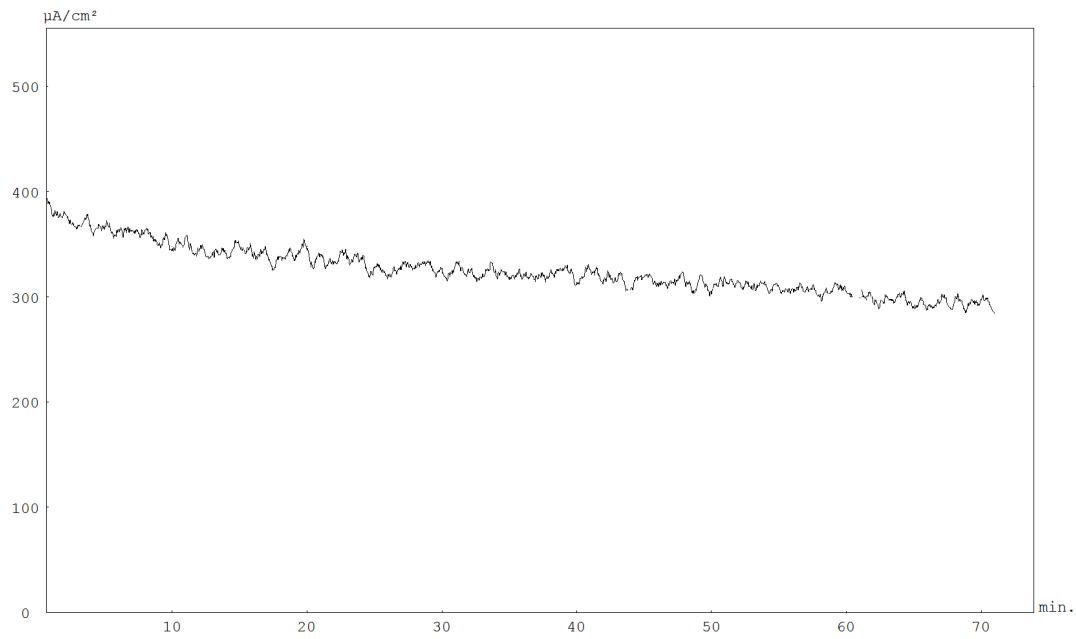


Figure 30 : Courbe chronoampérométrique de Fourchi pour un ajout de 2 mg/L de KH_2PO_4 à 20°C.

III.2. Inhibition de l'entartrage par Na_2CO_3 :

Pour les essais effectués en présence de Na_2CO_3 . Les courbes chronoampérométriques obtenues pour des ajouts de concentrations croissantes de (0.04, 0.06, 0.2, 0.4, 0.5) g/L à l'eau du Hamma et (0.1, 0.3, 0.4, 0.5) g/L à l'eau de Fourchi sont représentées Figures (31 et 32).

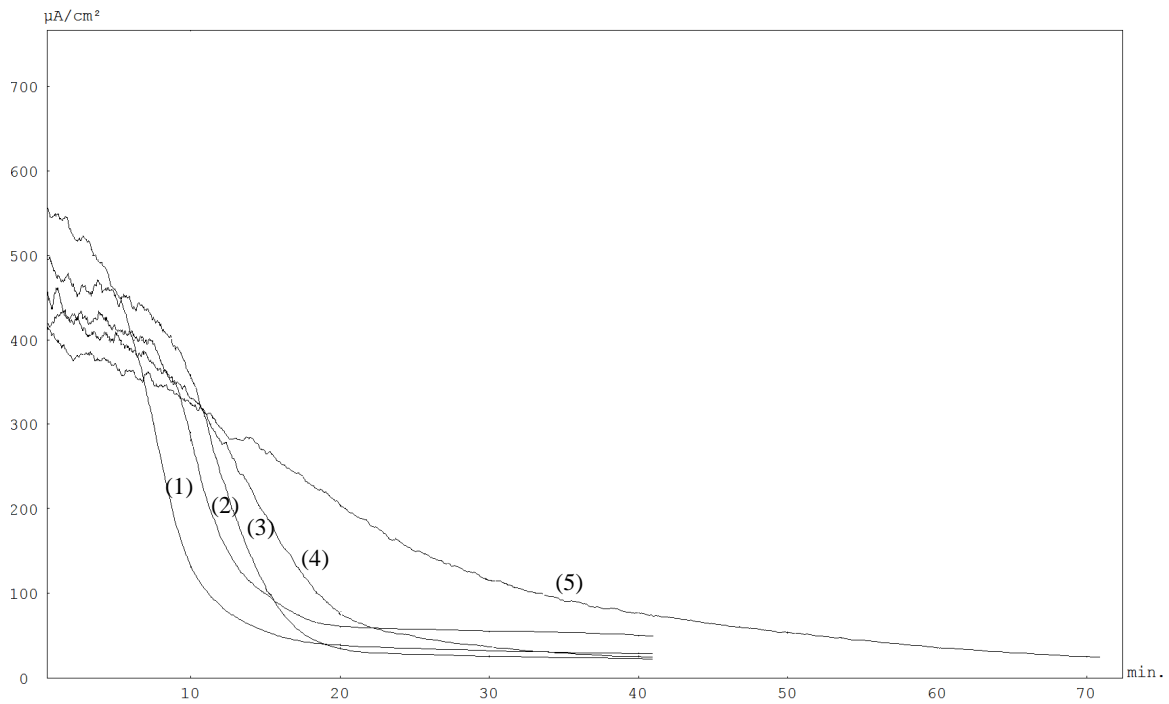


Figure 31 : Courbes chronoampérométriques du Hamma pour un ajout de différentes concentrations de Na_2CO_3 à 30°C .

- (1) Eau brute du Hamma
- (2) Ajout de 0.04 g/L de Na_2CO_3
- (3) Ajout de 0.06 g/L de Na_2CO_3
- (4) Ajout de 0.2 g/L de Na_2CO_3
- (5) Ajout de 0.4 g/L de Na_2CO_3

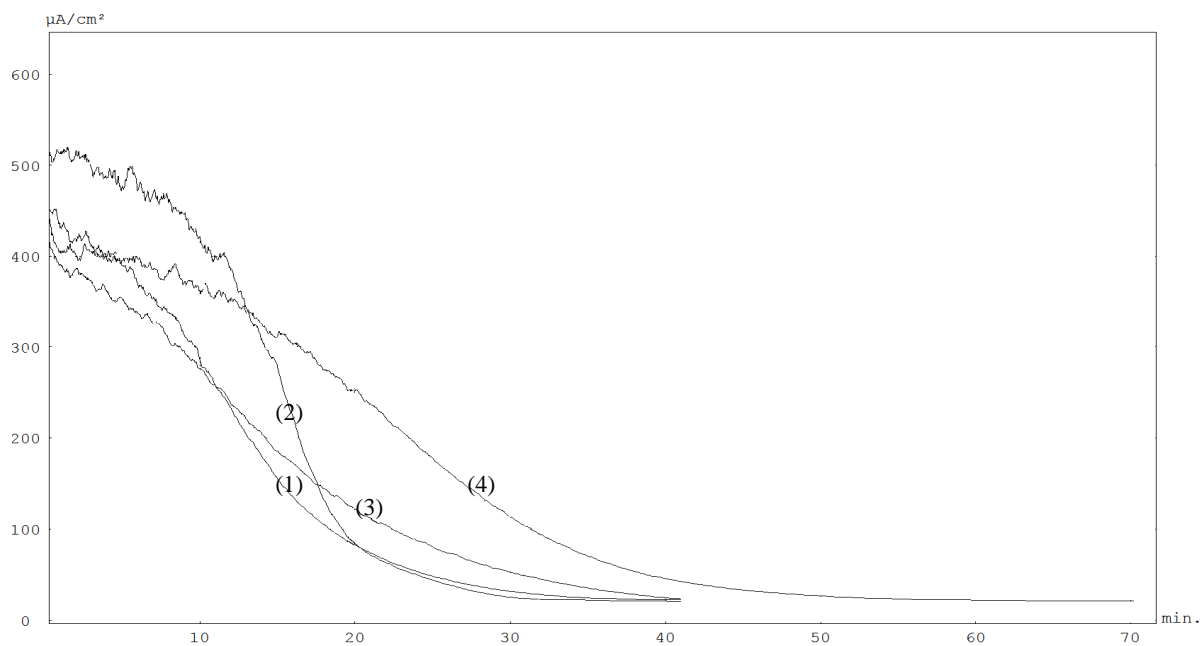


Figure 32: Courbes chronoampérométriques de Fourchi pour un ajout de différentes concentrations de Na_2CO_3 à 20°C .

- (1) Eau brute de Fourchi
- (2) Ajout de 0.1 g/L de Na_2CO_3
- (3) Ajout de 0.3 g/L de Na_2CO_3
- (4) Ajout de 0.4 g/L de Na_2CO_3

Le temps d'entrappe augmente avec la concentration en Na_2CO_3 ajoutée Tableaux (13 et 14).

Tableau 13 : Evolution du t_E pour l'eau du Hamma en fonction de la concentration de Na_2CO_3

| | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|--------|
| Na_2CO_3 (g/L) | 0 | 0.04 | 0.06 | 0.2 | 0.4 | 0.5 |
| t_E (min) | 11.9 | 14 | 17.3 | 22.9 | 51.7 | infini |

Tableau 14 : Evolution du t_E pour l'eau de Fourchi en fonction de la concentration de Na_2CO_3

| | | | | | |
|--------------------------------|------|------|-----|------|--------|
| Na_2CO_3 (g/L) | 0 | 0.1 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
| t_E (min) | 20.4 | 21.4 | 27 | 40.7 | infini |

Il est à observer que l'effet de l'inhibiteur a commencé à partir de 0.04 g/L pour Hamma et à partir de 0.1 g/L pour Fourchi.

Le temps d'entartrage devient pratiquement infini pour 0.5 g/L d'ajout de Na_2CO_3 pour Hamma et pour 0.5 g/L pour Fourchi. Voir Figures (33 et 34). Le carbonate de calcium n'adhère plus à l'électrode.

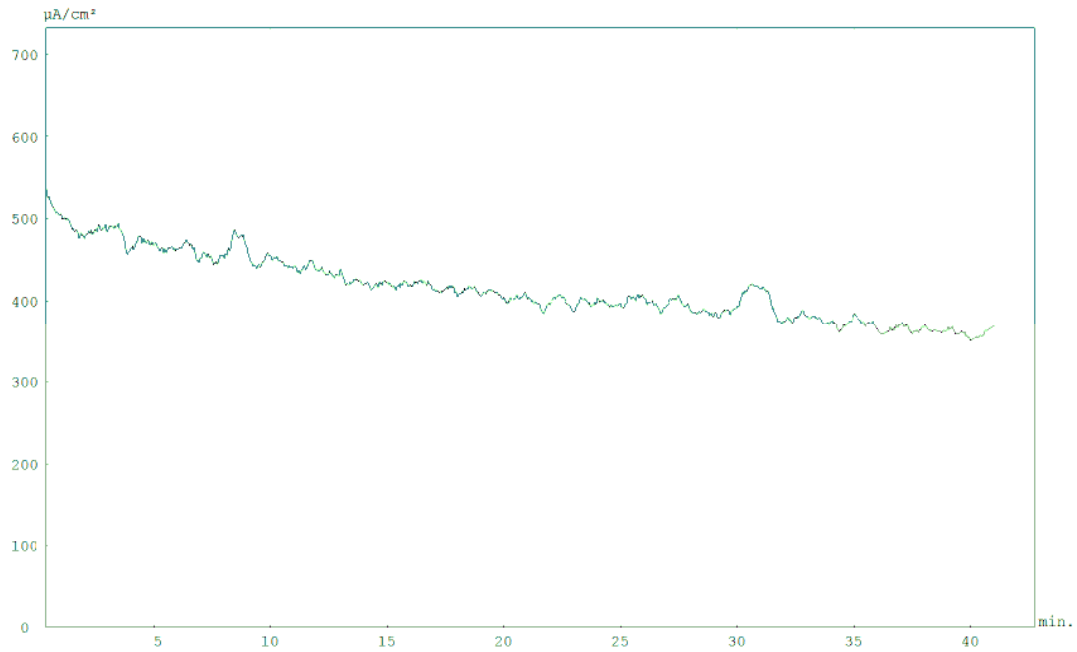


Figure 33 : Courbe chronoampérométrique du Hamma pour un ajout de 0.5 g/L de Na_2CO_3 à 30°C.

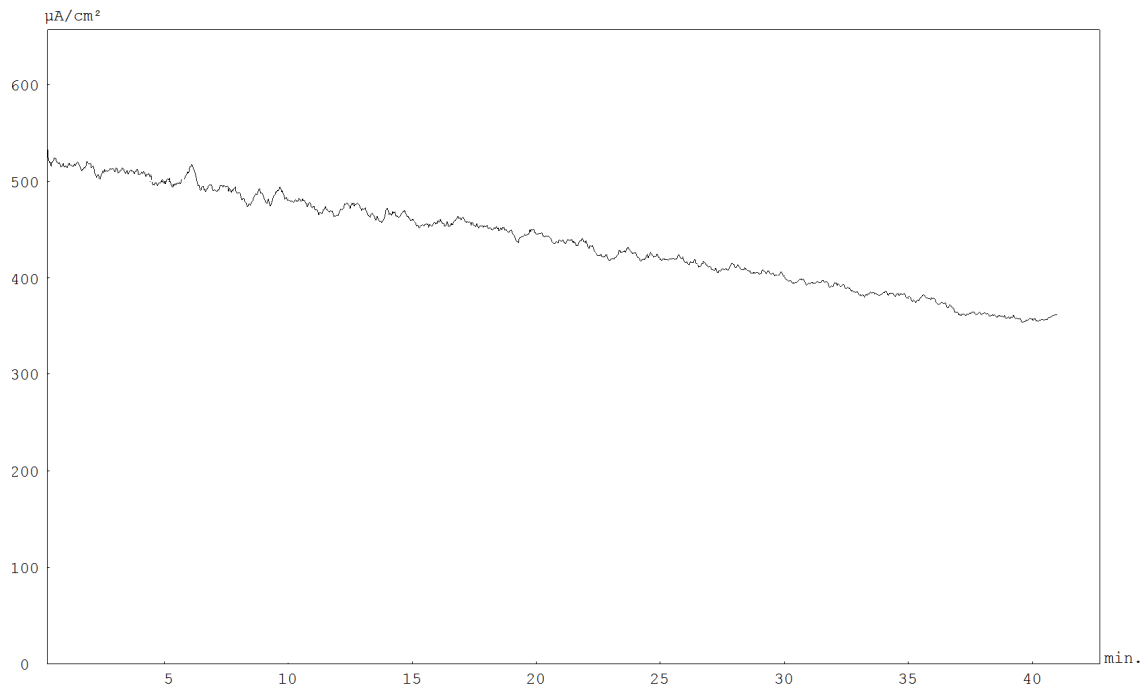


Figure 34 : Courbe chronoampérométrique de Fourchi pour un ajout de 0.5 g/L de Na_2CO_3 à 20°C

Comme le courant résiduel mesure la vitesse à laquelle l'oxygène dissous est réduit à l'électrode en acier doux recouverte d'un dépôt de carbonate de calcium. Plus le dépôt est compact et adhérent moins l'oxygène peut diffuser à travers ce film isolant et plus le courant résiduel est faible (KHALIL, 1994).

Les Tableaux précédents (13 et 14) confirment que le dépôt de carbonate de calcium cesse de s'opposer à la réduction de l'oxygène à partir d'une concentration de 0.04g/L pour Hamma et 0.1g/L pour Fourchi et l'effet est net au delà de 0.2g/L pour Hamma et 0.3g/L pour Fourchi.

III.3. Inhibition de l'entartrage par $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

Les essais d'entartrage accéléré réalisés sur l'eau du Hamma à 30°C pour différentes concentrations de chaux (0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3) g/L et Fourchi à 20°C pour ces concentrations (0.1, 0.2, 0.3, 0.4) g/L ont révélé que plus la concentration augmente plus le temps d'entartrage devient important. On observe que pour les essais en présence de chaux, l'effet sensible à la chaux se manifeste à partir de 0.01 g/L pour Hamma et 0.1 g/L pour Fourchi, Figures (35 et 36) et Tableaux (15 et 16).

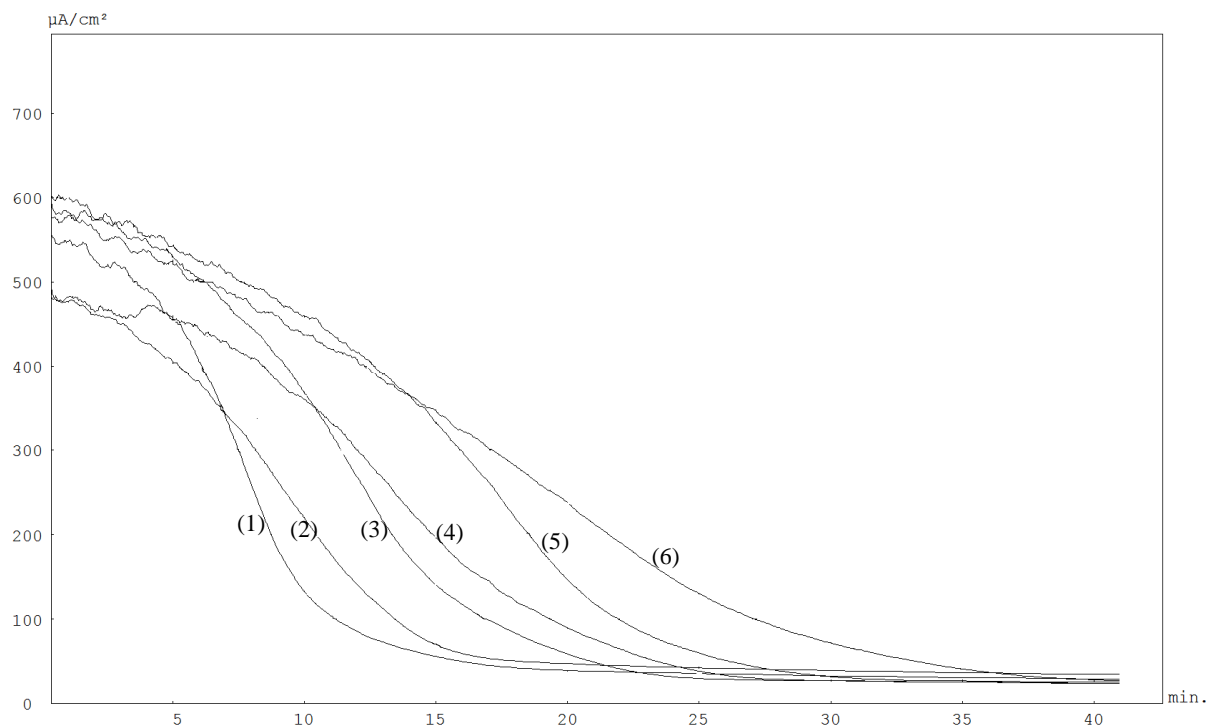


Figure 35 : Courbes chronoampérométriques du Hamma pour un ajout de différentes concentrations de Ca(OH)_2 à 30°C .

- (1) Eau brute du Hamma
- (2) Ajout de 0.01 g/L de Ca(OH)_2
- (3) Ajout de 0.03 g/L de Ca(OH)_2
- (4) Ajout de 0.05 g/L de Ca(OH)_2
- (5) Ajout de 0.1 g/L de Ca(OH)_2
- (6) Ajout de 0.2 g/L de Ca(OH)_2

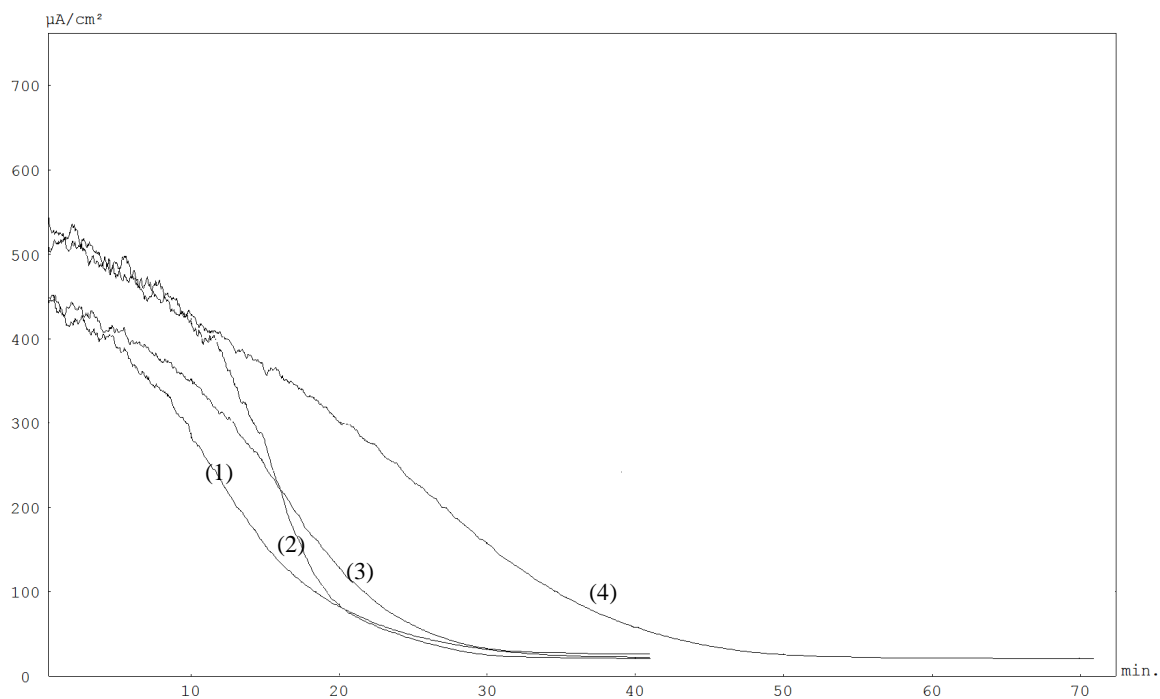


Figure 36 : Courbes chronoampérométriques de Fourchi pour un ajout de différentes concentrations de Ca(OH)_2 à 20°C.

- (1) Eau brute de Fourchi
- (2) Ajout de 0.1 g/L de Ca(OH)_2
- (3) Ajout de 0.2 g/L de Ca(OH)_2
- (4) Ajout de 0.3 g/L de Ca(OH)_2

Tableau 15 : Evolution du t_E pour l'eau du Hamma en fonction de la concentration de Ca(OH)_2

| Ca(OH)_2 (g/L) | 0 | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.3 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|--------|
| t_E (min) | 11.9 | 15.3 | 17.1 | 20.0 | 23.9 | 30.2 | infini |

Tableau 16 : Evolution du t_E pour l'eau de Fourchi en fonction de la concentration de Ca(OH)_2

| Ca(OH)_2 (g/L) | 0 | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
|-------------------------|------|------|------|------|----------|
| t_E (min) | 20.4 | 21.6 | 24.5 | 39.4 | L'infini |

L'effet inhibiteur est prononcé (pas d'entartrage) caractérisé par l'obtention d'une droite à partir de 0.3 g/L pour Hamma et 0.4 g/L pour Fourchi où le temps d'entartrage est infini voir Figures (37 et 38). La formation de floes de CaCO_3 se manifeste sur la droite par des oscillations, il n'y a plus adhérence du carbonate de calcium à l'électrode car le courant résiduel est important.

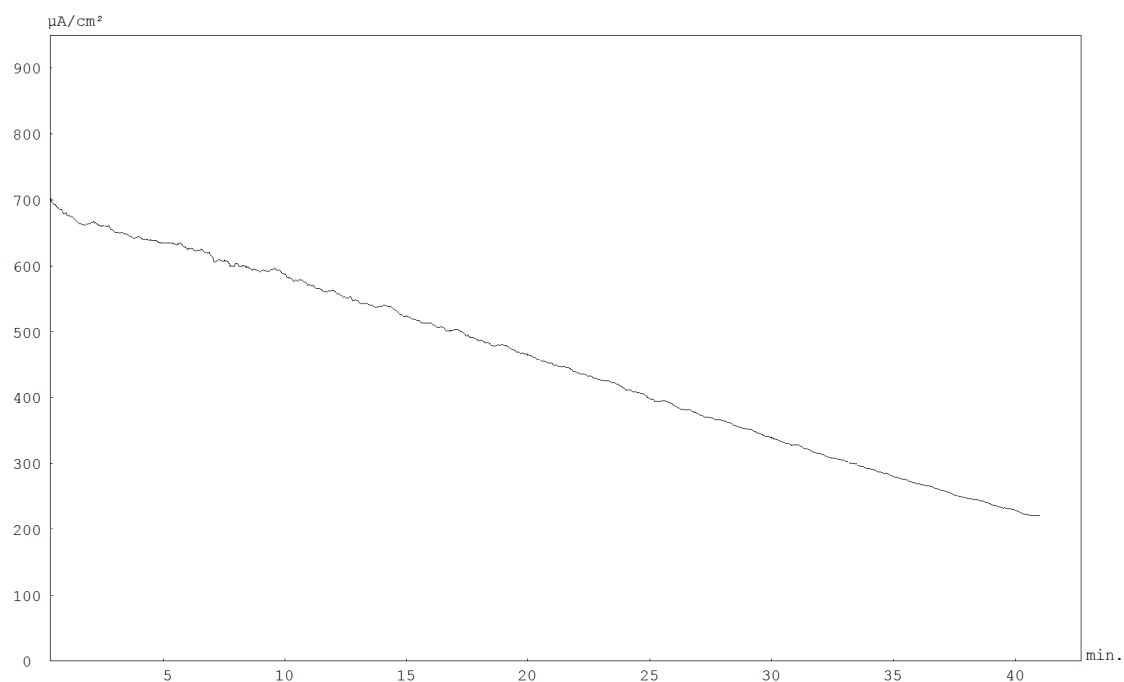


Figure 37 : Courbe chronoampérométrique du Hamma pour un ajout de 0.3 g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 30°C .

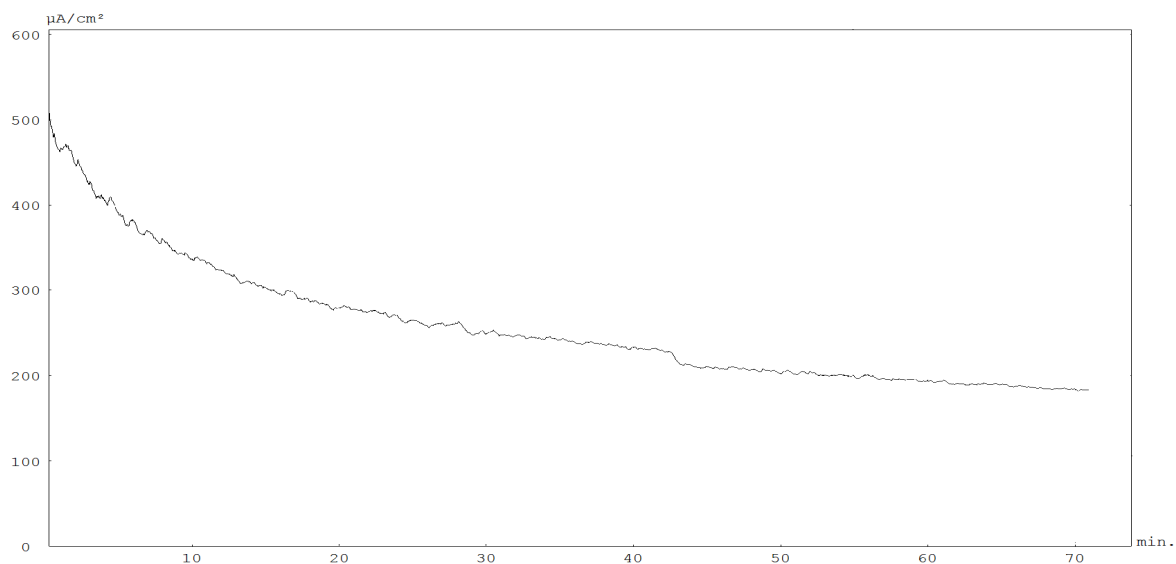


Figure 38 : Courbe chronoampérométrique de Fourchi pour un ajout de 0.4 g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 20°C

IV. Conclusion :

L'utilisation de la méthode chronoampérométrique (entartrage accéléré) a révélé que l'eau du Hamma et Fourchi présentent un pouvoir entartrant élevé et l'ajout des inhibiteurs ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 et KH_2PO_4) à différentes concentrations peut apporter un adoucissement efficace à ces eaux. Ce qui va avoir pour conséquence, l'augmentation notable du temps d'entartrage pour ces eaux.

V. Adoucissement des eaux dures par voie chimique :

V.1. Adoucissement de l'eau à la chaux (Ca(OH)₂) :

Nous présentons les résultats d'analyse chimique de décarbonatation à la chaux pour les eaux du Hamma et de Fourchi. Voir Tableaux (17,18 et 19).

Tableau 17 : Adoucissement des eaux du Hamma par Ca(OH)₂ à 30°C et pour 1 heure d'agitation

| | | Ca(OH) ₂ (g/L) | | | | | | | | |
|---|-------|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 29/03/2010 | Hamma | 0.04 | 0.08 | 0.12 | 0.14 | 0.16 | 0.18 | 0.20 | 0.3 | 0.4 |
| pH | 7.2 | 7.4 | 7.3 | 7.5 | 7.6 | 7.7 | 7.6 | 7.8 | 7.8 | 7.9 |
| HCO ₃ ⁻ (mg/L) | 512 | 371 | 354 | 340 | 322 | 268 | 242 | 212 | 210 | 150 |
| Dureté (mg/L) | 570 | 532 | 485 | 450 | 431 | 409 | 372 | 363 | 260 | 204 |
| Ca ²⁺ (mg/L) | 156 | 144 | 128 | 116 | 110 | 104 | 90 | 86 | 50 | 32 |
| Mg ²⁺ (mg/L) | 43.2 | 41.3 | 39.7 | 38.6 | 37.4 | 35.8 | 35.4 | 35.6 | 35.0 | 30.0 |

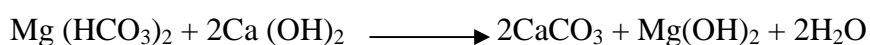
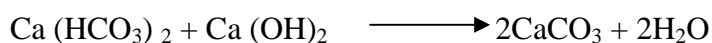
Tableau 18 : Adoucissement des eaux de Fourchi par Ca(OH)₂ à 30°C et pour 1 heure d'agitation

| | | Ca(OH) ₂ (g/L) | | | | | | | |
|---|---------|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 08/03/2010 | Fourchi | 0.14 | 0.16 | 0.18 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 |
| pH | 6.9 | 7.1 | 7.2 | 7.3 | 7.5 | 8.1 | 8.5 | 8.7 | 8.9 |
| HCO ₃ ⁻ (mg/L) | 447 | 342 | 329 | 320 | 256 | 134 | 122 | 99 | 60 |
| Dureté (mg/L) | 870 | 759 | 728 | 709 | 658 | 579 | 546 | 502 | 464 |
| Ca ²⁺ (mg/L) | 212 | 169 | 158 | 150 | 130 | 100 | 88 | 75 | 62 |
| Mg ²⁺ (mg/L) | 81.6 | 80.0 | 80.1 | 80.3 | 80.0 | 79.0 | 78.3 | 75.6 | 74.2 |

Tableau 19 : Adoucissement des eaux de Fourchi par la chaux à 20°C et pour 1 heure d'agitation

| 23/03/2010 | Fourchi | Ca(OH) ₂ (g/L) | | | | | | | |
|---|---------|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0.14 | 0.16 | 0.18 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 |
| pH | 6.9 | 7.2 | 7.3 | 7.4 | 7.5 | 7.6 | 7.9 | 8 | 8.3 |
| HCO ₃ ⁻ (mg/L) | 447 | 352 | 339 | 330 | 306 | 234 | 173 | 154 | 100 |
| Dureté (mg/L) | 870 | 772 | 756 | 740 | 685 | 615 | 577 | 527 | 492 |
| Ca ²⁺ (mg/L) | 212 | 174 | 168 | 162 | 140 | 112 | 98 | 82 | 70 |
| Mg ²⁺ (mg/L) | 81.6 | 81.0 | 80.8 | 80.4 | 80.5 | 80.4 | 79.8 | 77.3 | 76.1 |

Pour des raisons économiques, la chaux est le réactif alcalin le plus utilisé pour apporter des ions OH⁻. On a précipitation du CaCO₃ selon:



On constate que la décarbonatation poussée à la chaux rend l'eau moins entartrante. En plus, il est à noter une stabilité relative de Mg car la quantité de chaux n'est pas suffisante pour élever le pH et le précipiter à l'état d'hydroxyde.

V.2. Adoucissement de l'eau au carbonate de sodium (Na₂CO₃) :

Les résultats d'analyse chimique des essais réalisés sur l'eau du Hamma et de Fourchi en présence de Na₂CO₃ sont donnés dans les Tableaux (20, 21 et 22).

Tableau 20 : Adoucissement des eaux du Hamma par addition de Na₂CO₃ à 30°C et pour 1 heure d'agitation

| | | Na ₂ CO ₃ (g/L) | | | | | | | | | |
|---|-------|---------------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 28/03/20010 | Hamma | 0.04 | 0.08 | 0.10 | 0.12 | 0.14 | 0.16 | 0.18 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
| pH | 7.20 | 7.21 | 7.21 | 7.23 | 7.22 | 7.24 | 7.23 | 7.25 | 7.30 | 7.34 | 7.50 |
| HCO ₃ ⁻ (mg/L) | 512 | 511 | 510 | 509 | 508 | 507 | 506 | 504 | 500 | 495 | 492 |
| Dureté (mg/L) | 570 | 555 | 538 | 530 | 508 | 504 | 498 | 420 | 393 | 382 | 327 |
| Ca ²⁺ (mg/L) | 156 | 152 | 146 | 144 | 136 | 134 | 132 | 101 | 91 | 86 | 66 |
| Mg ²⁺ (mg/L) | 43.2 | 42.0 | 41.47 | 40.8 | 40.5 | 40.6 | 40.4 | 40.2 | 40.0 | 39.6 | 38.9 |

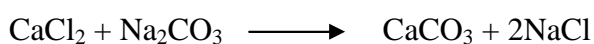
Tableau 21 : Adoucissement des eaux de Fourchi par addition de Na₂CO₃ à 30°C et pour 1 heure d'agitation

| | | Na ₂ CO ₃ (g/L) | | | | | | |
|---|---------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| Le15/03/2010 | Fourchi | 0.14 | 0.16 | 0.18 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
| pH | 6.9 | 7.0 | 7.2 | 7.4 | 7.7 | 7.8 | 7.9 | 7.9 |
| HCO ₃ ⁻ (mg/L) | 447 | 441 | 439 | 436 | 430 | 405 | 395 | 387,3 |
| Dureté (mg/L) | 870 | 803 | 729 | 695 | 570 | 526 | 470 | 434 |
| Ca ²⁺ (mg/L) | 212 | 188 | 160 | 150 | 100 | 84 | 62 | 48 |
| Mg ²⁺ (mg/L) | 81.6 | 80.0 | 79.0 | 77.0 | 76.8 | 76.0 | 75.8 | 75.3 |

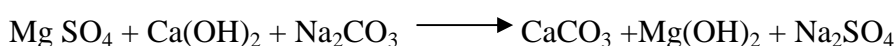
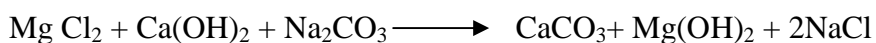
Tableau 22 : Adoucissement des eaux de Fourchi par addition de Na₂CO₃ à 20°C et pour 1 heure d'agitation

| 16/03/2010 | Fourchi | Na ₂ CO ₃ (g/L) | | | | | | |
|---|---------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0.14 | 0.16 | 0.18 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
| pH | 6.9 | 7.1 | 7.3 | 7.5 | 7.6 | 7.7 | 7.7 | 7.8 |
| HCO ₃ ⁻ (mg/L) | 447 | 442 | 441 | 440 | 438 | 433 | 420 | 411 |
| Dureté (mg/L) | 870 | 842 | 835 | 823 | 732 | 675 | 557 | 480 |
| Ca ²⁺ (mg/L) | 212 | 202 | 200 | 196 | 158 | 136 | 90 | 61 |
| Mg ²⁺ (mg/L) | 81.6 | 81.0 | 80.6 | 80.0 | 81.0 | 80.4 | 79.6 | 78.7 |

Le carbonate de sodium précipite les chlorures et les sulfates de calcium selon :



Par contre la précipitation des sulfates et des chlorures de magnésium exige de la chaux et du carbonate de sodium.



Nous avons remarqué que l'abattement du calcium augmente avec l'ajout du carbonate de sodium.

Par contre la concentration de Mg reste relativement constante.

V.3. Adoucissement de l'eau au dihydrogénophosphate de potassium (KH₂PO₄) :

Avec le procédé utilisant l'ajout de l'inhibiteur chimique KH₂PO₄ sur les eaux dures du Hamma et de Fourchi.

Les résultats sont rassemblés dans les Tableaux (23, 24 et 25).

Tableau 23 : Adoucissement des eaux du Hamma par addition de (KH₂PO₄) à 30°C et pour 3 heures d'agitation

| 29/03/2010 | Hamma | KH ₂ PO ₄ (mg/L) | | | | | | | | | |
|---|-------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 |
| pH | 7.2 | 7.2 | 7.3 | 7.2 | 7.4 | 7.4 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.6 |
| HCO ₃ ⁻ (mg/L) | 512 | 429 | 427 | 419 | 415 | 415 | 415 | 415 | 413 | 409 | 392 |
| Dureté (mg/L) | 570 | 550 | 544 | 544 | 532 | 516 | 506 | 499 | 498 | 470 | 358 |
| Ca ²⁺ (mg/L) | 156 | 150 | 148 | 148 | 145 | 140 | 136 | 133 | 133 | 127 | 80 |
| Mg ²⁺ (mg/L) | 43.2 | 42.0 | 41.8 | 42.0 | 40.8 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 39.0 | 38.0 |

Tableau 24: Adoucissement des eaux de Fourchi par addition de KH₂PO₄ à 30°C. et pour 3 heures d'agitation

| 17/03/10 | Fourchi brute | KH ₂ PO ₄ (mg/L) | | | | | | | | | | |
|---|------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 1 | 2 | 3 |
| pH | 6.9 | 7.0 | 7.1 | 7.2 | 7.1 | 7.1 | 7.2 | 7.1 | 7.2 | 7.2 | 7.2 | 7.3 |
| HCO ₃ ⁻ (mg/L) | 447 | 444 | 439 | 435 | 431 | 425 | 422 | 417 | 410 | 400 | 385 | 370 |
| Dureté (mg/L) | 870 | 830 | 807 | 787 | 744 | 681 | 665 | 610 | 580 | 570 | 565 | 548 |
| Ca ²⁺ (mg/L) | 212 | 196 | 188 | 181 | 164 | 142 | 136 | 114 | 102 | 100 | 98 | 94 |
| Mg ²⁺ (mg/L) | 81.6 | 81.5 | 80.9 | 80.4 | 80.2 | 78.3 | 78.0 | 78.0 | 78.0 | 77.0 | 76.8 | 75.3 |

Tableau 25: Adoucissement des eaux de Fourchi par addition de KH_2PO_4 à 20°C et pour 3 heures d'agitation

| 14/03/10 | Fourchi brute | KH_2PO_4 (mg /L) | | | | | | |
|-------------------------|---------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 1 | 2 | 3 |
| pH | 6.9 | 7.0 | 7.0 | 7.1 | 7.2 | 7.2 | 7.3 | 7.3 |
| HCO_3^- (mg/L) | 447 | 445 | 434 | 429 | 426 | 422 | 417 | 412 |
| Dureté (mg/L) | 870 | 865 | 860 | 855 | 849 | 840 | 832 | 820 |
| Ca^{2+} (mg/L) | 212 | 210 | 208 | 206 | 202 | 202 | 201 | 200 |
| Mg^{2+} (mg/L) | 81.6 | 81.6 | 81.6 | 81.6 | 80.4 | 80.4 | 79.2 | 76.8 |

Il est à constater un abattement de la dureté temporaire calcique. Par contre, il est à observer un faible abattement du Magnésium. Et cela, peut être représenté par la réaction :



VI. Evaluation du taux d'abattement des eaux du Hamma et Fourchi :

Les essais effectués en présence de chaux pour les eaux du Hamma et Fourchi donnent des courbes croissantes du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} et Mg^{2+}) en fonction de la quantité ajoutée de chaux, voir Figures (39, 40 et 41) et Tableaux de résultats (Annexe, 7).

Les bicarbonates s'éliminent mieux que les ions Ca^{2+} que les ions Mg^{2+} .

On voit qu'avec un ajout de 0.16 g/L de chaux aux eaux du Hamma, le taux d'abattement du Ca atteint 33.33% avec une concentration résiduelle du Ca^{2+} de l'ordre de 104 mg/L, voir Tableau précédent (17).

Et pour un ajout de 0.3 g/L de chaux à 30°C aux eaux de Fourchi, le taux d'abattement est de 52.83%.

Par contre, pour les essais effectués à 20°C, on aboutit à un taux de 53.77% pour un ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de 0.4 g/L avec une concentration résiduelle de l'ordre de 100 mg/L (répondant aux normes de potabilité).

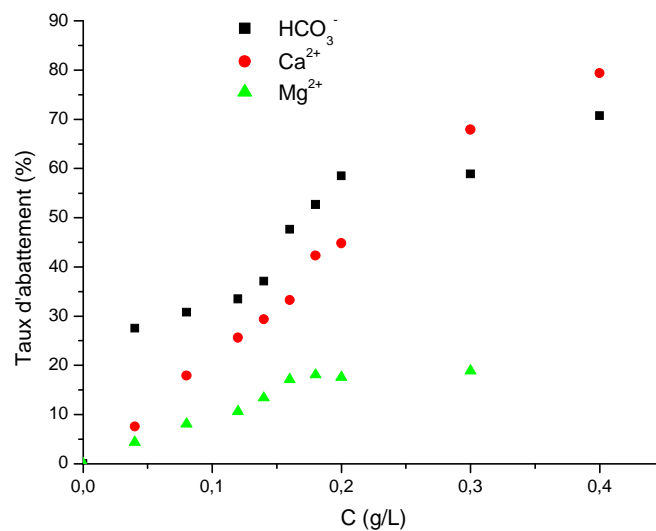


Figure 39 : Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Hamma en fonction de la concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 30°C et pour 1 heure d'agitation

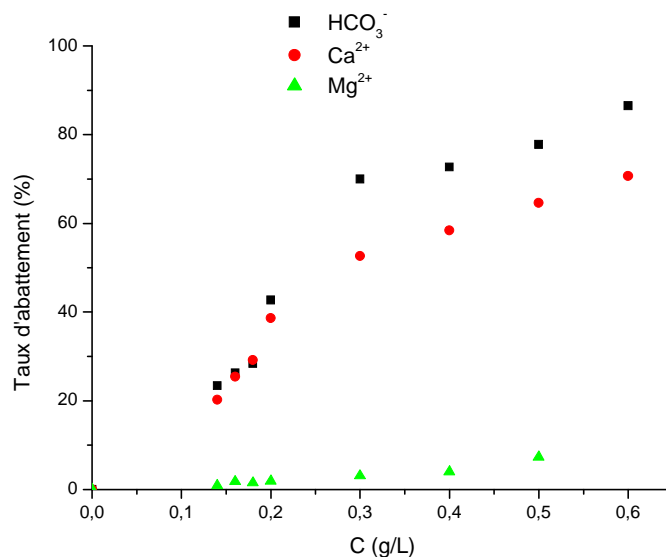


Figure 40 : Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Fourchi en fonction de la concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 30°C et pour 1 heure d'agitation

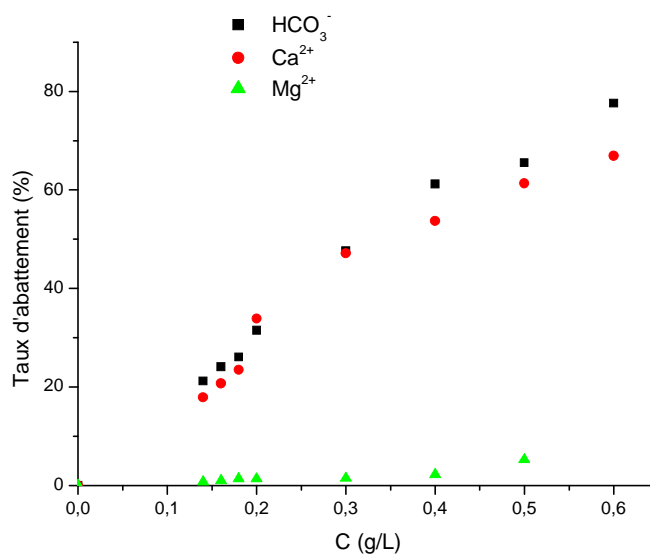


Figure 41 : Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Fourchi en fonction de la concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 20°C et pour 1 heure d'agitation

Les essais menés en présence de Na_2CO_3 pour les eaux dures du Hamma et Fourchi révèlent une évolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} et Mg^{2+}) en fonction de la quantité ajoutée de Na_2CO_3 voir Figures (42, 43, 44) et Tableaux de résultats (Annexe, 8).

Les concentrations de Na_2CO_3 utilisées pour l'adoucissement des eaux du Hamma (0.18 g/L) et pour Fourchi (0.2 g/L) à 30°C et (0.4 g/L) à 20°C. Ces concentrations optimisées entraînent une concentration résiduelle de 100 mg/L en Ca^{2+} pour les eaux traitées, par contre pour les eaux de Fourchi à 20°C, elle est de 90 mg/L. En plus, nous avons noté en présence de Na_2CO_3 , le meilleur abattement est obtenu pour le Ca^{2+} pour les trois essais Figures (42, 43 et 44).

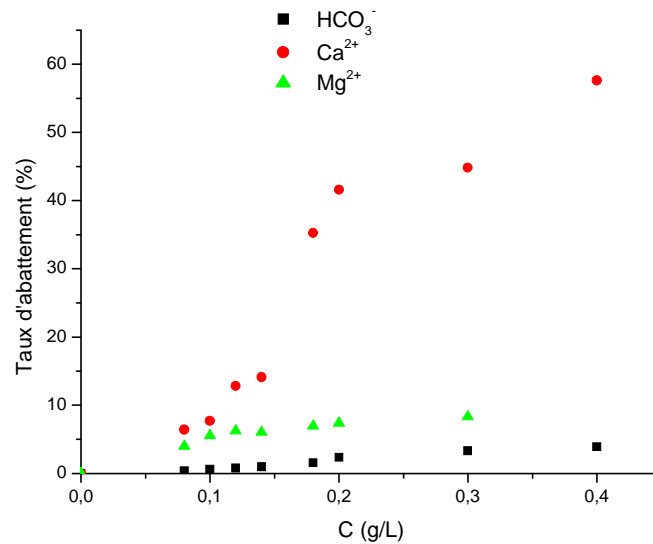


Figure 42 : Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Hamma en fonction de la concentration de Na_2CO_3 à 30°C et pour 1 heure d'agitation

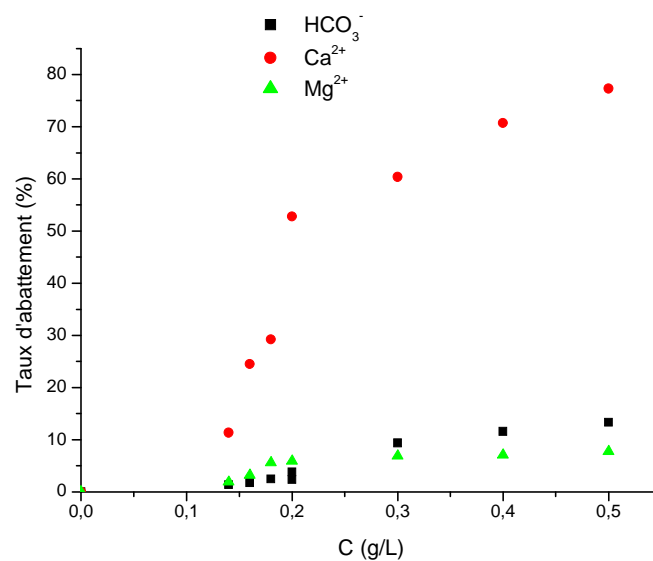


Figure 43 : Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Fourchi en fonction de la concentration de Na_2CO_3 à 30°C et pour 1 heure d'agitation

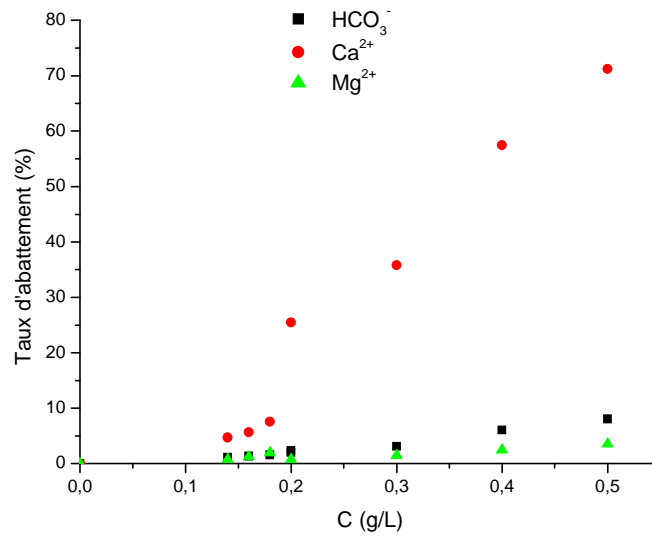


Figure 44 : Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Fourchi en fonction de la concentration de Na_2CO_3 à 20°C et pour 1 heure d'agitation

Lors des essais réalisés en présence de KH_2PO_4 , nous avons noté que le taux d'abattement pour (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) augmente aussi avec l'ajout de KH_2PO_4 voir Figures (45, 46, 47).

Les résultats détaillés sont présentés dans (Annexe, 9).

Nous avons remarqué que le taux d'abattement des HCO_3^- est le plus important pour les essais effectués sur Hamma à 30°C (23.43%).

La concentration résiduelle en Ca^{2+} est de l'ordre de 80 mg/L est atteinte pour un ajout de 2.5 mg/L de KH_2PO_4 aux eaux du Hamma à 30°C et pour un ajout de 1 mg/L de KH_2PO_4 aux eaux de Fourchi à 30°C, la concentration atteinte en Ca^{2+} est de 100 mg/L avec un taux d'abattement de 52.83%. Pour les essais effectués à 20°C, nous avons constaté à 3 mg/L d'ajout de KH_2PO_4 une obtention de 200 mg/L de Ca^{2+} résiduel, avec un taux d'abattement très faible de 5.66%.

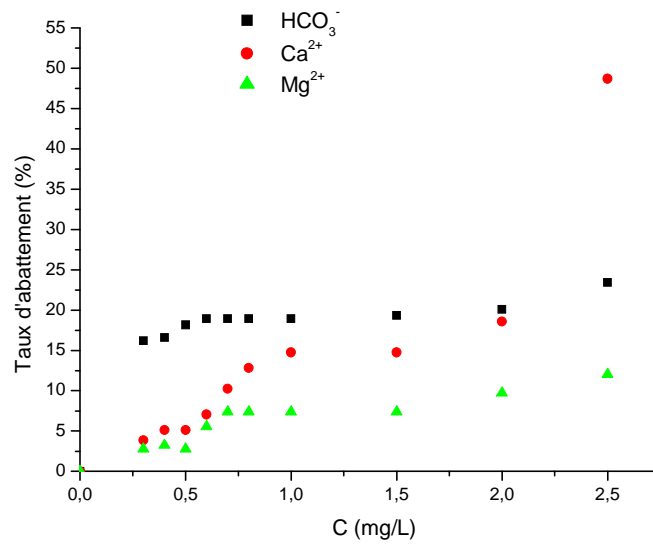


Figure 45 : Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Hamma en fonction de la concentration de KH_2PO_4 à 30°C et pour 3 heures d'agitation

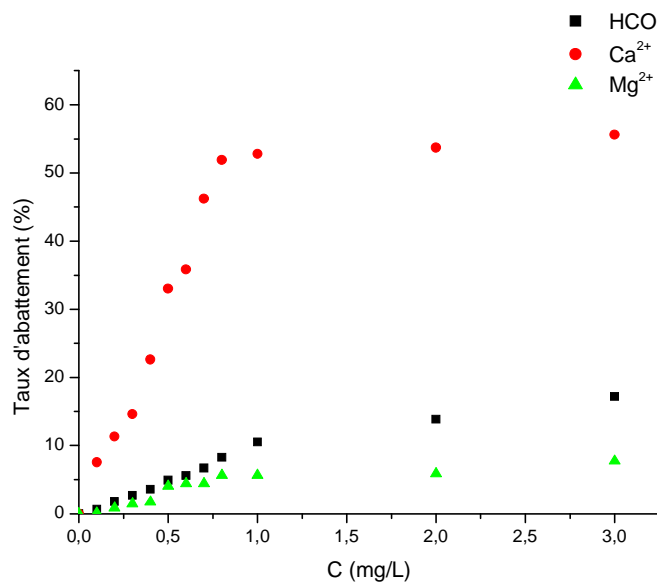


Figure 46 : Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Fourchi en fonction de la concentration de KH_2PO_4 à 30°C et pour 3 heures d'agitation

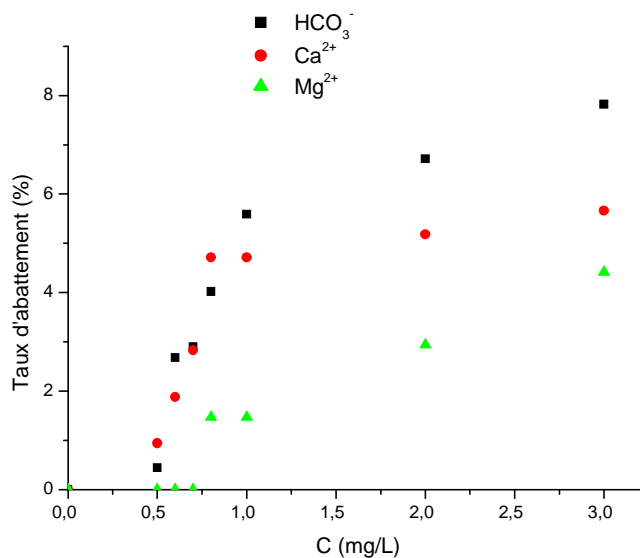


Figure 47 : Evolution du taux d'abattement des (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour Fourchi en fonction de la concentration de KH_2PO_4 à 20°C et pour 3 heures d'agitation

VII. Spectre IR des précipités :

Le spectre (IR) Figure (48,49) du tartre obtenu à partir des eaux brutes (Hamma et Fourchi), des eaux traitées du Hamma au ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ et Na_2CO_3) voir (Annexe, 10) et des eaux traitées de Fourchi au ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ et Na_2CO_3) voir (Annexe, 11) présente plusieurs bandes d'absorbance situées au voisinage des longueurs d'onde (1496 , 1425 , 875 et 854) cm^{-1} , caractéristiques de la forme cristalline « calcite ».

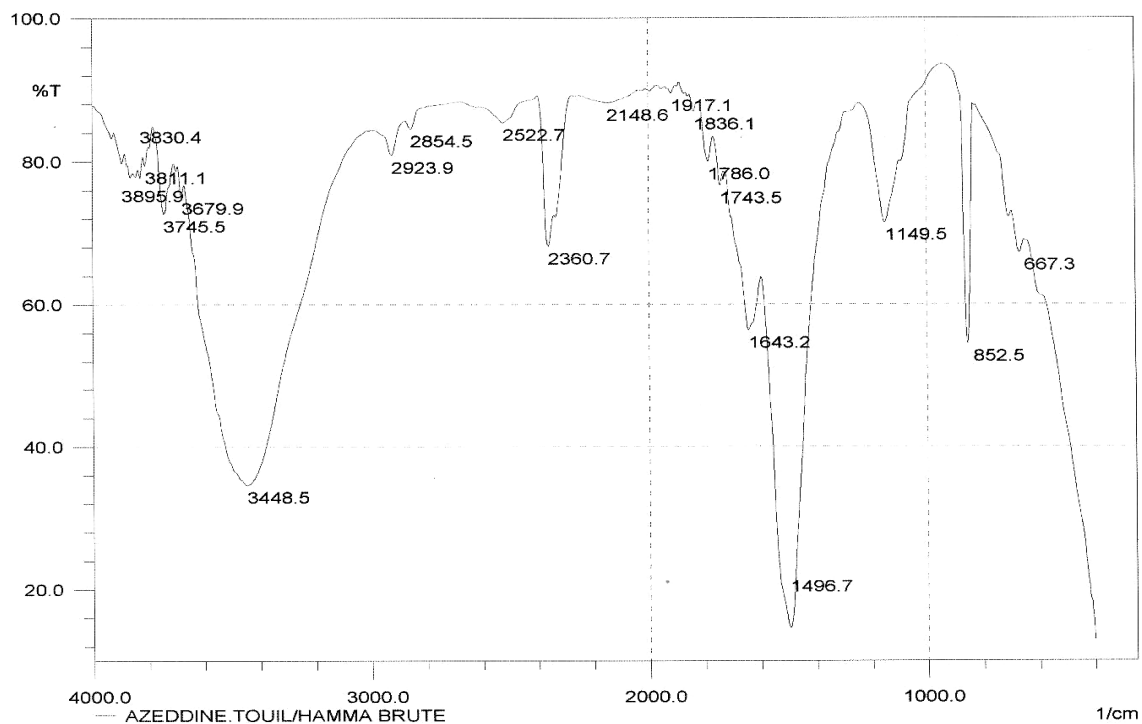


Figure 48 : Spectre IR du dépôt obtenu à partir de l'eau brute du Hamma.

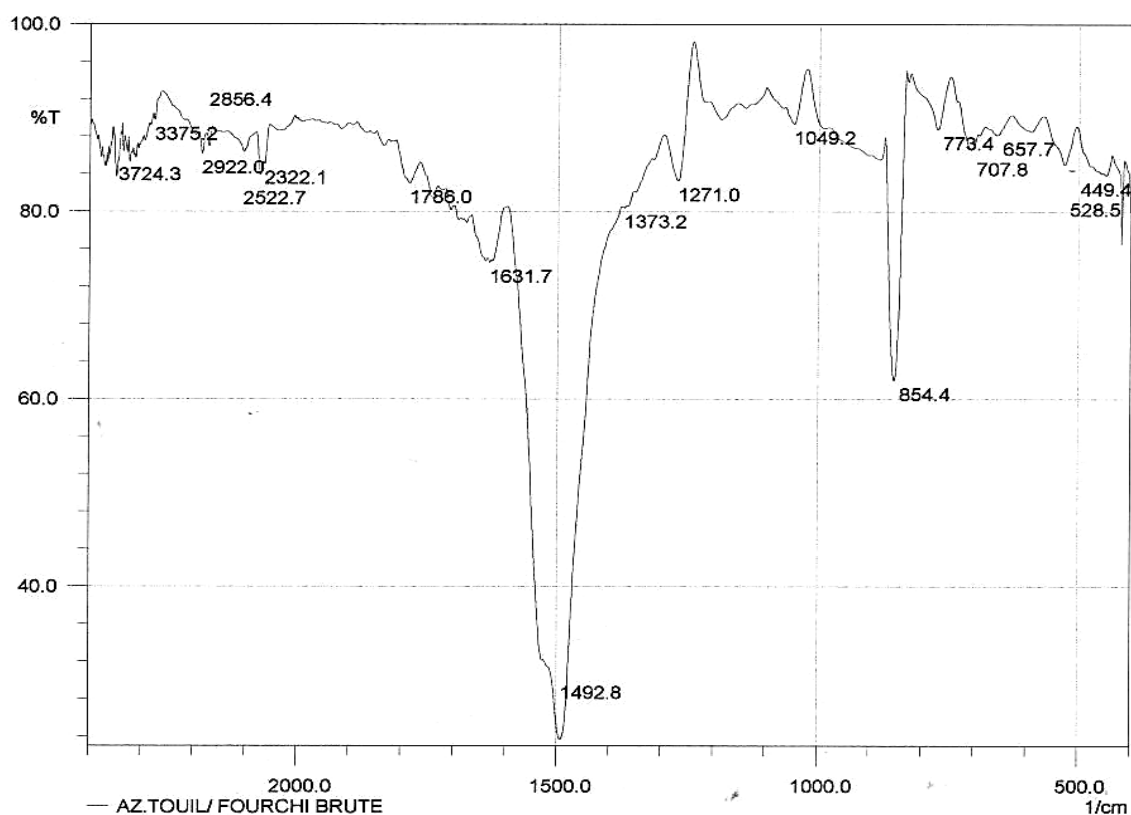


Figure 49 : Spectre IR du dépôt obtenu à partir de l'eau brute du Fourchi.

VIII. Conclusion :

Pour éviter les dépôts de tartre formés par les eaux du Hamma et Fourchi, un traitement chimique a été appliqué. Les résultats obtenus ont permis l'adoucissement partiel des eaux en utilisant la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), carbonate de sodium (Na_2CO_3) et dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 .

En plus, ils ont révélé qu'une dose de 0.16 g/L de chaux, 0.18 g/L de Na_2CO_3 ou 2,5 mg/L de KH_2PO_4 sont suffisantes pour réduire la dureté temporaire du Hamma.

Des concentrations de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0.4 g/L à 20°C ou 0.3g/L à 30°C), (0.4 g/L de Na_2CO_3 à 20°C ou 0.2g/L à 30°C) et 1 mg/L à 30°C de KH_2PO_4 ajoutées à l'eau de Fourchi sont nécessaires pour rendre les eaux moins incrustantes. Les doses de ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , KH_2PO_4) nous ont permis d'atteindre une concentration voisine de 100 mg/L en Ca^{2+} . En plus la variété cristalline prédominante pour les dépôts obtenus à partir des eaux brutes et traitées correspond à la calcite.

CONCLUSION GENERALE

Le tartre est constitué principalement de carbonate de calcium et son dépôt dans diverses installations industrielles et réseaux de distribution d'eau est un problème économique majeur.

Au cours de notre étude, des méthodes (électrochimique et chimique) à l'échelle du laboratoire ont été utilisées pour évaluer et inhiber le pouvoir entartrant des eaux dures du Hamma et Fourchi. Les résultats d'analyse chimique ont révélé que les eaux souterraines (Hamma et Fourchi) sont très dures, avec une dureté de 57°F pour Hamma et 87°F pour Fourchi.

En plus, les valeurs de l'indice d'entartrage pour ces eaux se situent dans le domaine des eaux entartrantes.

Le rôle des inhibiteurs chimiques d'entartrage (Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 et KH_2PO_4) est ainsi clairement mis en évidence et il est possible de déterminer rapidement la concentration adéquate en inhibiteur pour adoucir une eau donnée par voie électrochimique ou chimique.

Pour les essais de chronoampérométrie (entartrage accéléré) appliqués aux eaux dures du Hamma et Fourchi peuvent donner une information rapide et intéressante sur la dose de réactif nécessaire pour l'adoucissement de ces eaux.

En outre, on constate que le temps d'entartrage pour les eaux traitées du Hamma et Fourchi augmente avec la concentration de KH_2PO_4 , Ca(OH)_2 et Na_2CO_3 .

Il est à observer que les essais sur les eaux du Hamma ont été effectués à 30°C et ceux de Fourchi à 20°C.

L'allure de la courbe pour Hamma correspond à une eau entartrante avec $t_E = 11,9$ min et un courant résiduel de $29,03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et pour Fourchi $t_E = 20,4$ min et un courant résiduel de $21,16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ce qui correspond à des précipités compacts de CaCO_3 .

L'étude des courbes obtenues montre que l'effet inhibiteur de la chaux se manifeste à partir de 0,01 g/L pour Hamma et 0,1 g/L pour Fourchi.

Par contre, pour l'utilisation de Na_2CO_3 , l'effet est remarquable à partir de 0,04 g/L pour Hamma et 0,1 g/L pour Fourchi.

Pour l'inhibiteur KH_2PO_4 qui s'adsorbe sur la surface des particules de carbonate de calcium pouvant se former, a donc pour effet de bloquer la précipitation du carbonate de calcium à partir de 0,1 mg/L pour Hamma et 0,05 mg/L pour Fourchi.

Nous avons remarqué que l'inhibition totale de l'entartrage est obtenue pour un ajout de 0,3 g/L de chaux pour Hamma et 0,4 g/L pour Fourchi ou pour un ajout de 0,5 g/L de Na_2CO_3

pour Hamma et Fourchi ou encore en présence de 2 mg/L de KH_2PO_4 pour Hamma et Fourchi.

Ceci entraîne un temps d'entartrage (t_E) infini et le carbonate de calcium n'adhère plus à l'électrode de travail.

Pour les essais d'adoucissement partiel et chimique appliqués sur les eaux du Hamma ont révélé qu'une dose de 0,16g/L de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0,18 g/L de Na_2CO_3 ou 2,5 mg/L de KH_2PO_4 sont nécessaires pour réduire la dureté temporaire.

Pour Fourchi des concentrations de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (0,3 g/L à 30°C ou 0,4g/L à 20°C), (0,2 g/L de Na_2CO_3 à 30°C ou 0,4 g/L à 20°C) et 1 mg/L à 30°C de KH_2PO_4 ajoutées à l'eau de Fourchi permettent de rendre les eaux moins entartrantes.

Les doses de ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 et KH_2PO_4) appliquées aux eaux du Hamma et Fourchi sont suffisantes pour maintenir une concentration résiduelle de calcium de l'ordre de 100 mg/L.

L'analyse des dépôts obtenus à partir de l'eau brute (Hamma et Fourchi) et les eaux traitées du Hamma et Fourchi à la $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et Na_2CO_3 a révélé que ces dépôts cristallisent sous forme de calcite.

Parmi les procédés appliqués, la technique en présence de chaux est la plus efficace et la plus économique avec un taux d'abattement du calcium de l'ordre de 33.33% pour les eaux du Hamma à 30°C et 52.83 % pour les eaux de Fourchi à 30°C et 53.77% à 20°C.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

ALBERTY D, COMBY D, LEDION J

Influence d'algues planctoniques sur le pouvoir entartrant de l'eau.
Journal Européen d'hydrologie Tome 26, Fasc 2, 1995, 135-147.

BANNOUD AH

Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration.
Desalination 137 (2001), 133-139.

CHOLET J-L, LEDION J

Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique.
TSM L'eau, Septembre 1988, 435-442.

DE SMET M

Nouveaux développements dans les traitements magnétohydrodynamiques des canalisations. L'eau, l'industrie, les nuisances, Février 1988 N°1116, 1-4.

DONALSON J, GRIMES S

Lifting the scales from our pipes. Magnetic Fields change the way.
Crystals Forum in Fluids. New Scientist , Février 1988, 43-46.

DUROZOY G

Etude géologique des ressources en eau du syndicat d'irrigation du Hamma 1952, 11.

ELIASSEN R, SKRINDE R.T, DAVIS W.B

Experimental performance of miracle water conditioners.
Jour AWWA Octobre 1958, 1371-1384.

FERREUX M, REMY F, VIDONNE A

Le test de potentialité à l'entartrage, présentation et application.

Tribune de l'eau, 1994, 567/7, 17-21.

GABRIEL J.M

Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse 1982.

GABRIEL J.M et GIROU A

Le traitement électrique antitartre. Perspectives d'application. Informations Chimie N°250, Juin 1984, 201-202.

GABRIELLI C, KEDDAM M, PERROT H, KHALIL A, ROSSET R, ZIDOUNE

Characterization of the efficiency of antiscaling treatments of water PART I, chemical processes.

Journal of Applied Electrochemistry 26 (1996), 1125-1132.

GHIZELLAOUI S, CHIBANI A, GHIZELLAOUI S.

The use of the nanofiltration for a partial softening of a high hardness water.

Desalination 179 (2005), 315-322.

GHIZELLAOUI S, LEDION J, GHIZELLAOUI S, CHIBANI A.

Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré.

Desalination 166 (2004), 315-327.

GHIZELLAOUI S

Comparaison et optimisation des procédés d'adoucissement chimique. Application aux eaux du Hamma.

Thèse de doctorat de l'Université de Constantine en Chimie Analytique et Traitement des eaux (2006) ,158 p.

KETRANE R, SAIDANI B, GIL O, LELEYTER L, BARAUD F.

Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration.

Desalination 249 (2009), 1397-1404.

KHALIK A, PRAPTOWIDODO V.S

Nanofiltration of drinking water production from deep well water.

Desalination 132 (2000), 287-292.

KHALIL A, SASSIAT P, COLIN C, MEIGNEN C, GARNIER C, GABRIELLI C, KEDDAM M, ROSSET R.

Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz

C. R. Acad. Sci. Paris, t 314, Série II, 1992, 145-149.

KHALIL A, COLIN C, GABRIELLI C, KEDAM M, ROSSET R

C. R. Acad. Sci. Paris, 316, serie II (1993) 19-24.

KHALIL A

Méthodologies d'évaluation du pouvoir entartrant des eaux et de l'efficacité des procédés antitartre.

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI, Chimie Analytique 1994 168p.

LADEL J

Mise en évidence d'inhibiteurs naturels d'entartrage dans les eaux naturelles d'origine superficielle.

Thèse de doctorat de l'Université René Descartes de Paris 1996, 286 p.

LEDION J, BRAHAM C, HUI F

Antiscaling properties of copper.

Journal of Water Supply. Research and Technology AQUA 2002, 389-398.

LEDION J, FRANCOIS B, VIENNE J.

Caractérisation du pouvoir entartrant de l'eau par précipitation contrôlée rapide.

Journal Européen d'hydrologie Tome 28, Fasc 1, 1997, 15-35.

LEDION J, GUEUGNON Y, RIBAL C, COMBAZ P, VERDU J

L'entartrage des matières plastiques.

TSM Juillet –Août 1993, 355-360.

LEDION J, LEROY P, LABBE J-P

Détermination du caractère incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré.

TSM L'eau, Juillet–Août 1985, 323 -328.

LEDION J, LEROY P, LABBE J-P, DURAND G, LE DUIGOU A

L'entartrage par les eaux naturelles et l'action des appareils électriques

«Antitartre».Matériaux et Techniques Avril- Mai 1980 139-144.

LEDION J, LEROY P, LABBE J-P

TSM L'eau, décembre 1990.

LEDION J

Utilisation optimale des tests d'électrodéposition. Application à la détermination de l'efficacité des traitements antitartre physiques.

Tribune de l'eau N° 567/7, janvier/ février 1994.

LE FRANCOIS N, RAVARINI N

Procédés physiques du traitement de l'eau, 50 millions de consommateurs, Avril 1990, 70-71.

LEGRAND L, POIRIER G et LEROY P

Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles Eyrolles, Paris, 1981, 176.

LEGRAND L, POIRIER G

Théorie des eaux naturelles. Agressivité, corrosivité, problèmes divers, 1972, 119.

LEGRAND L, POIRIER G

Chimie des eaux naturelles : Agressivité, Corrosivité, Traitements, Applications numériques.

Collection « Techniques et Sciences Municipales » Editions Eyrolles 1976, 312.

LEROY P, LIN W, LEDION J, KHALIL A

Caractérisation du pouvoir entartrant des eaux à l'aide d'essais d'électrodéposition ; étude comparative de plusieurs méthodes.

AQUA, Vol 42 N°1, 1993, 23-29.

LEROY P

Le traitement des eaux à l'aide des appareils antitartre électroniques
TSM, L'eau, Juin 1987, 253-260.

LIN W

Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau et de sa modification par un procédé
électrolytique.

Thèse de Doctorat, Paris VI, Vol 1, 1991, 139.

MARTINOD A, NEVILLE A, EUVRARD M, SORBIE K.

Electrodeposition of a calcareous layer: Effects of green inhibitors.
Chemical Engineering, Vol 64, Issue 10, 15 May 2009. 2413-2421.

PERNOT B

Modification du pouvoir entartrant d'eaux calcifiantes par des cations métalliques: fer
aluminium, manganèse, zinc.

Thèse de Doctorat de l'Université de Franche- comté, Chimie Physique 1997, 153.

PIN LIN YI, SINGER P.C

Inhibition of calcite precipitation by orthophosphate: speciation and thermodynamic
considerations.

Geochimica Acta, Vol 70, Issue 10, May 2006, 2530-2539.

POINDESSOUS G

Etude de la germination croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique.
Influence de la teneur en oxygène et du transport de matière.

Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI, Electrochimie 1998, 279p.

ROLA M

Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse 1994.

ROQUES H

Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, Vol I, Techniques et documentation LAVOISIER, PARIS 1990 519 p.

ROSSET R

Les procédés physiques antitartre : mythe ou réalité ? L'actualité chimique, Janvier – Février 1992, 125-148.

ROSSET R, MERCIER D, DOUVILLE S

La mesure du pouvoir entartrant des eaux par des méthodes électrochimiques et les procédés antitartre.

Ann, Fais, Exp, Chim, Janvier- Février – Mars 1997, 90 N° 938, 41-65.

ROSSET R

Les méthodologies d'étude des procédés antitartre.

TSM N° 11, Novembre 1993, 563-569.

VASINA L.G, GUSEVA O.V

Suppression of scale formation by using antiscaling compounds.

Thermal Engineering Vol 46, N° 7, 1999, 564-567.

WAGNER L, SCHMIDT M

Intersuchungen zur Wirksamkeit von Geräten zur physikalischen Wasserbehandlung
GWF. Wasserlab wasser 126, 1985, 519-527.

ZIDOUNE M

Contribution à la connaissance des mécanismes d'entartrage par diverses méthodes électrochimiques.

Thèse de doctorat de l'Université Paris VI .1996, 160.

ZIDOUNE M, KHALIL A, SAKYA P, COLIN C et ROSSET R

C.R.Acad. Sci Paris, t 315, Série II, 1992, 795-799.

ANNEXES

▪ Annexe 1

Détermination du TAC

Définition :

Le titre alcalimétrique complet ou TAC correspond à la teneur de l'eau en alcalis libres, carbonates et bicarbonates.

Méthode volumétrique

Principe

Ces déterminations sont basées sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral dilué, en présence d'un indicateur coloré.

Réactifs

- Acide chlorhydrique N/50.
- Solution de méthylorange à 0.5%.

Mode opératoire

Prélever 100 ml d'eau à analyser dans une capsule de porcelaine blanche de 12 cm de diamètre environ. Ajouter 2 gouttes de solution de méthyle orange et titrer par l'acide jusqu'au virage du jaune au jaune orangé (pH = 4.3). Assurer qu'une goutte d'acide en excès provoque le passage de la coloration du jaune orangé au rose orangé (pH = 4).

Soit V' le nombre de ml d'acide N/50 versés depuis le début du dosage.

Retrancher de ce volume 0.5 ml, quantité d'acide nécessaire pour le virage de l'indicateur, qui est un peu plus faible que le pH de neutralisation exacte du bicarbonate.

Expression des résultats

- $V'-0.5/5$ exprime le titre alcalimétrique complet en milliéquivalents par litre.
- $V'-0.5$ exprime le titre alcalimétrique complet en degrés français.

▪ Annexe 2

Détermination de la concentration totale en calcium et magnésium (méthode titrimétrique à l'EDTA)

1. Principe

Titration molaire des ions calcium et magnésium avec une solution de sel disodique de l'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique (EDTA) à pH10. Le noir ériochrome T, qui donne une couleur rouge foncé ou violette en présence des ions calcium et magnésium, est utilisé comme indicateur.

2. Réactifs

2.1. Solution tampon pH 10

Dissoudre 67.5g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans 570 ml de solution ammoniacale $\text{C}(\text{NH}_3) = 25\%$. Ajouter ensuite 5g de sel disodique de magnésium de l'EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2\text{Mg}$) et diluer à 1000ml avec de l'eau distillée. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.2. EDTA, solution titrée, $\text{C}(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 3.725g de sel disodique de l'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau et diluer à 1000ml dans une fiole jaugée. A conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.3. Noir ériochrome T, indicateur

Un mélange de 1 g de noir ériochrome T et de 100 g de chlorure de sodium (NaCl) est utilisé comme indicateur.

3. Mode opératoire

A l'aide d'une pipette, introduire 20 ml de l'échantillon dans une fiole conique de 250 ml. Ajouter 4ml de la solution tampon (2.1) et 0.2g de l'indicateur au noir ériochrome (2.3). La solution doit se colorer en rouge foncé ou violet, et son pH doit être de 10.0. Dans le cas où le pH est inférieur à 10, ajouter la quantité de tampon nécessaire.

Doser immédiatement à l'aide de la solution d'EDTA (2.2) en agitant constamment. Verser rapidement au début du dosage puis lentement vers la fin. Ajouter la solution d'EDTA goutte à goutte dès que la couleur de la solution commence à virer du rouge et du violet au bleu. Le point final de virage est atteint lorsque la dernière nuance rouge a disparu. La couleur ne doit plus changer par addition d'une goutte supplémentaire de la solution d'EDTA.

4. Expression des résultats

La concentration totale en calcium et magnésium C (Ca^{2+} , Mg^{2+}), exprimée en milli moles par litre, est donnée par la formule:

$$C (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 1000 \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

C : est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution d'EDTA.

V_1 : est le volume, en millilitres de la solution d'EDTA utilisée pour le titrage.

V_2 : est le volume, en millilitres d'échantillon dosé.

▪ Annexe 3

Dosage du calcium (méthode titrimétrique à l'EDTA)

1. Principe

Dosage des ions calcium avec une solution de sel disodique d'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique (EDTA) à un pH compris entre 12 et 13.

L'acide calcéone carboxylique, qui forme un complexe rouge avec le calcium, est utilisé comme indicateur. Le magnésium est précipité sous forme d'hydroxyde et n'interfère pas lors du dosage.

Lors du dosage, les ions calcium réagissent avec l'EDTA ; tout d'abord les ions libres, puis ceux qui se combinent avec l'indicateur qui vire alors de la couleur rouge à la couleur bleu clair.

2. Réactifs

2.1. Hydroxyde de sodium, solution $C(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 8g d'Hydroxyde de sodium dans 100 ml d'eau distillée. Conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.2. EDTA, solution titrée, $C(\text{Na}_2\text{EDTA}) = 0.01 \text{ mol/L}$.

Dissoudre 3.725g de sel disodique de l'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau et diluer à 1000ml dans une fiole jaugée. A conserver dans une bouteille en polyéthylène.

2.3. L'acide calcéone carboxylique, indicateur ($\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

3. Mode opératoire

A l'aide d'une pipette, introduire 20 ml de l'échantillon dans une fiole conique de 250 ml. Ajouter 2ml de la solution d'hydroxyde de sodium (2.1) et environ 0.2g de l'indicateur (2.3). Mélanger et doser immédiatement. Ajouter la solution d'EDTA tout en continuant à mélanger. Verser lentement en fin de dosage. Le virage est atteint lorsque la couleur devient nettement bleue. La couleur ne doit plus changer avec l'ajout d'une goutte supplémentaire de la solution d'EDTA.

4. Expression des résultats

La concentration en calcium C (Ca^{2+}), exprimée en milligrammes par litre, est donnée par la formule:

$$C (\text{Ca}^{2+}) = 1000 \times 40.08 \times \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

Où :

C : est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution d'EDTA.

V_1 est le volume, en millilitres de la solution d'EDTA utilisée pour le titrage.

V_2 est le volume, en millilitres d'échantillon dosé.

Si l'on exprime la concentration en calcium en milli moles par litre, utiliser la formule :

$$C (\text{Ca}^{2+}) = 1000 \times \frac{V_1 \times C}{V_2}$$

Remarque :

La détermination du nombre de moles de magnésium se fait par différence.

Nombre de moles de $\text{Mg}^{2+} = n(\text{TH}) - n(\text{Ca}^{2+})$

D'où $C(\text{Mg}^{2+}) = \text{nombre de moles de } \text{Mg}^{2+}/L$

▪ **Annexe 4**

Dosage des Chlorures

Principe :

Dosage du chlore combiné à l'état de chlorure par le nitrate d'argent, en présence de chromate de potassium comme indicateur.

Réactifs :

- Chromate neutre de potassium : solution environ à 50 g au litre.
- Solution titrée de nitrate d'argent.
- Solution obtenue par dissolution de 4.791 g de nitrate d'argent cristallisé dans un litre d'eau.

Mode opératoire :

Préparation de la prise d'essai :

Le volume de la prise d'essai est fixé à 100 ml et la teneur en chlorures doit être comprise entre 0.5 et 15 mg (soit 5 à 150mg au litre).

Si la teneur de l'eau à analyser est inférieure à 5 mg de chlorures au litre, l'échantillon est concentré de façon à amener sa teneur entre 5 et 150 mg au litre.

Si cette teneur est supérieure à 150 mg de chlorures au litre l'échantillon est dilué par addition d'eau distillée de façon à ramener sa teneur entre les limites précédemment indiquées.

Essai à blanc :

Le volume de nitrate d'argent nécessaire pour produire la teinte des virages est déterminé au préalable par un essai à blanc.

Dosage :

Eaux naturelles neutres à la phénolphtaléine :

Ajouter, à la prise d'essai, 1 ml de solution de chromate de potassium. Doser avec le nitrate d'argent jusqu'à virage de coloration jaune à une très faible teinte brunâtre.

Expression des résultats :

Soient:

v : le nombre de millilitres de solution de nitrate d'argent utilisé.

b : le nombre de millilitres de solution de nitrate d'argent composé par l'essai à blanc.

V : le nombre de millilitres de la prise d'essai (100 ml).

k : un facteur dépendant de la concentration (eau contenant moins de 5 mg de chlorures au litre) ou de la dilution (eaux contenant plus de 150 mg de chlorures au litre) subie par l'échantillon lors de la préparation de la prise d'essai.

La teneur de l'eau en chlorures sera donnée, en milliéquivalents d'ions Cl⁻ au litre, par l'expression :

$$(v - b) \times \frac{1000}{V \times k} \times 0.0282$$

Soit : pour V = 100 ml :

$$(v - b) \times \frac{0.282}{k}$$

Il est rappelé que :

1 meq au litre = 35.5 mg au litre d'ion Cl⁻.

1 mg au litre = 0.0282 meq au litre ou 0.141°F.

▪ **Annexe 5**

Dosage des sulfates :

Principe :

Les sulfates sont précipités en milieu chlorhydrique à l'état de sulfate de baryum, le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de « tween 20 » ou de polyvinyl-pyrrolidone. Les suspensions homogènes sont mesurées au spectromètre.

Réactifs :

- Solution d'acide chlorhydrique au 1/10
- Solution de polyvinyl ou de « tween » 20 à 25 %
- Solution de Chlorure de baryum stabilisée :
 - Chlorure de baryum (10 g)
 - Solution de « tween 20 » (20 ml)

ou 5 ml de solution de polyvinyl – pyrrolidone

- Eau distillée q.s.p 100 ml

* Solution étalon de Sulfate de sodium à 120 mg/l de SO_4^{2-} :

- Sulfate de sodium anhydre (0,1775 g)
- Eau distillée q.s.p 1000 ml

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de tubes à essai numérotés, introduire successivement :

| Numéros des tubes | T | I | II | III | IV | V | VI |
|---|----|----|----|-----|----|----|----|
| Solution étalon de SO_4^{2-} (ml) eau distillée (ml) | 0 | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 | 10 |
| Eau distillée (ml) | 39 | 38 | 36 | 34 | 32 | 30 | 29 |
| Acide chlorhydrique au 1/10 (ml) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| solution de chlorure de baryum stabilisée (ml) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| correspondance en mg/L de SO_4^{2-} | 0 | 3 | 9 | 15 | 21 | 27 | 30 |

Agiter 2 ou 3 fois énergiquement après 15 mn de repos, agiter à nouveau et faire la lecture au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm, construire la courbe d'étalonnage.

Mode opératoire :

Dans un tube à essai, introduire successivement :

Eau à analyser (39 ml)

Acide chlorhydrique au 1/10 (1 ml)

Solution de chlorure de baryum + «tween 20 » ou solution de chlorure de baryum
+ P.V.P 5 ml.

Préparer dans les mêmes conditions un tube témoin en remplaçant l'eau à analyser par de l'eau distillée, agiter énergiquement et laisser reposer 15 min. Agiter de nouveau et faire les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 650 nm. Tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

Expression des résultats :

Pour une prise d'essai de 39 mL, la courbe donne directement la teneur en sulfates exprimée en mg de SO_4^{2-} par litre d'eau.

Remarque

La prise d'essai doit contenir une quantité de sulfates < 2 mg/L. La courbe représentative étant une droite parfaite pour ces teneurs. Dans le cas d'eaux fortement chargées en SO_4^{2-} , préparer des dilutions en vérifiant chaque fois qu'elles se trouvent dans la zone d'utilisation de la courbe d'étalonnage.

▪ **Annexe 6**

Dosage de l'oxygène dissous :

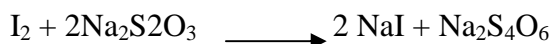
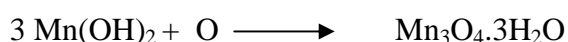
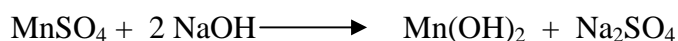
Principe :

Réaction de l'oxygène dissous sur l'hydroxyde de manganèse formé par l'addition de sulfate de manganèse et d'hydroxyde de sodium.

Passage en milieu acide qui permet à l'hydroxyde de manganèse (III) formé d'oxyder l'iodure de potassium préalablement introduit avec libération d'une quantité équivalente d'iode. Dosage de l'iode à l'acide d'une solution titrée de thiosulfate de sodium.

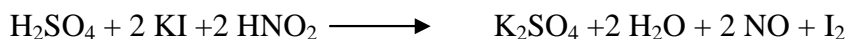
Réactions :

Dosage lui-même



Interprétation des nitrites

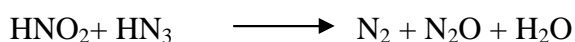
L'action perturbatrice des nitrites est la suivante :



L'agitation en présence d'air, pendant le titrage, régénère les nitrites :



Cette suite de réactions se reproduit indéfiniment et rend impossible l'observation de la fin du dosage. L'addition d'azoture conduit à la destruction des nitrites :



Réactifs :

Les réactifs utilisés devront être d'une pureté analytique reconnue.

- Acide sulfurique concentré ($p_{20} = 1.83 \text{ g/ml}$)

- Fluorure de potassium, solution à 400 g de fluorure de potassium dihydraté par litre
- Réactif alcalin à l'iodure de potassium et à l'azoture de sodium

Préparer d'une solution, contenant 15 g d'iodure de potassium, 35 g d'hydroxyde de sodium et 1 g d'azoture de sodium pour 100 ml d'eau distillée :

Dissoudre séparément, d'une part, l'iodure de potassium et l'hydroxyde de sodium, d'autre part, l'azoture de sodium, puis mélanger les solutions obtenues pour constituer le réactif alcalin :

Conserver la solution obtenue dans un flacon en verre brun, bouché. Ce réactif ne doit pas après dilution et acidification, produire une coloration en présence d'empois d'amidon.

NOTE : l'azoture est un poison extrêmement violent.

Sulfate de manganèse : Solution à 350 g de $MnSO_4 \cdot H_2O$ par litre.

Ce réactif ne doit pas libérer l'iode d'une solution d'iodure acidifiée, ni consommer de l'iode une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

Thiosulfate de sodium, solution titrée N/80

Préparer cette solution le jour de son utilisation (par exemple par dilution d'une solution titrée N/80 conservée en présence de quelques millilitres d'alcool iso-amylque) et établir son titre exact (une solution N/80 contient 3.102 g de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) par litre).

Empois d'amidon, solution à 10 g/l ou thiodène, ou tout autre indicateur convenable.

Appareillage :

Matériel courant au laboratoire, et Flacon ayant une capacité de l'ordre de 100-200 ml spécialement conçu pour le dosage de l'oxygène dissous, en vue de permettre l'introduction de réactifs sans que le contenu du flacon soit mis en contact avec l'air : ce résultat peut être obtenu, par exemple, à l'aide d'un jeu de tubulures et de robinets ou à l'aide d'un flacon spécial (flacon du Dr coin, pipette de Lévy.....).

NOTE : l'introduction dans le flacon, préalablement au prélèvement de l'échantillon, d'un barreau de matière plastique (chlorure de polyvinyle, par exemple) facilite les mélanges ultérieurs.

Echantillon :

Le prélèvement de l'échantillon doit être fait dans le flacon même où sera effectuée, aussitôt que possible après le prélèvement, la fixation de l'oxygène et sans que des bulles d'air puissent favoriser un dégazage ou, au contraire accroître la teneur en oxygène. Pour cela :

Prélèvement d'un robinet :

Utiliser un tube en caoutchouc très souple, fixé au robinet et terminé par un tube de verre coudé, de longueur supérieure à la hauteur du flacon. Purger le tube de l'air qu'il contient, en le maintenant tendu en position haute, robinet ouvert, à faible débit. Introduire ensuite le tube de verre au fond du flacon et laisser couler de façon à renouveler au moins 10 fois le contenu.

Mode opératoire :**Prise d'essai**

La prise d'essai est constituée par la totalité de l'échantillon prélevé en vue du dosage de l'oxygène dissous. Son volume, en règle générale, compris entre 100 et 200 ml, peut être, si nécessaire, déterminé par pesées.

Fixation de l'oxygène :

Aussitôt que possible après le prélèvement, et dans tous les cas où la chose est possible, sur les lieux mêmes de celui-ci, introduire dans le flacon contenant l'échantillon, en opérant à l'abri de l'air, 1 ml de solution de sulfate de manganèse puis, 1 ml de réactif alcalin. Veiller, ce faisant, à ne pas introduire d'air dans le flacon.

Reboucher immédiatement et inverser plusieurs fois le flacon pour mélanger énergiquement son contenu. Laisser le précipité qui se forme se déposer pendant au moins cinq minutes et agiter à nouveau pour obtenir une bonne homogénéisation. Si l'échantillon est riche en chlorures une durée d'agitation d'au moins 10 minutes est nécessaire. Le flacon peut alors être transporté au laboratoire pour dosage selon le processus ci-dessous.

Libération de l'iode et dosage :

Vérifier que le précipité formé est suffisamment décanté pour se trouver dans les deux tiers inférieurs du flacon. Introduire lentement, en opérant à l'abri de l'air, 2 ml d'acide sulfurique puis agiter pour dissoudre tout le précipité et jusqu'à ce que l'iode soit bien répartie. Suivant la teneur présumée en oxygène dissous, prélever une partie aliquote ou transvaser le contenu du flacon dans un bécher en rinçant le flacon, et en recueillant les eaux de lavage dans le

bécher, et titrer à l'aide de la solution titrée de thiosulfate en présence soit d'empois d'amidon ajouté vers la fin du titrage, soit d'un autre indicateur convenable.

Expression des résultats :

La teneur en oxygène dissous, exprimée en milligrammes d'oxygène par litre, est donnée par l'expression :

$$\frac{8000 \times v_1 \times t \times v_2}{v_0 (v_2 - 2)}$$

Dans laquelle :

v_1 : est le volume, en millilitres, de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour le dosage.

t : est le titre exact de cette solution, exprimé en normalité.

v_0 : est le volume, en millilitres de la partie aliquote sur laquelle le dosage de l'iode libéré a été fait ;

v_2 : est le volume, en millilitres, de la prise d'essai, en l'occurrence la capacité du flacon rempli et fermé sans bulles d'air.

$(v_2 - 2)$: est le volume corrigé pour tenir compte de la perte provoquée par l'addition des deux premiers réactifs (si la technique opératoire utilisée ne provoque pas cette perte, ne pas tenir compte du facteur $(v_2 / (v_2 - 2))$).

▪ **Annexe 7**

Tableau 7a₁ : Résultat du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux Hamma par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 30°C et pour 1heure d'agitation.

| | Ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g/L) | | | | | | | | |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.04 | 0.08 | 0.12 | 0.14 | 0.16 | 0.18 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
| HCO_3^- % | 27.53 | 30.85 | 33.59 | 37.10 | 47.65 | 52.73 | 58.59 | 58.98 | 70.70 |
| Ca^{2+} % | 7.69 | 17.94 | 25.64 | 29.48 | 33.33 | 42.30 | 44.87 | 67.94 | 79.48 |
| Mg^{2+} % | 4.39 | 8.10 | 10.64 | 13.42 | 17.12 | 18.05 | 17.59 | 18.98 | 30.55 |

Tableau 7a₂ : Résultat du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux du Fourchi par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 30°C et pour 1heure d'agitation.

| | Ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g/L) | | | | | | | |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 014 | 016 | 0.18 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 |
| HCO_3^- % | 23.48 | 26.39 | 28.41 | 42.72 | 70.02 | 72.70 | 77.85 | 86.57 |
| Ca^{2+} % | 20.28 | 25.47 | 29.24 | 38.67 | 52.83 | 58.49 | 64.62 | 70.75 |
| Mg^{2+} % | 0.85 | 1.83 | 1.59 | 1.96 | 3.18 | 4.04 | 7.35 | 9.06 |

Tableau 7a₃ : Résultat du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux du Fourchi par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 20°C et pour 1heure d'agitation.

| | Ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (g/L) | | | | | | | |
|-----------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 014 | 016 | 0.18 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 |
| HCO_3^- % | 21.25 | 24.16 | 26.17 | 31.54 | 47.65 | 61.29 | 65.54 | 77.62 |
| Ca^{2+} % | 17.92 | 20.75 | 23.58 | 33.96 | 47.16 | 53.77 | 61.32 | 66.98 |
| Mg^{2+} % | 0.73 | 0.98 | 1.47 | 1.34 | 1.47 | 2.20 | 5.26 | 6.74 |

▪ **Annexe 8**

Tableau 8a₁ : Résultat du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux Hamma par Na_2CO_3 à 30°C et pour 1heure d'agitation.

| | Ajout de Na_2CO_3 (g/L) | | | | | | | | | |
|-----------------------|---|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.04 | 0.08 | 0.10 | 0.12 | 0.14 | 0.16 | 0.18 | 0.2 | 0.3 | 0.4 |
| HCO_3^- % | 0.19 | 0.39 | 0.58 | 0.78 | 0.97 | 1.17 | 1.56 | 2.34 | 3.32 | 3.90 |
| Ca^{2+} % | 2.56 | 6.41 | 7.69 | 12.82 | 14.10 | 15.38 | 35.25 | 41.66 | 44.87 | 57.69 |
| Mg^{2+} % | 2.77 | 4.00 | 5.55 | 6.25 | 6.02 | 6.44 | 6.94 | 7.40 | 8.33 | 9.95 |

Tableau 8a₂ : Résultat du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux Fourchi par Na_2CO_3 à 30°C et pour 1heur d'agitation.

| | Ajout de Na_2CO_3 (g/L) | | | | | | |
|--------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.14 | 0.16 | 0.18 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
| HCO_3^- % | 1.34 | 1.78 | 2.46 | 3.80 | 9.39 | 11.63 | 13.35 |
| Ca^{2+} % | 11.32 | 24.52 | 29.24 | 52.83 | 60.37 | 70.75 | 77.31 |
| Mg^{2+} % | 1.96 | 3.18 | 5.63 | 5.88 | 6.86 | 7.10 | 7.72 |

Tableau 8a₃ : Résultat du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux Fourchi par Na_2CO_3 à 20°C et pour 1heure d'agitation.

| | Ajout de Na_2CO_3 (g/L) | | | | | | |
|--------------------|---|------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.14 | 0.16 | 0.18 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 |
| HCO_3^- % | 1.11 | 1.34 | 1.56 | 2.01 | 3.13 | 6.04 | 8.05 |
| Ca^{2+} % | 4.71 | 5.66 | 7.54 | 25.47 | 35.84 | 57.54 | 71.22 |
| Mg^{2+} % | 0.73 | 1.22 | 1.96 | 0.73 | 1.47 | 2.45 | 3.55 |

▪ **Annexe 9**

Tableau 9a₁ : Résultat du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux Hamma par KH_2PO_4 à 30°C et pour 1heure d'agitation.

| | Ajout de KH_2PO_4 (mg/L) | | | | | | | | | |
|-----------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 |
| HCO_3^- % | 16.21 | 16.60 | 18.16 | 18.94 | 18.94 | 18.94 | 18.94 | 19.33 | 20.11 | 23.43 |
| Ca^{2+} % | 3.84 | 5.12 | 5.12 | 7.05 | 10.25 | 12.82 | 14.74 | 14.74 | 18.58 | 48.71 |
| Mg^{2+} % | 2.77 | 3.24 | 2.77 | 5.55 | 7.40 | 7.40 | 7.40 | 7.40 | 9.72 | 12.03 |

Tableau 9a₂ : Résultat du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux Fourchi par KH_2PO_4 à 30°C et pour 1heure d'agitation.

| | Ajout de KH_2PO_4 (mg/L) | | | | | | | | | | |
|-----------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 1 | 2 | 3 |
| HCO_3^- % | 0.67 | 1.78 | 2.68 | 3.57 | 4.92 | 5.59 | 6.71 | 8.27 | 10.50 | 13.87 | 17.23 |
| Ca^{2+} % | 7.54 | 11.32 | 14.62 | 22.64 | 33.01 | 35.84 | 46.22 | 51.89 | 52.83 | 53.77 | 55.66 |
| Mg^{2+} % | 0.12 | 0.85 | 1.47 | 1.71 | 4.04 | 4.41 | 4.41 | 4.41 | 5.63 | 5.88 | 7.72 |

Tableau 9a₃ : Résultat du taux d'abattement (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+}) pour l'adoucissement des eaux Fourchi par KH_2PO_4 à 20°C et pour 1heure d'agitation.

| | Ajout de KH_2PO_4 (mg/L) | | | | | | |
|--------------------|--|------|------|------|------|------|------|
| | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.8 | 1 | 2 | 3 |
| HCO_3^- % | 0.44 | 2.90 | 4.03 | 4.69 | 5.59 | 6.71 | 7.82 |
| Ca^{2+} % | 0.94 | 1.88 | 2.83 | 4.71 | 4.71 | 5.18 | 5.66 |
| Mg^{2+} % | 0 | 0 | 0 | 1.47 | 1.47 | 2.94 | 5.88 |

▪ **Annexe10**

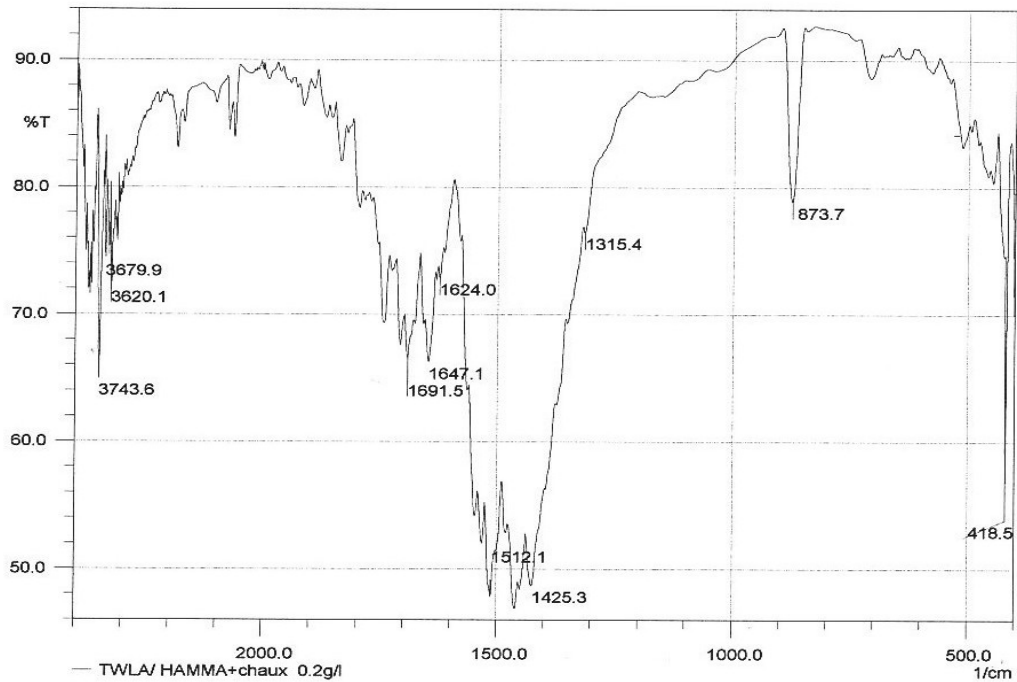


Figure 10a₁ : Spectre IR du dépôt obtenu à partir de l'eau du Hamma traitée au Ca(OH)₂.

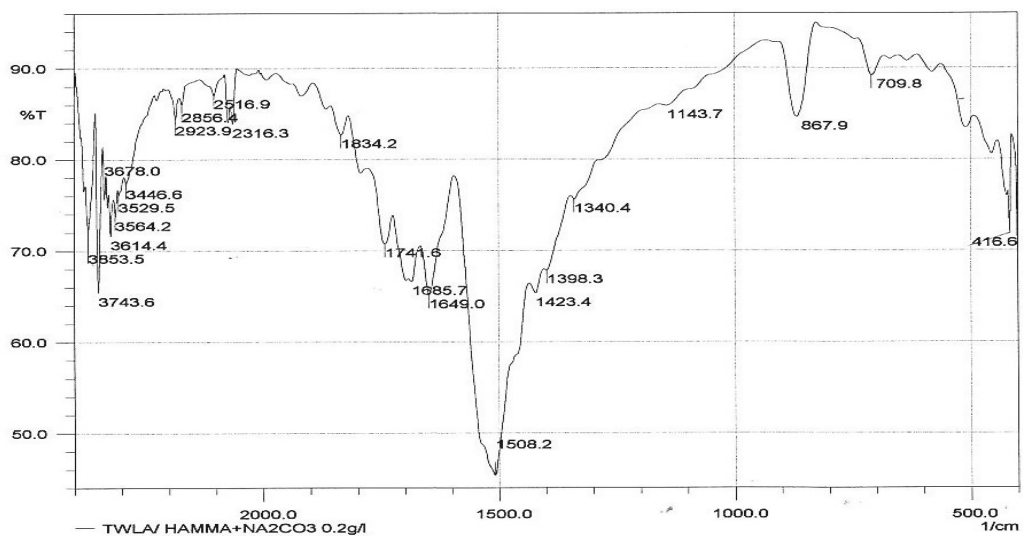


Figure 10a₂ : Spectre IR du dépôt obtenu à partir de l'eau du Hamma traitée au Na₂CO₃.

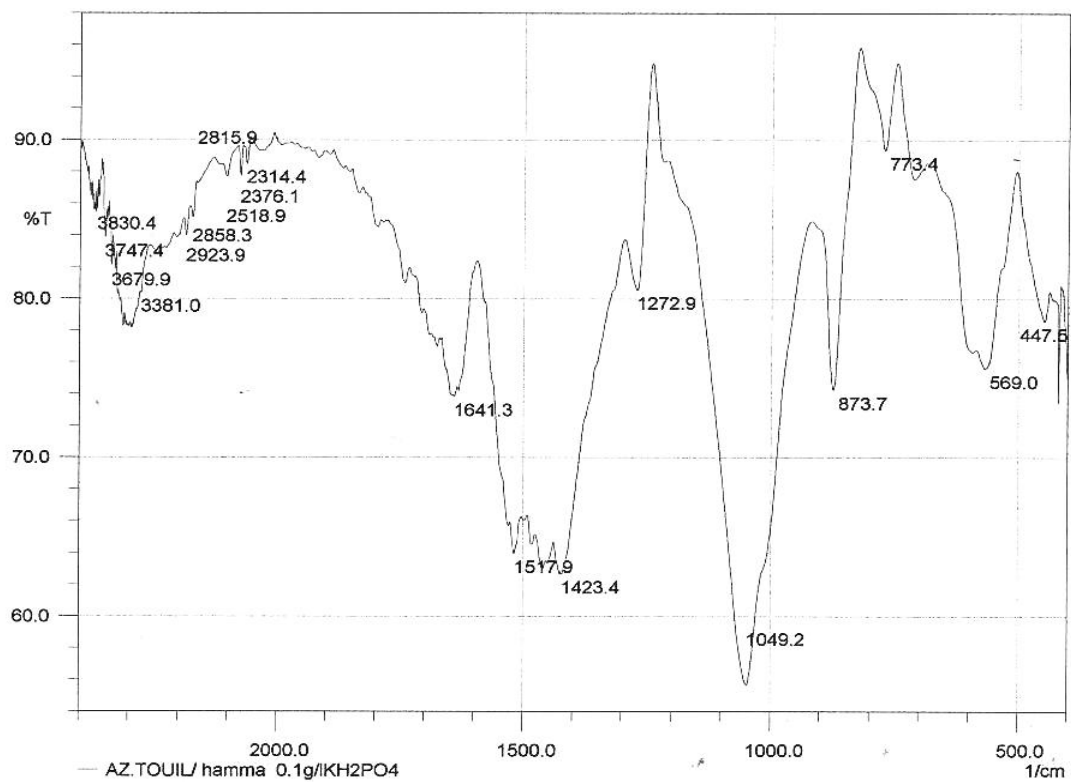


Figure 10a₃ : Spectre IR du dépôt obtenu à partir de l'eau du Hamma traitée au KH₂PO₄.

▪ **Annexe11**

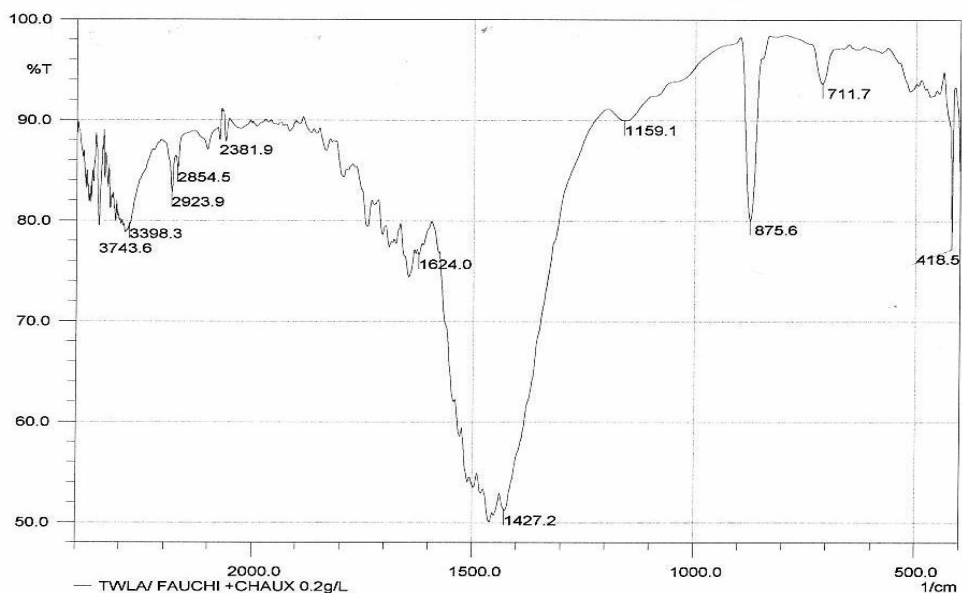


Figure 11a₁ : Spectre IR du dépôt obtenu à partir de l'eau du Fourchi traitée au $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

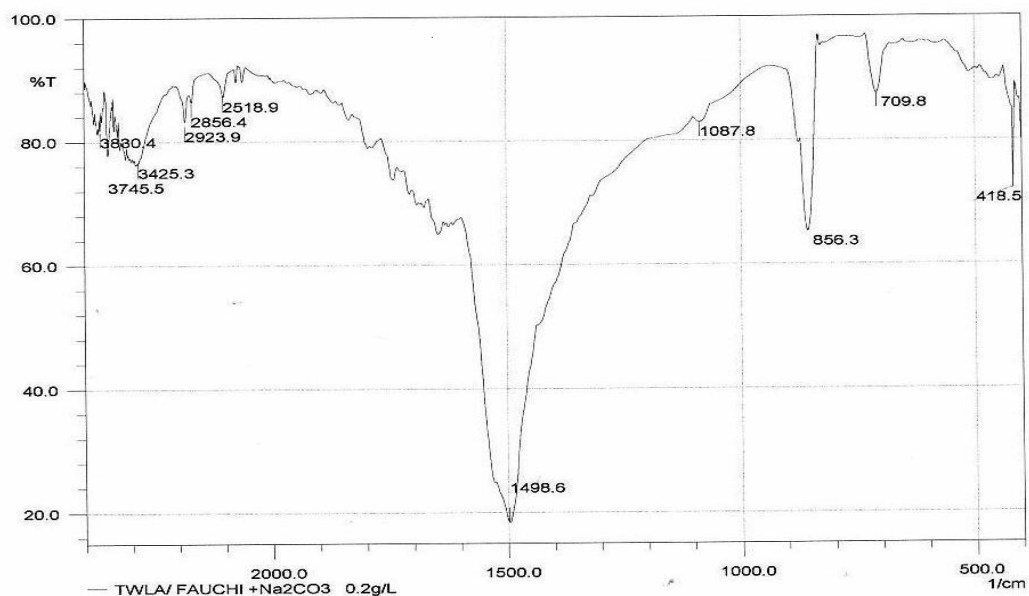


Figure 11a₂ : Spectre IR du dépôt obtenu à partir de l'eau du Fourchi traitée au Na₂CO₃.

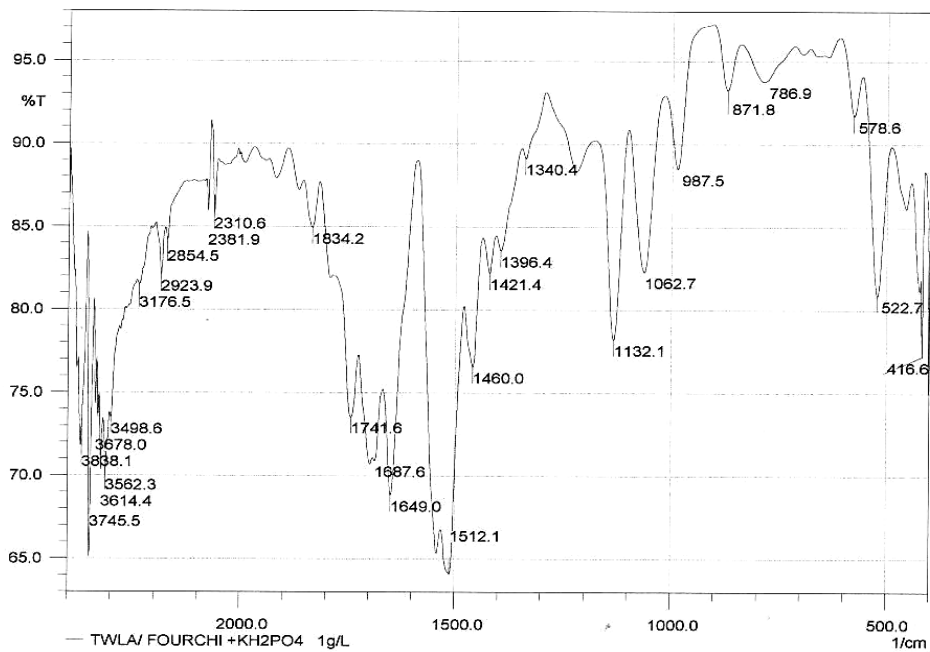


Figure 11a₃ : Spectre IR du dépôt obtenu à partir de l'eau du Fourchi traitée au KH₂PO₄

RESUMES

المخلص

مياه الحامة و فورشي الجوفية التي تمول مدينتي قسنطينة و عين مليلة مصدرها اراضي كلسيه هذه الأخيرة ذات صلابة عالية (57°F للحامة - 87°F لفورشي).

تؤدي هذه المياه إلى ترسبات مغلقة (متماسكة، متلاحمة) من كربونات الكلسيوم. و ينجم عن هذه الترسبات ثلاث محاور (مائية. حرارية و ميكانيكية).

حسب ((Khalil et al. (1992)) لمحاربة التكلس يجب الاعتماد على الطرق الكيميائية و الفيزيائية. تعتمد الطرق الكيميائية على استعمال مثبتات التكلس مثل بعض الكربوكسيلات او الفسفونات الفعالة و لكن لا يمكن استخدامها في حالة مياه التوزيع. مما يدفعنا الى البحث عن طرق امنة و فعالة لتثبيط مفعول تكلس المياه والذي يمكن استعماله في حالة المياه الشروب .

تتضمن دراستنا من جهة تقييم نوعية المياه ذات القساوة العالية لحامة و فورشي و من جهة اخرى تثبيط قدرة تكلس هذه المياه بالطريقة الكيميائية و ذلك باستخدام الجير، كربونات الصوديوم وثنائي هيدروجينو فوسفات البوتاسيوم .

تعتمد الطريقة الالكتروكيميائية للتكلس السريع أساسا على تخفيض الاكسجين المنحل و تلعب دورا هاما في تقييم و تثبيط العامل المغلف لهذه المياه.

مفتاح الكلمات: الماء الصالح للشرب، التكلس، القساوة، كربونات الكلسيوم ،تثبيط، Ca(OH)_2 ، KH_2PO_4 ، Na_2CO_3 .

Résumé :

Les eaux souterraines du Hamma et Fourchi qui alimentent les villes de Constantine et Ain M'lila sont issues de terrains calcaires.

Ces eaux présentent une dureté très élevée (57°F pour Hamma et 87°F pour Fourchi).

Ces eaux donnent naissance à des dépôts incrustants (compacts et adhérents) de carbonate de calcium lors de leur circulation. Et les conséquences de ces dépôts sont de trois ordres (hydrauliques, thermiques et mécaniques).

Selon Khalil et al. (1992) pour lutter contre l'entartrage, il faut faire appel à des procédés chimiques ou physiques.

Les méthodes chimiques, fondées sur l'utilisation d'inhibiteurs d'entartrage, tels que certains carboxylates ou phosphonates, sont efficaces mais ne sont pas envisageables dans le cas des eaux de distribution. Ceci entraîne la recherche de méthodes sûres d'inhibition du pouvoir entartrant des eaux et qui restent applicables dans le cas des eaux potables.

Notre étude porte d'une part sur l'évaluation de la qualité des eaux dures du Hamma et Fourchi et d'autre part sur l'inhibition du pouvoir entartrant de ces eaux par l'utilisation d'un procédé chimique en présence de chaux, carbonate de sodium et dihydrogénophosphate de potassium.

La méthode électrochimique d'entartrage accéléré basée sur la réduction de l'oxygène dissous présente aussi un grand intérêt pour l'évaluation et l'inhibition du pouvoir incrustant de ces eaux.

Mots clés : eau potable, entartrage, carbonate de calcium, inhibition, Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 , KH_2PO_4 .

Abstract:

Groundwater Hamma and Fourchi that feed the cities of Constantine and Ain M'lila are from limestone.

These waters have a very high hardness (57°F to 87°F Hamma and Fourchi). These waters give rise to encrusting deposits (compacts and components) of calcium carbonate in their movement. This, the consequences of these deposits are of three types :

Hydraulic, thermal and mechanical.

According to Khalil et al. (1992) to fight against scale, it requires the use of chemical or physical. these methods, based on the use of inhibitors of calcification, such as certain carboxylate or phosphonate, are effective but not feasible in the case of water distribution. This leads to the search for safe methods of inhibition of scale-forming power of water which remain applicable in the case of drinking water. Our study focuses firstly on the quality assessment of hard water of Hamma and Fourchi and secondly on the inhibition of scale-forming power of this water by using a chemical process with lime and sodium carbonate and potassium dihydrogen phosphate. The electrochemical method of scaling based on the accelerated reduction of dissolved oxygen is also of great interest for the development and inhibition of power inlaying these waters.

Keywords : drinking water, scaling calcium carbonate, inhibition, Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 , KH_2PO_4 .

