

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Polycopié de Cours : Traitement et Conditionnement des Eaux de process

AVEC DES PROBLEMES
RESOLUS

Présenté par :

Mme ATMA Wafa

Ce cours est destiné aux étudiants de Master 1 / Génie des Procédés de
l'environnement

Algérie
2017

Avant Propos

Le présent cours voudrait contribuer à répondre à la nécessité de faire apprécier à l'étudiant les connaissances théoriques et pratiques sur les traitements nécessaires pour utiliser l'eau comme fluide énergétique et thermique afin d'éliminer les problèmes d'encrassement, entartrage, corrosion, développements biologiques, qualité de l'eau, qui découlent directement de l'emploi de ce fluide.

Dans un premier temps, pour la bonne compréhension de la partie technique de ce cours, des rappels sont faits sur les eaux naturelles et leurs caractéristiques .

En partie centrale de ce cours, on trouvera :

Les deux premiers chapitres sur les traitements des eaux de chaudières et les eaux de refroidissement industriel pour expliquer la démarche à suivre pour résoudre problèmes d'entartrage et de corrosion des installations .

Un dernier chapitre propose des applications de détermination des caractéristiques des eaux de process d'une industrie chimique (production des es gaz industriels) en réseau de traitements et de proposition des solutions à partir de mesures de qualité des eaux. Ces applications sont censées couvrir l'ensemble des connaissances théoriques développées dans le cours.

Bien entendu, l'étudiant pourra trouver dans d'autres cours, livres et des guides techniques, un nombre plus important d'applications qui lui permettront de s'assurer de la bonne compréhension du présent cours.

ATMA W.

TABLE DES MATIERES	
Avant-Propos	
Table des matières	
Introduction	1
Chapitre 1: Qualité des eaux brutes	2
1.1. Les eaux naturelles	2
1.2. Caractérisation de la qualité des eaux	2
1.2.1. <i>La dureté ou titre hydrotimétrique (TH)</i>	2
1.2.2. <i>Alcalinité d'une eau</i>	2
1.2.3. <i>Teneur en salinité totale et sels d'acides forts (SAF)</i>	4
Chapitre 2 : Traitement des eaux de chaudières	6
2.1. Position du problème	6
2.1.1. <i>Incrustations</i>	7
2.1.2. <i>Le primage</i>	7
2.1.3. <i>L'entraînement dans la vapeur de corps minéraux</i>	7
2.1.4. <i>Corrosions</i>	8
2.2. Spécifications des eaux de chaudières	9
2.3. Compléments sur le traitement des eaux de chaudières	9
2.3.1. <i>Dégazage</i>	10
2.3.2. <i>Traitement aux phosphates</i>	11
2.3.3. <i>Inhibiteurs de corrosion</i>	11
2.3.4. <i>Conditionnement anti-primage</i>	12
2.4. Filières de traitement	12
2.4.1. <i>Traitement des condensats avant recyclage : la corrosivité des condensats</i>	13
Chapitre 3 Traitement des eaux de refroidissement	14
3.1. Position du problème	14
3.2. Les circuits de refroidissement :	14
3.3. Problèmes posés par les circuits de refroidissement	16
3.3.1. <i>Encrassement biologique</i>	16
3.3.2. <i>Les dépôts minéraux</i>	17
3.3.3. <i>Les corrosions</i>	20
3.4. Traitement des eaux de refroidissement	20
3.4.1. <i>Circuits ouverts et Circuits semi-fermés</i>	20
3.4.2. <i>Traitement de l'appoint,</i>	21
3.4.3. <i>Traitement des purges</i>	23

Travaux dirigés	24
Application des connaissances du cours : traitement et conditionnement des eaux de process (cas de l'unité des gaz industriels, Linde gaz Algérie)	
References	31
Annexes	32

Introduction

Dans l'industrie, l'eau peut être utilisée à diverses fins. Elle peut participer au processus industriel proprement dit, être utilisée pour le lavage et pour le refroidissement des installations ou pour faire fonctionner les circuits de refroidissement et de chauffage.

L'eau, lors de son transport ou son utilisation dans les chaudières et les tours de refroidissement de l'industrie, peut causer aux différents matériaux avec lesquels elle est en contact des altérations de diverses natures dont les plus fréquentes : la corrosion et l'entartrage.

Ces deux phénomènes peuvent conduire à des dépenses importantes de maintenance.

Afin de réduire les dégâts occasionnés par l'eau et pour garantir un fonctionnement optimisé de la chaudière et des équipements auxiliaires, il est indispensable que les eaux d'alimentation (d'appoint) soient dépourvues des sels minéraux , de gaz en particulier l'oxygène et le dioxyde de carbone et débarassées des matières en suspension.

Chapitre 1 : Qualité des eaux brutes

1.1. Les eaux naturelles

L'eau, à l'état naturel contient de nombreuses impuretés dont la nature et la concentration dépendent de sa provenance : eau de mer, eau d'étang, eau de rivière, eau de source, eaux pluviales, nappes phréatiques, etc.

Les impuretés contenues sont essentiellement :

- les matières en suspension minérales ou organiques que l'on élimine par filtration
- les matières colloïdales le plus souvent d'origine organique, qui nécessitent éventuellement un second étage de filtration sur charbons activés
- des sels minéraux dissous en particulier des bicarbonates, chlorures, phosphates, nitrates ou nitrites
- de l'oxygène dissous
- du gaz carbonique à l'état libre en équilibre avec les carbonates et/ou bicarbonates

1.2 - Caractérisation de la qualité des eaux

1.2.1. La dureté ou titre hydrotimétrique (TH)

Le titre hydrotimétrique (que l'on appelait autrefois la dureté totale) mesure la totalité de ces minéraux dissous sous forme de sels : carbonates, bicarbonates, sulfates, chlorures et hydroxydes.

La dureté d'une eau est de 1 degré hydrotimétrique français (1°F) lorsqu'elle contient 10 mg par litre de CaCO_3 .

- **Type de dureté :**

-*la dureté calcique* correspond seulement aux ions calcium.

-*la dureté magnésienne* correspond seulement aux ions magnésium.

-*TH totale* est la somme de la dureté calcique et magnésienne.

-*La dureté carbonatée ou temporaire* : La dureté carbonatée correspond à la partie de la dureté totale, chimiquement équivalente à la quantité de bicarbonates présents dans une eau.

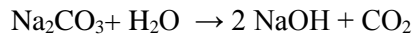
-*la dureté non carbonatée ou permanente* Ce type de dureté est en général associé aux sulfates, chlorures, nitrates. On ne peut pas l'éliminer ou faire précipiter par ébullition.

1.2.2. Alcalinité d'une eau

L'alcalinité d'une substance caractérise la possibilité qu'a cette substance de libérer des ions OH^- et de rendre basique une solution.

Dans l'eau, les substances alcalines sont au nombre de trois :

- ✓ les hydroxydes métalliques tels que la soude (NaOH) ou la potasse (KOH) qui se dissocient dans l'eau en ions Na⁺ (ou K⁺) et OH⁻
- ✓ les carbonates (comme le carbonate de sodium Na₂CO₃) qui se décomposent à haute température en libérant des ions OH⁻ :



Cette décomposition est totale à partir de 250°C, ce qui correspond à la température de l'eau dans une chaudière de 50 bars.

- ✓ les bicarbonates (ou hydrogénocarbonates) comme le bicarbonate de sodium NaHCO₃ qui se décomposent à température modérée (dès 100°C la décomposition est totale) en carbonates selon la réaction :



• Titres alcalimétriques

La mesure de l'alcalinité des eaux s'effectue par dosage par l'acide sulfurique des substances alcalines dissoutes dans l'eau.

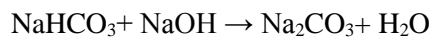
On distingue deux mesures de l'alcalinité de l'eau selon la valeur du pH en fin d'addition d'acide :

- ✓ *alcalinité totale (titre alcalimétrique complet TAC)*

On ajoute à l'eau analysée de l'acide sulfurique jusqu'à ce que son pH atteigne la valeur 4,3 repérée par le virage du jaune à l'orange du méthylorange.

La quantité d'acide ajoutée a permis de neutraliser : les hydroxydes, les carbonates, les bicarbonates éventuellement présents.

Ces trois produits alcalins ne peuvent exister tous simultanément. En effet, les bicarbonates sont transformés en carbonates par les hydroxydes. C'est le cas du bicarbonate de sodium en présence de soude :



En conséquence le TAC mesure selon les espèces dissoutes présentes :

- | | | |
|--|---|---------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> - les hydroxydes - les carbonates - les bicarbonates | } | s'ils sont seuls présents en solution |
| - les hydroxydes et les carbonates | | |
| - les carbonates et les bicarbonates | | |

Quelle que soit la nature des espèces alcalines présentes dans l'eau, le résultat de la neutralisation est traduit par la quantité de carbonate de calcium CaCO_3 que l'acide utilisé aurait permis de neutraliser.

Il s'exprime en millimoles ou milligrammes de CaCO_3 par kg d'eau ou encore en degrés français °F.

la dureté d'une eau est de 1 degré hydrotimétrique français (1°F) lorsqu'elle contient 10 mg par litre de CaCO_3 .

✓ **Alcalinité apparente (titre alcalimétrique TA)**

L'addition d'acide sulfurique est effectuée jusqu'à ce que le pH de la solution atteigne la valeur 8,2 repérée par le virage du rouge à l'incolore de la phénolphthaléine.

La quantité d'acide ajoutée a permis de :

- neutraliser les hydroxydes
- transformer les carbonates en bicarbonates

Le résultat est traduit par la quantité de carbonate de calcium CaCO_3 que l'acide utilisé aurait permis de neutraliser complètement. Il s'exprime en milli moles ou milligrammes de CaCO_3 par kg d'eau ou encore en degrés français.

• Interprétation des tirages alcalimétriques

Les valeurs respectives du TA et TAC permettent de déterminer les teneurs en hydroxydes, carbonates et bicarbonates contenus dans l'eau analysée :

- si **TA = 0**, l'eau analysée ne contient que des bicarbonates dont la concentration est égale au TAC enregistré
- si **TA < TAC/2**, il n'y a pas d'hydroxydes en solution, mais des carbonates et bicarbonates.
La teneur en carbonates est de 2 TA et en bicarbonates de TAC - 2 TA
- si **TA > TAC/2**, il y a présence d'hydroxydes et de carbonates.

Il ne peut y avoir de bicarbonates car ils auraient réagi en présence d'hydroxydes ;

Le TA représentant les hydroxydes et la moitié des carbonates, le TAC les hydroxydes et la totalité des carbonates on en déduit que la teneur en hydroxydes est de $2 \text{ TA} - \text{TAC}$ et la teneur en carbonates $2 (\text{TAC} - \text{TA})$.

- enfin, si **TA = TAC**, la solution ne contient que des hydroxydes à une concentration égale au TAC mesuré.

1.2.3. Teneur en salinité totale et sels d'acides forts (SAF)

Pour faire de la déminéralisation de l'eau, on traite souvent de manière différente les sels d'acides faibles et les sels d'acides forts.

Dans les eaux naturelles, les sels d'acides les plus souvent rencontrés sont les sulfates, les chlorures et les nitrates. Le titrage en acide permet de chiffrer le **SAF de l'eau brute**.

Dans la pratique comme la majorité des sels d'acides faibles que l'on rencontre dans les eaux brutes sont les carbonates et les bicarbonates on peut retenir comme bilan salin d'une eau brute :

SALINITÉ TOTALE = TAC + SAF

Le tableau représente la composition physico-chimique d'une eau de pH 7,5

Analyses	mg/L	meq/L	° français
Calcium	28	1,4	7
Dureté calcique exprimée en CaCO ₃	70	1,4	7
Magnésium	10,9	0,9	4,5
Magnésium exprimé en CaCO ₃	45	0,9	4,5
TH ou dureté totale en CaCO ₃	115	2,3	11,5
Bicarbonate	91,5	3	15
TAC en CaCO ₃	150	3	15
Chlorure	30	0,845	4,2
Sulfate	15	0,313	1,56

Tableau 01 : *Composition physico-chimique d'une eau de pH 7,5*

Les moyens disponibles pour maintenir la qualité de l'eau dans les limites autorisées reposent sur :

- le traitement externe de l'eau d'appoint avant son admission à la chaudière pour réduire ou éliminer les impuretés (sels dissous, oxygène) qu'elle introduit en chaudière
- le traitement interne de l'eau de process par des produits chimiques de conditionnement
- l'élimination des impuretés présentes par des purges de déconcentration.

Chapitre 2 : Traitement des eaux de chaudières

Une chaudière est un dispositif permettant de chauffer l'eau et de produire de la vapeur par transmission de l'énergie apparaissant sous forme de chaleur à de l'eau. De plus, les chaudières à vapeur de grande puissance sont en général associées à une turbine à vapeur pour produire de l'énergie électrique.

Le circuit d'eau d'une chaudière peut être résumé par le schéma suivant :

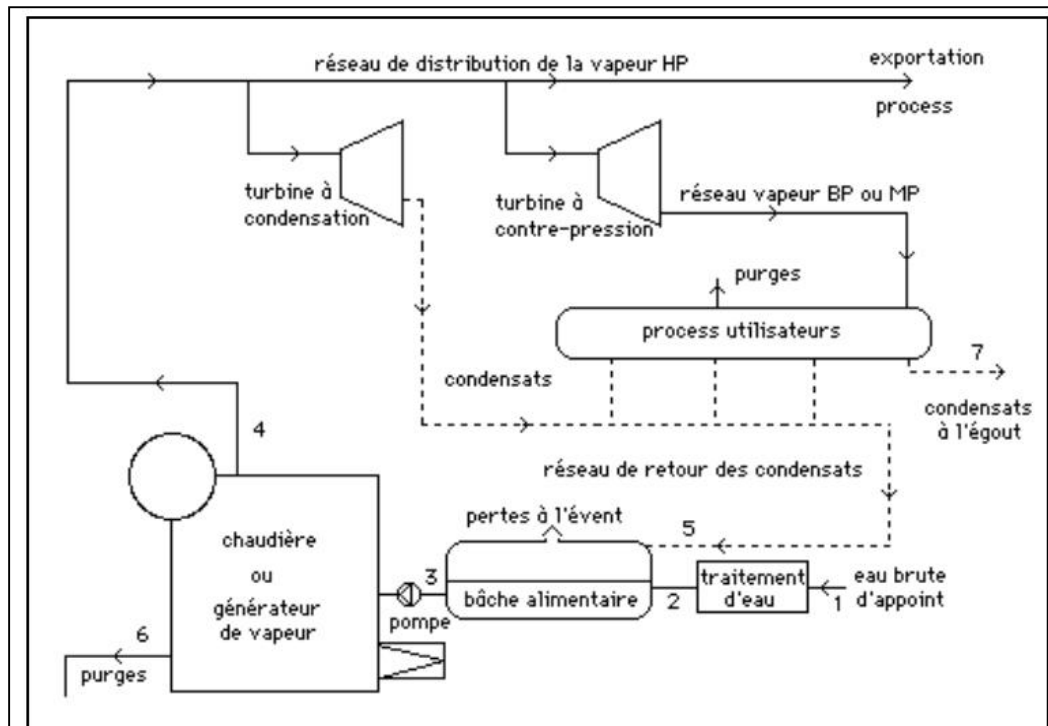


Figure 1 : Le circuit d'eau d'une chaudière

2.1. Position du problème

La production de vapeur dans une chaudière est réalisée par la vaporisation partielle de l'eau contenue dans les faisceaux de vaporisation. La régulation du niveau d'eau dans le ballon de chaudière conduit à un appoint d'eau alimentaire compensant les débits de vapeur produite et de la purge continue.

Dans la mesure où, en première approximation, la vapeur produite est constituée d'eau pure, les impuretés apportées par l'eau d'appoint se concentrent dans les faisceaux de vaporisation.

Cette concentration des impuretés peut conduire aux inconvénients suivants :

2.1.1. Incrustations

Pour la majeure partie des sels minéraux contenus en chaudière, l'effet de concentration par évaporation est prépondérant sur l'accroissement de solubilité associé à l'élévation de température en chaudière et dès que la limite de solubilité est atteinte, des dépôts incrustants apparaissent.

Les premiers sels à précipiter sont les sulfates de calcium (CaSO_4) et le carbonate de calcium (CaCO_3) constituants essentiels du "tartre" des chaudières.

Les sels de silice (silicates) ont la particularité d'avoir une solubilité qui diminue avec une augmentation de la température. Si ces sels sont présents dans l'eau alimentaire de chaudière, les deux effets d'élévation de température et de concentration par évaporation se conjuguent et favorisent leur précipitation.

Ces précipités solides ont une conductibilité thermique environ 100 fois plus faible que celle de l'acier des tubes de vaporisation et jouent quand ils se déposent sur les parois le rôle d'isolant pour le tube dont le refroidissement à l'eau n'est plus assuré à l'endroit du dépôt.

2.1.2. *Le primage*

Le primage est le transfert de grandes quantités en gouttelettes d'eau dans la vapeur (mousse et brume), qui baisse le rendement énergétique de la vapeur et entraîne des dépôts de cristaux de sels sur les surchauffeurs et dans les turbines.

Le primage peut avoir pour origine :

- une mauvaise conception de la chaudière,
 - un puisage trop important qui fait chuter la pression et amène une forte ébullition,
 - une viscosité de l'eau trop élevée,
 - la présence de MES,
 - la présence de produits tensioactifs qui en abaissant la tension superficielle augmente le "moussage".
- ✓ Inconvénients du primage
- incidents graves lorsque la vapeur est utilisée directement en fabrication ;
 - baisse de rendement thermique de l'installation ;
 - obstruction partielle ou complète des tubes de surchauffeurs par les sels entraînés ;
 - dépôts sur les ailettes des turbines.

2.1.3. *L'entraînement dans la vapeur de corps minéraux*

Le plus nocif est celui de la silice qui se produit au dessus de 250°C.

Ces sels se déposent sur les ailettes des turbines entraînant de graves désordres dans leur fonctionnement .

La silice solubilisée se dépose ensuite lors du refroidissement de la vapeur lié à sa détente en turbine.

2.1.4. Corrosions

Les principales origines des corrosions en chaudières sont liées :

- à la présence d'oxygène dissous

Cette corrosion se traduit par des piqûres plus ou moins profondes de métal. Le seul moyen d'éviter ce type de corrosion consiste en la suppression totale de l'oxygène dans les eaux de chaudière.

- à l'attaque directe du fer par l'eau

L'eau oxyde le fer et les aciers ordinaires. Cependant, la nature et les propriétés des produits d'oxydation dépendent du pH de l'eau :

- pour des valeurs de **pH < 9,8** l'oxydation conduit à une dissolution du métal à l'état d'ions ferreux
- lorsque le pH est compris entre **10 < pH < 12**, le métal se recouvre d'une couche d'oxyde magnétique Fe_3O_4 qui joue le rôle de couche protectrice.
- pour des valeurs de **pH > 12**, l'acier s'oxyde et se dissout sous forme d'ions FeO_2H^- .

Globalement on peut représenter la perte d'épaisseur d'un tube d'eau en fonction du pH de l'eau en chaudière de la manière suivante :

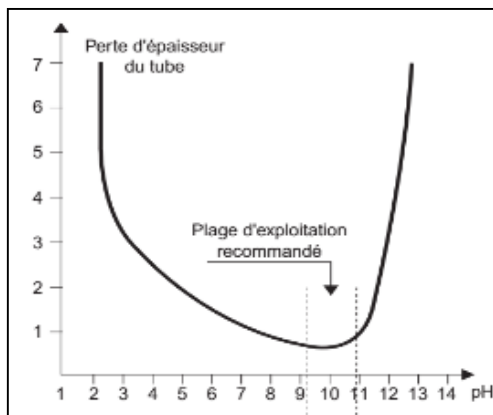


Figure 2: la perte d'épaisseur d'un tube d'eau en fonction du pH de l'eau en chaudière

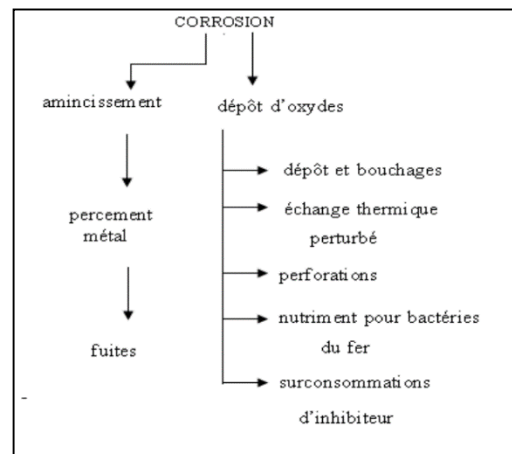


Figure 3: Inconvénients dus à la corrosion

Compte tenu du phénomène de concentration des espèces dissoutes dans l'eau au voisinage de la paroi des tubes lors de l'ébullition, et de l'accroissement rapide de la corrosion à partir d'un **pH de 12**, on vise généralement un **pH entre 9 et 11** en chaudière selon le niveau de pression.

2.2. Spécifications des eaux de chaudières

Les qualités requises pour les eaux de chaudières s'expriment sous forme d'une limitation de la teneur en impuretés de l'eau. Leurs valeurs dépendent de la pression de service de la chaudière.

Le tableau suivant est extrait des niveaux de recommandation de l'APAVE (Association des propriétaires d'unité électrique et de vapeur), jusqu'à des pressions de 100 bars pour des régimes de vaporisation moyen et pour des volumes d'eau suffisant dans les ballons pour correctement commander les purges.

		Pression de service (Bar)								
		0 - 20.7	20.8 - 31.0	31.1 - 41.4	41.5 - 51.7	51.8 - 62.1	62.2 - 68.9	69.0 - 103.4	103.5 - 137.9	
Eau d'alimentation										
Oxygène dissous (mesuré avant l'addition du réducteur d'oxygène)		0.04	0.04	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	
Fer Total		0.1	0.05	0.03	0.025	0.02	0.02	0.01	0.01	
Cuivre Total		0.05	0.025	0.02	0.02	0.015	0.015	0.01	0.01	
Dureté totale(CaCO ₃)	mg/l	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1	0.05	non spécifiée		
COT non-volatil		1	1	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	
Matière huileuse		1	1	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	
pH à 25		7.5 - 10.0	7.5 - 10.0	7.5 - 10.0	7.5 - 10.0	7.5 - 10.0	8.5 - 9.5	9.0 - 9.6	9.0 - 9.6	
Eau de chauffage										
Silice		150	90	40	30	20	8	2	1	
Alcalinité totale CaCO ₃	mg/l	350	300	250	200	150	100	non spécifiée		
Alcalinité d'hydroxyde libre CaCO ₃		non spécifiée					non détectable			
Conductance spécifique à 25 sans neutralisation	µS/cm	3500	3000	2500	2000	1500	1000	150	100	

Tableau 2 : Spécifications des eaux de chaudières

2.3. Compléments sur le traitement des eaux de chaudières

La chaudière reçoit de l'eau d'alimentation qui est un mélange en proportion variable d'eau d'appoint et de vapeur condensée, récupérée après utilisation.

Les caractéristiques de l'eau d'alimentation sont généralement préconisées par le constructeur de la chaudière. Il en est de même pour l'eau de chaudière. Quel que soit le système, les pertes d'eau et/ou de vapeur

nécessitent un appoint en eau. Il s'agit rarement d'eau brute. Un traitement est souvent nécessaire. Celui-ci est défini compte tenu des caractéristiques souhaitables pour l'eau au sein du générateur.

Les traitements d'eaux d'appoint les plus rencontrés sont :

- l'adoucissement sur résines échangeuses d'ions ;
- la décarbonatation suivie d'un adoucissement ;
- la déminéralisation sur résines échangeuses d'ions ;
- la déminéralisation sur membranes (osmose inverse).

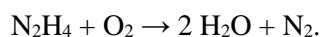
Quelle que soit la qualité de l'eau d'appoint, un traitement chimique complémentaire est nécessaire pour, d'une part, obtenir les caractéristiques souhaitées par le constructeur pour les eaux alimentaires et de chaudières et, d'autre part, pour protéger de l'entartrage et de la corrosion toute l'installation et, notamment, les canalisations de transfert de vapeur et de retour des condensats.

2.3.1. Dégazage

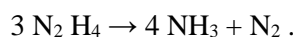
Le dégazage peut être assuré par voie chimique ou thermique.

✓ Dégazage chimique

Le réactif utilisé pour extraire l'oxygène est l'hydrazine (N₂H₄) :



L'excédent d'hydrazine se décompose quant à lui dans la chaudière en azote et en ammoniac :



L'ammoniac emporté par la vapeur contribue à relever le pH des condensats, et se combine avec le gaz carbonique pour produire du bicarbonate d'ammoniac.

En cas de dégazage chimique, il faut proscrire l'utilisation du cuivre dans le réseau de retour des condensats. L'utilisation du dégazage chimique est limitée aux installations de petite taille, ou encore comme complément à un dégazage thermique.

✓ Dégazage thermique

(ou strippeur à la vapeur) sont les plus répandus ; en général, leur température de fonctionnement varie de 105 °C à 140 °C et la capacité des bâches est calculée pour 15 à 60 min de stockage au débit nominal. Les condensats exempts d'oxygène sont envoyés directement dans la bache de stockage tandis que les condensats pollués par O₂ doivent être dégazés avec l'eau d'appoint

Le dégazage est assuré en portant à ébullition l'eau alimentaire, ce qui permet de diminuer la pression partielle de O₂ et CO₂ (figure 4). Les gaz libérés sont alors rejetés dans l'atmosphère, soit par décharge à travers un évent si la pression du dégazeur est supérieure à la pression atmosphérique, soit par extraction par une pompe à vide si elle est inférieure.

Le principal inconvénient du dégazage à dépression est qu'en cas de fuite, il y a entrée d'air, ce qui est exactement contraire au but recherché. C'est pourquoi les dégazeurs opèrent généralement en légère surpression, à des températures voisines de 110 à 120 °C, et pouvant aller jusqu'à 150 °C. La température de

retour des condensats étant comprise entre 50 et 80 °C, il est alors nécessaire d'apporter un complément de chaleur à la bêche alimentaire. En sortie de dégazeur, la teneur en oxygène de l'eau alimentaire est comprise entre 0,007 et 0,02 mg/l.

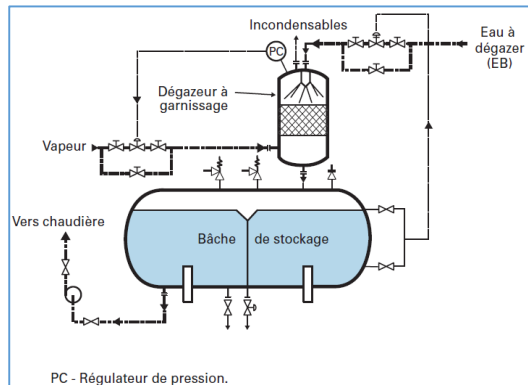


Figure 4 : schéma d'un dégazeur thermique

2.3.2. Traitement aux phosphates

Le phosphate tricalcique $(PO_4)_2Ca_3$ est moins soluble que le carbonate de calcium aux températures d'exploitation de chaudières, il présente en plus l'avantage de ne pas être adhérent. En ajoutant à l'eau déminéralisée et dégazée du phosphate trisodique en dose contrôlée, les ions calcium passent majoritairement sous forme de calcium trisodique en générant une boue non adhérente formant un film protecteur à l'intérieur des tubes de vaporisation.

L'injection de phosphate, doit toutefois être limitée pour minimiser l'entraînement de phosphate dans la phase vapeur par primage qui conduit à des encrassements des surchauffeurs et à des dépôts sur les roues de turbines motrices.

2.3.3. Inhibiteurs de corrosion

L'Inhibiteur de corrosion c'est une substance chimique qui, présente à une concentration appropriée dans un système de corrosion, diminue la vitesse de corrosion, sans changer notablement la concentration en agent corrosif.

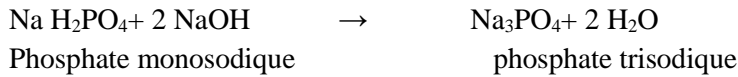
Note : un inhibiteur de corrosion est généralement efficace à faible concentration.

✓ Protection contre la corrosion caustique

La présence de soude dans l'eau de chaudière peut provoquer une corrosion des surfaces métalliques (fragilité caustique) et l'accrochage de dépôts dans les surchauffeurs, la soude jouant le rôle de liant.

L'origine de la présence de soude dans l'eau peut être une entrée accidentelle d'eau brute (formation de soude par décomposition des carbonates).

Le conditionnement consiste en l'addition à l'eau de phosphate disodique ou monosodique qui réagissent avec la soude selon les réactions :

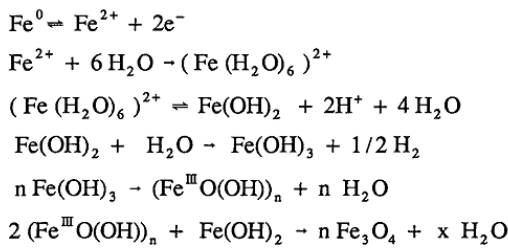


Le pH de l'eau en chaudière peut ainsi être ajusté en faisant varier l'injection de phosphate monosodique et disodique.

Les spécialistes de traitement de l'eau proposent souvent un prémélange de phosphates monosodiques, disodiques et trisodiques qui permet le traitement simultané contre l'entartrage et la corrosion caustique.

✓ **La passivation**

La passivation est une forme d'inhibition anodique de la corrosion. C'est en fait la formation d'une couche protectrice superficielle de magnétite (Fe₃O₄). La passivation dépend des conditions auxquelles est soumis le métal. En chaudière, ce phénomène est souvent observé et peut même être accru sous certaines conditions. La passivation est un phénomène recherché en chaudière. Le mécanisme de formation de la magnétite dans l'eau est le suivant :



2.3.4. Conditionnement anti-primage

Les antimousses ou antiprimage, mélanges de tensioactifs qui modifient les tensions superficielles du liquide et suppriment les mousses réduisant ainsi l'entraînement de fines gouttelettes d'eaux dans la vapeur (primage).

2.4. Filières de traitement

Suivant la pression à laquelle travaille le générateur de vapeur, on parle de chaudières à basse pression (BP), à moyenne pression (MP) ou haute pression (HP). Les limites usuelles entre domaines sont données dans le tableau 3.

Pression \ Type	BP	MP	HP
Bar (0,1 Mpa)	0,5 à 20	20 à 45 ⁽¹⁾	> 45

1. La frontière entre MP et HP varie suivant les réglementations nationales de 40 à 80 bar.

Tableau 3. Classification des chaudières

Il existe actuellement sur le marché beaucoup de produits réducteurs. Les plus connus sont les sulfites et l'hydrazine. Les sulfites, apportant de la salinité à l'eau, sont employés pour le conditionnement des **chaudières basses pressions**. L'hydrazine est généralement réservée **aux chaudières moyennes et hautes pressions**, en complément du dégazage thermique.

Pour ces chaudières très poussées (hautes pressions), on doit réduire autant que possible tous les sels dissous en particulier la silice. Ces conditions très restrictives sont fixées par les constructeurs de chaudières eux-mêmes, auxquels on doit se référer. Les condensats de retour peuvent entraîner des impuretés dans l'eau alimentaire telles que :

- sels dissous (fuites aux échangeurs condenseurs ou primage de la chaudière) ;
- Produits de corrosion provoqués par une entrée d'oxygène.

Au besoin, ils seront donc traités avant d'être renvoyés en chaudière (voir traitement des condensats, mise en œuvre des échangeurs d'ions et traitement et conditionnement des eaux industrielles).

2.4.1. Traitement des condensats avant recyclage : la corrosivité des condensats

Le gaz carbonique présent dans l'eau alimentaire accompagne la vapeur qui se forme. Lors de la condensation il se forme de l'acide carbonique H_2CO_3 .

Sans conditionnement particulier, on aboutit rapidement à la corrosion des circuits condensats bien connue des exploitants de réseaux vapeur. Cette corrosivité des condensats doit particulièrement être combattue lorsqu'un fort taux de condensats est recyclé dans le générateur de vapeur (production d'électricité par condensation).

Deux technologies différentes peuvent être employées pour maîtriser cette corrosion :

- ✓ **injection de produits alcalins volatils** : dans l'eau déminéralisée pour élever le pH = 9.

On utilise : - l'ammoniac à **faible pression**

- la cyclohexylamine ou de la morpholine pour des **pression plus élevées**.

Ces produits volatils sont entraînés par la vapeur au niveau du ballon supérieur et neutralisent le CO_2 agressif lors du refroidissement de la vapeur produite.

- ✓ **injection d'amines grasses protectrices** Ces amines se déposent en chaudière et dans les réseaux vapeur et condensats sous forme de film protecteur continu protégeant l'acier de l'agressivité du CO_2 .

Chapitre 3 **Traitement des eaux de refroidissement**

3.1. Position du problème

L'utilisation de l'eau dans les circuits de refroidissement génère des dépôts minéraux ou organiques, eux-mêmes associés à des problèmes de corrosion, de tartre ou de développement bactérien.

Le dépôt est le principal ennemi du circuit de refroidissement. Son inhibition réside dans une bonne hygiène du circuit qu'elle soit préventive ou curative.

3.2. Les circuits de refroidissement

Il existe trois types de circuits de refroidissement :

– **Les circuits ouverts**, dits à « passage direct » dans lesquels la totalité de l'eau pompée est rejetée dans le milieu naturel après utilisation comme fluide récupérateur de calories.

Ce type est celui le plus utilisé en bord de mer.

– **Les circuits complètement fermés** où l'évaporation est nulle. Les pertes sont accidentelles, l'appoint faible. C'est le principe du radiateur de voiture. Le refroidissement de l'eau du circuit s'effectue grâce à un échangeur refroidi par de l'eau ou par de l'air.

– **Les circuits semi-ouverts** : c'est le type de circuit qui concerne la majorité des installations industrielles. L'eau stockée dans un bassin est recirculée par l'intermédiaire de pompes de circulation à travers les échangeurs eau-liquide à refroidir où elle s'y réchauffe.

En arrivant au sommet d'une tour de refroidissement, elle est dispersée sous forme de fines gouttelettes dans des packings en polymère où elle rencontre un courant ascendant d'air qui en favorise l'évaporation d'une partie et assure son refroidissement à son arrivée dans le bassin. Et le cycle est renouvelé (figure 5).

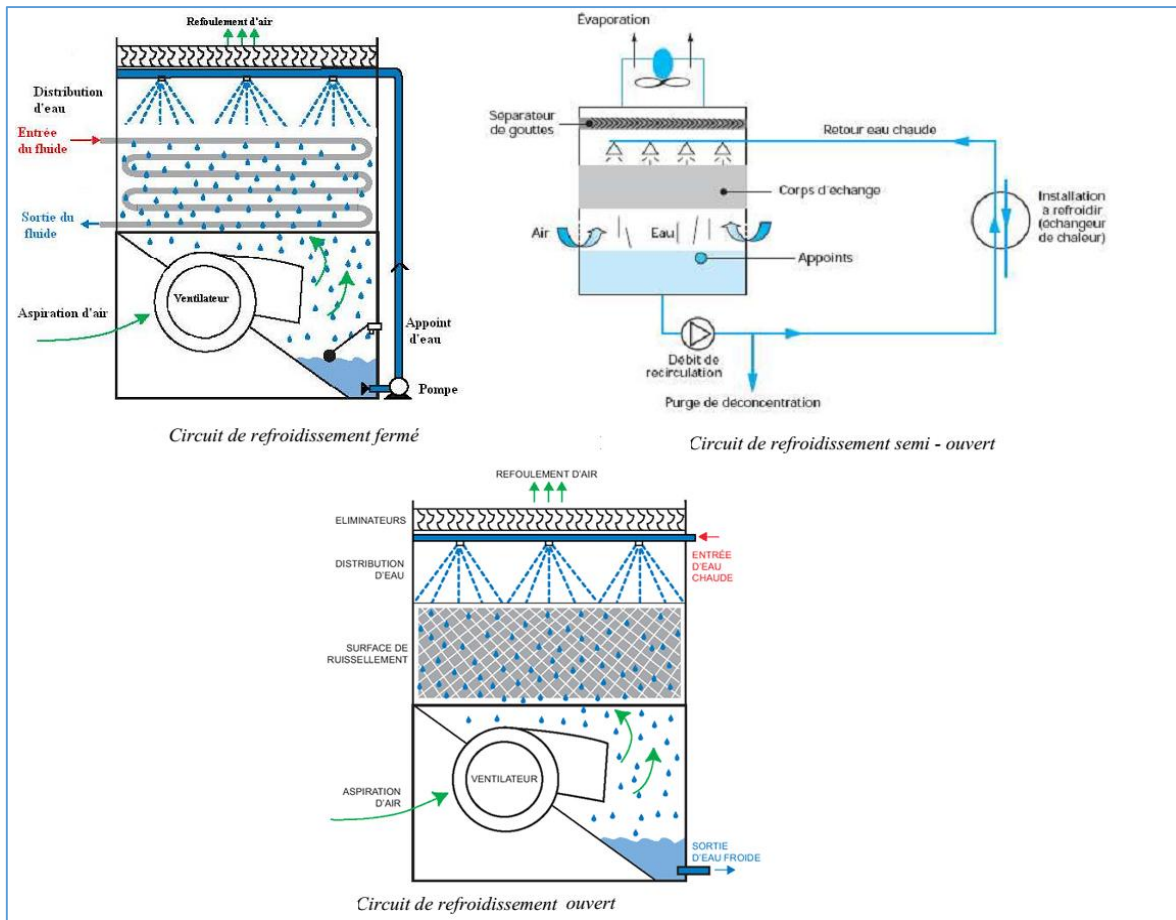


Figure 5 : Les circuits de refroidissement

3.3. Problèmes posés par les circuits de refroidissement :

3.3.1. Encrassement biologique :

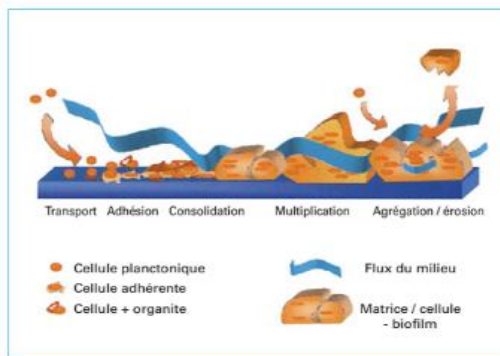
Les eaux, quelles que soient leurs origines, ou l'air qui constituent notre environnement sont riches en bactéries, virus, champignons, algues, protozoaires, ciliés, etc.

Les systèmes de refroidissement fournissent des conditions idéales pour leur croissance en raison :

- La température dans laquelle évolue l'eau d'un circuit de refroidissement (entre 20 et 40 °C) ;
- du pH ;
- des conditions d'aération.

✓ Biofilms

Un biofilm est une communauté multicellulaire plus ou moins complexe, souvent symbiotique, de micro-organismes (bactéries, champignons, algues ou protozoaires), adhérant entre eux et à une surface, eau-support solide (surface d'échange, tuyauteries, tour de refroidissement).



- 1 – formation du film primaire ;
- 2 – adhésion des bactéries au support ;
- 3 – production d'exopolysaccharides (EPS) ;

Figure 6. Étapes de formation d'un biofilm

La présence d'un biofilm :

- par sa faible conductibilité thermique diminue le coefficient d'échanges des échangeurs ;
- par son caractère adhésif contribue à l'adhérence des colloïdes de sels insolubles en suspension ;
- par son hétérogénéité et sa résistance contribue à la corrosion par aération différentielle en empêchant l'action des inhibiteurs de corrosion.

Pour ces raisons, il convient d'en inhiber le développement et d'agir dès la 1 re étape de sa formation.

3.3.2. Les dépôts minéraux

L'entartrage est un dépôt qui se forme sur les surfaces d'échanges. En fonction des ions présents dans l'eau d'appoint (calcium, magnésium, sulfate, bicarbonate), de ceux pouvant être ajoutés par les traitements (phosphate), apportés par le procédé (oxalate, fluorure, baryum) ou bien issu de la corrosion (fer).

Ces dépôts se caractérisent tous par une faible conductibilité thermique contribuant à une diminution des performances d'échanges thermiques du circuit de refroidissement.

Ces dépôts ne peuvent se former qu'à deux conditions :

- que la limite de solubilité soit dépassée.
- que la vitesse de déposition soit suffisamment rapide pour que le dépôt adhère sur une surface d'échange.

✓ Tartres

* Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium se retrouve fréquemment dans les dépôts de tartre.

L'étude de sa formation, de sa solubilité a fait l'objet de recherches par de nombreux chercheurs qui ont chacun voulu formaliser de façon mathématique la tendance d'une eau à former du tartre ; ainsi **Langelier**, **Ryznar**, **Puckorius**, **Legrand**, **Poirier et Leroy** ont chacun contribué à l'évolution de la prédiction de l'entartrage de l'eau d'un circuit de refroidissement.

Indice de Langelier I_L

L'équation de LANGELIER permet de prévoir la tendance du carbonate de calcium soit à précipiter, soit à se dissoudre dans des conditions variables. Pour déterminer la qualité de notre eau (agressive/incrustante)

on utilise la méthode de LANGELIER qui consiste à déterminer le pH de saturation (pH_s) ou d'équilibre en prenant en considération l'alcalinité, le pH, la totalité des sels dissous, la dureté calcique et la température.

De nombreux abaques et diagrammes ont été déterminés pour permettre un calcul rapide.

Selon LARSON et BUSWELL [1] en se basant sur les travaux de LANGELIER, ils ont trouvé une formule simplifiée pour calculer pH_s comme suit :

$$\text{pH}_s = 9.3 + A + B - (C + D)$$

A : Facteur de totalité des sels dissous.

B : Facteur de température

C : Facteur de dureté du calcium exprimé en °F

D : Facteur d'alcalinité totale TAC exprimé en °F

Les tableaux permettant le calcul du pH de saturation se trouvant en annexe.

Une fois le pH_s calculé, la comparaison qui s'impose entre ce dernier et le pH réel de l'eau a permis d'établir un index de saturation de LANGELIER I_L:

$$I_L = \text{pH réel} - \text{pH}_s$$

Cette différence permet d'estimer le degré de saturation d'une eau en carbonates de calcium :

I_L positif: tendance à la formation de dépôts de CaCO₃ (entartrage).

I_L négatif: tendance à la dissolution de CaCO₃ (agressivité).

Cet index ne donne qu'une indication relative et surtout qualitative, et ne permet pas de savoir si le degré de saturation est suffisant pour donner un dépôt appréciable ou former seulement un film de protection.

Indice de RYZNAR I_R

De plus, dans le cas d'eaux peu minéralisées, à faible teneur en bicarbonates de calcium, l'utilisation de l'index de LANGELIER est sujette à caution, car il y a des cas où l'index de LANGELIER est positif pour des eaux agressives.

C'est pourquoi, afin d'obtenir des indications plus précises, nous utilisons une notation différente, appelée index de stabilité ou indice de RYZNAR I_R.

$$I_R = 2 \text{ pH}_s - \text{pH réel}$$

L'index de RYZNAR permet non seulement de différencier aisément et sans erreur, une eau entartrante d'une eau agressive ou d'une eau stable, mais aussi d'évaluer l'importance de l'entartrage ou de l'agressivité comme suit:

- Si I_R compris entre 4 et 5 : entartrage important ;
- Si I_R compris entre 5 et 6 : entartrage léger ;
- Si I_R compris entre 6 et 7 : eau équilibrée ;
- Si I_R compris entre 7 et 8 : eau agressive.

Indice de Puckorius I_P

$$I_P = 2pH_s - pHe$$

Avec :

$$pHe = 1.485 \log (\text{TAC}) + 4.54$$

L'interprétation en est la même que celle de l'indice de Ryznar.

Indice de Stiff et Davis (SDI)

Lorsque la salinité d'une eau est importante, comme dans le cas des eaux saumâtres et eaux de mer ($ST > 10 \text{ g/L}$), on se sert de l'indice de Stiff et Davis :

$$SDI = pH_{\text{reel}} - P_{Ca} - P_{TAC} - K$$

avec $P_{Ca} = -\log [Ca]$,

$P_{TAC} = -\log [TAC]$,

K constante fonction de la force ionique de l'eau et de sa température.

Comment éviter la précipitation du carbonate de calcium ?

Il existe deux méthodes pour éviter la formation du tartre carbonaté :

- acidifier et atteindre un pH inférieur au pH de saturation calculé à la température de peau maximale de l'eau du circuit de refroidissement ;
- ajouter un inhibiteur d'entartrage qui ralentit le processus de germination suffisamment pour que le tartre ne se dépose pas sur les parois compte tenu du temps de demi-séjour de l'eau.

✓ *Les dépôts colmatants et leurs traitements :*

Les matières en suspension contenues dans l'eau en circulation peuvent provenir des sources suivantes :

- l'eau d'appoint ;
- l'air environnant ;
- la corrosion ;
- le développement bactérien ;
- des produits de traitement des eaux surdosés ou incompatibles entre eux.

L'élimination à la source reste le meilleur traitement des dépôts colmatants et l'attention doit être portée sur les points suivants :

- filtration de l'eau d'appoint la plus fine possible ;
- filtration en by-pass de l'eau recyclée ;
- traitement biocide de l'eau d'appoint ;
- traitement anticorrosion performant ;
- contrôle de la compatibilité des produits de traitement des eaux.

Le colmatage est le dépôt de substances normalement en suspension, par opposition à l'entartrage qui est le dépôt de substances normalement en solution.

3.3.3. Les corrosions

La corrosion peut être définie comme la destruction progressive des matériaux de construction par leur environnement.

La corrosion s'inscrit généralement dans la corrosion générale ou la corrosion localisée.

***La corrosion générale** est une perte de métal distribuée uniformément sur l'intégralité de la surface. Elle ne conduit pas habituellement à une défaillance rapide du système car il est possible de s'apercevoir du taux de perte du métal avant la rupture du métal.

* **La corrosion localisée** n'est pas si facile à prévoir. Elle se présente sous la forme de piqûres, qui peuvent pénétrer très rapidement dans le métal et former des cavités ou des trous. Une autre forme courante de corrosion localisée est la cavitation, qui se produit lorsque des poches de vapeur se forment dans un liquide.

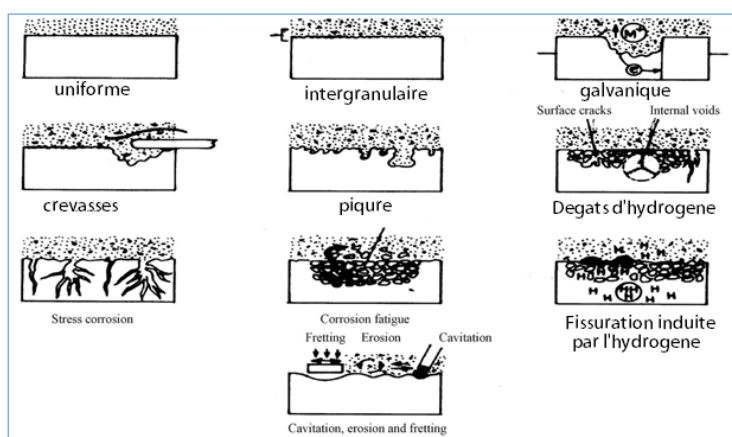


Figure 7 : types de corrosions

3.4. Traitement des eaux de refroidissement

3.4.1. Circuits ouverts et Circuits semi-fermés

Une tour aéroréfrigérante permet le refroidissement grâce au contact de l'air ambiant avec l'eau à refroidir. Il y a échange de chaleur entre les deux fluides par récupération de la chaleur latente d'évaporation de l'eau

Ces phénomènes entraînent plusieurs conséquences :

- la saturation de l'eau en oxygène dissous ;
- le dégazage du CO₂ dissous et le déplacement des équilibres calcocarboniques ;
- l'augmentation de la minéralisation de l'eau ;
- le « lavage » de l'air qui entraîne l'augmentation des matières en suspension et micro-organismes.

Ainsi, le traitement des eaux des tours aéroréfrigérantes devra tenir compte de tous ces éléments et prévoir :

- un traitement inhibiteur de corrosion, sachant que la teneur en O₂ dissous est optimale ;
- un traitement antitartre et dispersant des matières en suspension ;
- un traitement contre la prolifération des micro-organismes .

- ✓ **Pour les circuits ouverts**, des traitements antitartre et biocides sont couramment mis en œuvre. Un traitement anticorrosion peut parfois se justifier dans le cas d'une eau corrosive. Le traitement antitartre peut souvent être appliqué sous forme de chocs réalisés à intervalles réguliers, plutôt qu'en continu.

Le traitement discontinu permet d'optimiser la quantité de matières actives injectées et de diminuer le coût. Cela doit toujours faire partie du plan d'essai lorsque le coût d'un traitement en continu paraît prohibitif compte tenu du débit à traiter.

Selon le niveau de risque d'entartrage et la réglementation locale, il sera utilisé un polymère acrylique ou un polyaspartate biodégradable ou un phosphonate.

Le traitement bactéricide sera un traitement oxydant en continu en régulant l'excès d'oxydant libre grâce à une sonde de mesure du potentiel redox.

Dans le cas particulier des circuits ouverts en bord de mer, un traitement antifouling devra être mis en place sauf s'il est possible de réaliser des nettoyages mécaniques pour éliminer les formations de dépôts de mollusques. Ce traitement antifouling sera de type oxydant en choc (électro-chloration, ozonation, bromation) accompagné ou non d'un traitement filmogène à base d'amines filmantes.

- ✓ **Pour les circuits fermés**, un traitement anticorrosion sera mis en œuvre sur une eau adoucie ou osmosée. Ce traitement sera alcalin, sauf en cas de présence d'aluminium, complété par un mélange d'inhibiteurs minéraux ou bien organiques avec ou sans inhibiteur de corrosion du cuivre.
- **Pour les circuits semi-ouverts**, le choix du traitement optimal dépend du prix de l'eau d'appoint, de sa rareté, de la réglementation locale.

3.4.2. Traitement de l'appoint,

L'eau utilisée dans une tour aéroréfrigérante est en général l'eau disponible sur le site : eau de surface, eau de forage, eau de ville, etc. Si nécessaire (eau chargée en matières en suspension, eau dure, etc.), un prétraitement de l'eau disponible sera effectué par floculation, décantation, filtration, acidification, adoucissement et/ou décarbonatation, etc.

✓ **Prétraitements**

Ils sont constitués d'un ensemble d'opérations physiques et mécaniques:

* **Dégrillage**

Il permet de séparer les matières volumineuses. Son principe est extrêmement simple, puisqu'il consiste à faire passer l'eau brute à travers des grilles composés de barreaux placés verticalement ou inclinés.

* **Dessablage**

Les dessableurs ont aussi pour but d'extraire des eaux, les graviers, les sables et autres matières minérales denses.

* **Tamisage**

Le tamisage assure un dégrillage poussé par filtration des eaux brutes sur toile, ou treillis ou tôle perforée, à maille plus ou moins fines.

* **Déshuilage**

On peut considérer que le déshuilage se rapporte à l'extraction de toutes matières flottantes d'une densité inférieure à celle de l'eau

✓ **Osmose inverse**

L'osmose inverse est un procédé de séparation de l'eau et des sels dissous au moyen de membranes semi-perméables sous l'action de la pression.

✓ **Déminéralisation de l'eau décarbonatée**

Le principe de l'échange d'ions consiste à faire percoler une solution chargée de composés minéraux (sels, acides, bases) sur un support solide granuleux sur lequel on a fixé des ions particuliers que l'on désire échanger avec une partie des ions contenus dans la solution.

- Un lit de résines cationiques faibles ou résines carboxyliques
- Un lit de résines cationiques fortes ou résines sulfoniques

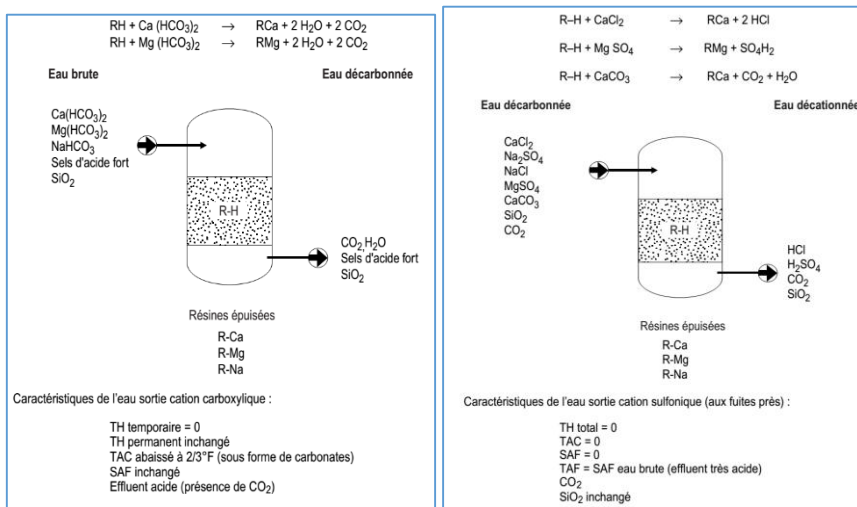


Figure 7 : Les résines carboxyliques et Les résines sulfoniques

-Les résines carboxyliques ont la propriété de n'échanger leurs ions H⁺ qu'avec des ions de sels d'acides faibles.

- Les résines sulfoniques échangent ses ions H⁺ avec l'ensemble des cations de la solution (que ces cations proviennent de sels d'acide fort ou de sels d'acide faible).

c. Élimination de CO₂

Le CO₂ dissous dans l'eau décationnée pourrait être retenu sur des résines anioniques. Il est toutefois plus économique d'en éliminer physiquement la majeure partie en effectuant un dégazage à l'air de l'eau décationnée. C'est l'objet de l'éliminateur de CO₂ parfois appelé improprement dégazeur.

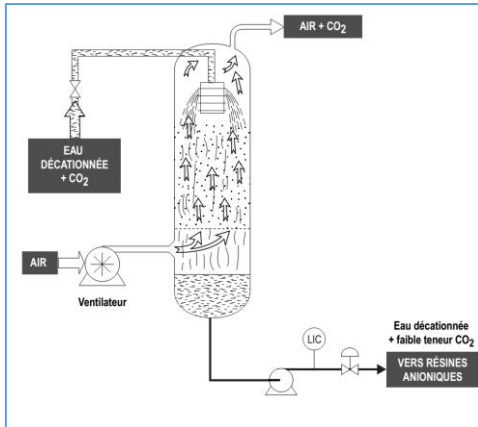


Figure 8. Dégazeur de CO₂

d - Un lit de résines anioniques faiblement basiques

e - Un lit de résines anioniques fortement basiques

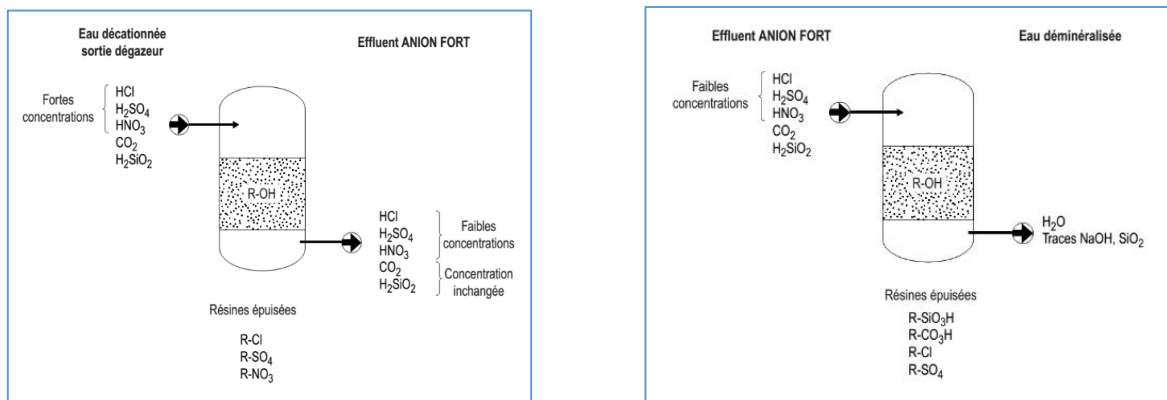


Figure 9 : Les résines anioniques faiblement basiques et Les résines anioniques fortement basiques

À la sortie de la chaîne, la minéralisation est très faible, seules subsistent des traces de SiO₂ constituées par la fuite de la résine anionique forte et des traces de soude provenant soit d'une fuite en sodium du cation sulfonique, soit d'un rinçage insuffisant après régénération des résines anioniques faibles.

Analyses types : TH = 0

TA traces

TAC = 0,04°F

SiO₂ = 0,07 mg/l

Conductivité = 4 µS/cm

Résistivité = 250 000 Ωx cm

3.4.3. Traitement des purges

L'eau refroidie est recyclée. Les pertes d'eau par évaporation doivent être compensées par un appoint d'eau neuve, noté A. Par suite, et pour éviter une augmentation trop importante de la minéralisation de l'eau

(risque d'entartrage), on réalise une purge de déconcentration P calculée pour maintenir une salinité constante déterminée à l'avance en tenant compte de la limite de précipitation des sels entartrants (carbonate et sulfate de calcium, silice principalement) .

Il faut donc effectuer **une purge continue P** dont l'importance dépendra du facteur de concentration N, défini comme le nombre de fois que l'eau d'appoint peut être concentrée.

$$N = \text{ST (eau de circuit)} / \text{ST (eau d'appoint)}$$

avec ST salinité totale.

Le facteur de concentration N sera maintenu constant si la quantité de sels qui entre avec l'eau d'appoint est égale à celle qui sort par la purge d'où la relation :

$$A \times (\text{ST appoint}) = P \times (\text{ST eau de circuit})$$

On en tire la relation : $P = A / N$

Application des connaissances du cours : traitement et conditionnement des eaux de process (cas de l'unité des gaz industriels, Linde gaz Algérie)

(Travaux dirigés)

Atelier de production de CO₂

Dans cet atelier, le circuit de refroidissement est un circuit **semi-fermé** où la même eau est utilisée de nombreuses fois pour refroidir les échangeurs et les condenseurs.

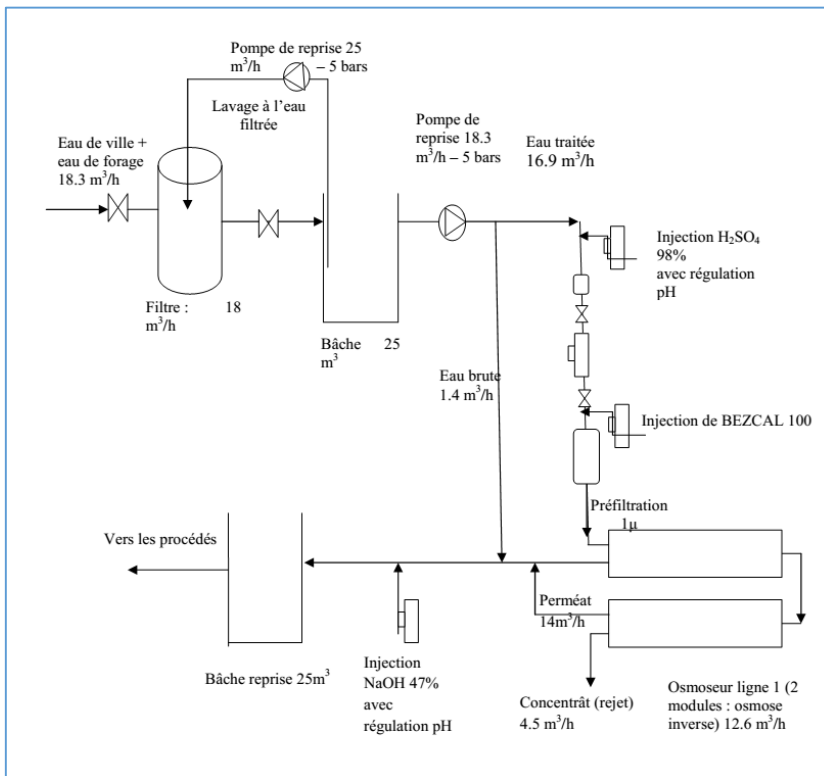
Atelier de production des Gaz de l'air

Le circuit d'eau principal de refroidissement est un circuit **fermé**, traversant une tour de réfrigération atmosphérique.

Les ressources de l'eau disponible à savoir les eaux souterraines (forage) et les eaux de distributions municipales répondent, malheureusement, rarement à l'ensemble de ces contraintes.

L'unité de gaz industriels possède une installation de prétraitement des eaux d'alimentation des procédés composée d'un osmoseur (deux lignes : 2 modules pour chaque ligne : osmose inverse) et d'adoucisseurs au niveau des ateliers CO₂, de gaz de l'air.

1.Installation de prétraitement des eaux de production, Linde Gaz Algérie, Réghaïa



2. Control quotidien des eaux de process :

✓ Injection de l'acide sulfurique 98%

L'acide sulfurique est relativement peu coûteux et utilisé pour le traitement des circuits de tours de refroidissement.

Le traitement à l'acide élimine l'alcalinité bicarbonatée de l'eau par suite de la réaction :



Le dioxyde de carbone formé est évacué dans la tour de refroidissement, tandis que le sulfate reste dans l'eau.

L'abaissement du pH par injection d'acide réduit aussi la tendance à la précipitation d'autres espèces sensibles au pH telles que le silicate de magnésium, l'hydroxyde de zinc et le phosphate de calcium.

Dans l'installation de prétraitement et de conditionnement des eaux de procédés industriels de l'usine de Réghaïa, l'eau est acidifiée à raison de 100 mg/l de H₂SO₄ pur (98 mg/l de H₂SO₄ à 98% (ρ= 1.84 kg/l)) soit une chute de TAC (titre alcalimétrique complet) de l'ordre de 10 degré français °F et nous obtiendrons un pH de l'ordre de 6.7. Cette injection sera régulée par sonde de mesure de pH

Pour un débit d'eau d'alimentation de 16.9 m³ /h et une pression de 5 bar, la dose d'injection est d'environ 0.9l/h en H₂SO₄ à 98%. La consommation journalière est de 22 litre.

✓ Injection de BEZCAL 100

Une formulation antitartre BEZCAL 100 est injectée dans l'eau ainsi acidifiée à raison de 10 mg/l (ρ=1.15 kg/l). Cette injection est régie au volume par la présence d'un compteur d'eau à tête émetteur d'impulsions. Pour un débit d'eau d'alimentation de 16.9 m³/h et une pression de 5 bar, la dose d'injection est d'environ 0.15 l/h en BEZCAL 100.

La consommation journalière est de 3.5 litres.

✓ Injection de la soude 47%

Le perméat remité (pH=6) sera alcalinisé à raison de 70 mg/l de NaOH pur ou 155 mg/l de NaOH 47 % (ρ= 1.5 kg/l), soit une montée de TAC de l'ordre de 10 °F. Nous obtiendrons un pH de l'ordre de 7.1.

Cette injection est régulée par sonde de mesure du pH.

Pour un débit de perméat remité de 14 m³/h, la dose d'injection sera d'environ 1.45 l/h en NaOH 47%.

La consommation journalière est de 35 litres.

3. Conditionnement et traitement des eaux de process :

Application 1 : eau de forage : eau d'appoint

L'analyse des paramètres physico-chimiques de l'eau de forage a donnée les résultats résumés en tableau

Tableau a. Résultats d'analyses de l'eau de forage

paramètre	Concentration
Salinité totale	1271 mg/l
pH	7.4
Dureté totale	68.7 °F
Dureté calcique	50 °F
Dureté magnétique	18.5 °F
TAC	29 °F
Chlorures	476 mg/l
Sulfates	99g/l
IL	
IR	

Questions :

- 3.1. Est ce qu'on peut utiliser l'eau de forage directement dans la tour de refroidissement ? Justifier.
- 3.2. Calculer l'indice de Langelier et l'indice de Rinzar. Et interpréter les résultats.
- 3.3. Proposer des solutions

TH : Titre hydrométrique ou dureté totale

TAC : Titre alcalimétrique complet

°F : degré français, avec $1^{\circ}\text{F}=10 \text{ mg/l de CaCO}_3$.

Solutions :

IL	1.3
IR	4.8

Les résultats montrent que l'eau de forage est très dure, et que la concentration des sels est élevée ce qui donne un IR = 4.8 et explique l'entartrage au niveau des échangeurs nécessite un pré-traitement.

Pour palier à ce problème, une filtration sur tamis, avec une injection de produits antitartre à base de polymère, s'est imposée au niveau de cette unité.

Application 2 : Atelier Gaz de l'air avec refroidissement (circuit de type fermé)

Cet atelier dispose d'une tour de refroidissement (circuit de type fermé) et d'un bassin de récupération des eaux de refroidissement, ce bassin est plein d'algues et des matières en suspension.

Le tableau ci-après regroupe les résultats obtenus lors de l'analyse d'eau de l'atelier de liquéfaction et séparation des gaz de l'air.

Tableau b. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau d'alimentation de l'atelier de gaz de l'air

Paramètre	Eau de bassin	Eau d'appoint	Eau de tour
pH	7.85	7.33	8.77
T °C	21.5	20.6	31.2
TH °F	39.2	2	3.8
TH Ca ⁺⁺ °F	28.4	0.2	2.4
TH Mg ⁺⁺	10.8	1.8	1.8
TA °F	0	0	1.3
TAC °F	24	23.5	25
Cl ⁻ mg/l	428.7	426	498.91
Turbidité NTU	0.6	0.64	0.64

- 3.1. Est ce qu'il est indispensable d'implanter une station de prétraitement ? Justifier.
- 3.2. Calculer l'indice de Langelier et l'indice de Rinzar. Et interpréter les résultats.
- 3.3. Proposer des solutions

Solutions :

✓ **L'eau de bassin**

Le bassin de l'atelier est un bassin de récupération des eaux des purges de la tour de refroidissement.

Nous avons remarqué que ce bassin est plein d'algues et des matières en suspension qui peuvent, par conséquent, influencer sur l'efficacité de l'adoucisseur en provoquant le colmatage et la pollution des résines. Nous proposons d'ajouter un filtre pour retenir les matières organiques (MO) et les matières en suspension (MES).

✓ **L'eau d'appoint (eau adoucie)**

Après le passage de l'eau dans l'adoucisseur, le TH diminue de 68 °F (eau brute) à 2°F cette diminution implique le bon fonctionnement de résine d'échangeur cationique.

Les autres paramètres (TAC, pH, TA, Cl⁻) restent constantes.

✓ **L'eau de la tour**

Les résultats de l'analyse de l'eau de la tour de refroidissement montrent que :

- la température augmente, ceci s'explique par les échanges thermiques avec les circuits de refroidissement traversés par l'eau étudiée ;
- Le pH augmente à cause du gaz carbonique libéré par l'augmentation de la température.
- La valeur de TA est plus grande car le pH est supérieur à 8.3.
- La dureté dans l'eau de la tour a augmenté, cette augmentation résulte par l'évaporation de l'eau pure qui est due à l'élévation de la température et par la suite l'augmentation de la concentration des sels.

L'unité utilise au niveau du système de refroidissement (circuit et bassin) des produits chimiques antitartres

qui servent à retarder ou empêcher des précipitations:

Un complexe formulé pour permettre de traiter les phénomènes de l'entartrage et d'encrassement en circuit de refroidissement au niveau de l'eau d'appoint BEZCAL 100. Il a une formulation liquide à base d'organophosphorés de polyacrylates et de surfactants non moussants. Il permet de disperser les anciens dépôts minéraux existants dans l'installation, a une action dispersante sur les matières solide formées par précipitation, par coagulation ou en suspension sous forme colloïdale.

Il est indispensable d'effectuer des contrôles et des essais pour s'assurer de la bonne application et de l'efficacité du conditionnement et aussi il faut élaborer un programme de traitement détaillé contre la corrosion et la formation des dépôts de toute nature.

Il est possible de déterminer indirectement si une eau est incrustante ou corrosive grâce à différents indices, indice de LANGELIER et indice de RYZNAR.

Tableau c : Calcul de l'index de LANGELIER et de RYZNAR pour L'Atelier gaz de l'air

paramètre	Eau de Bassin	Eau d'appoint	Eau de tour
A	0.2	0.2	0.2
B	1.9	2	1.8
C	2.4	0.9	1.2
D	2.6	2.6	2.6
pH	7.85	7.33	8.77
pHs	6.4	8	7.5
IL	1.45	- 0.67	1.27
IR	4.95	8.67	6.23

D'après les résultats, on remarque que l'eau du bassin et l'eau de la tour ont un indice de Langelier positif, ce qui signifie que le pH de l'eau mesuré est supérieur au pHs de saturation, donc l'eau a tendance à laisser beaucoup de tartre, CO_3^{2-} , elle est incrustante (eau basique).

Par contre l'eau d'appoint a un indice de LANGELIER IL négatif, avec une quantité importante de CO_2 dissous dans l'eau, cette eau peut agresser les matériaux.

Et d'après RYZNAR nous remarquons que :

- IR < 6 pour l'eau de bassin, l'entartrage augmente et la tendance à la corrosion diminue.
- IR dépasse la valeur 8 pour l'eau d'appoint, alors les risque de corrosion augmente (eau moyennement agressive).
- IR est dans l'intervalle 5.8 - 6.9, pour l'eau circulée dans la tour est stable, avec une tendance a précipitation du carbonate de calcium vu à la valeur de l'indice IL (positive)

D'après ces résultats il est indispensable de procéder au nettoyage des tours de refroidissement afin de mieux refroidir le fluide.

Nous avons remarqué un entartrage très prononcé il ya lieu de commencer par une action manuelle mécanique pour enlever le tartre et procéder par la suite par un nettoyage chimique.

Application 03 : Atelier CO2

L'eau alimentant la tour de refroidissement est tout d'abord filtrée puis osmosée.

Les analyses effectuées aux différentes étapes ont donné les résultats résumés dans le tableau suivant :

Tableau d : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau d'alimentation de l'atelier CO2

Paramètre	Eau filtrée	Eau osmosée	Tour de refroidissement
pH	7.8	6.7	8.83
T °C	21.1	21.6	30.3
TH °F	48	0.4	4
TH Ca ⁺⁺ °F	31.5	0	3
TH Mg ⁺⁺	16.5	0.4	1
TA °F	0	0	2.5
TAC °F	29.5	2	11
Cl- mg/l	419	101.5	156.5
Turbidité NTU	0.60	0.63	1.43

3.1. Comparer les caractéristiques entre les trois points de contrôle : filtre, osmoseur et eau à l'intérieur de la tour ? Justifier.

3.2. Calculer l'indice de Langelier et l'indice de Ryznar. Et interpréter les résultats.

3.3. Proposer des solutions

Réponses :

✓ **L'eau filtrée (filtre à sable)**

Après le passage de l'eau brute dans le filtre, les matières en suspension sont diminuées.

Elle passe ensuite dans l'osmoseur pour réduire sa dureté.

✓ **L'eau osmosée**

La dureté (TH) diminue de 48°F à 0.4°F, car les membranes de l'osmoseur ont retenu les ions Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺, ainsi que les ions Cl⁻ dont la teneur a fortement diminué

✓ **L'eau de la tour de refroidissement**

- Les eaux de la tour de refroidissement ont une température élevée ce qui provoque une évaporation de CO₂ entraînant l'augmentation du pH à une valeur supérieure à 8.3 et par conséquent à l'augmentation de TA.

- La valeur élevée du pH peut, aussi être expliquée par l'addition de NaOH dans l'eau osmosée (pour corriger le pH après le traitement par l'acide sulfurique dans l'osmoseur).

- L'augmentation de la dureté, de la salinité et des chlorures est due à l'évaporation de l'eau.

- L'unité possède une installation de prétraitement et de conditionnement des eaux des procédés, et utilise au niveau du système de refroidissement des produits chimiques (différents antitartres) qui servent à retarder le phénomène d'entartrage.

Comme nous l'avons vu précédemment l'agressivité et le pouvoir incrustant d'une eau sont évalués par les

indices de LANGELIER et RYZNAR. Les résultats pour cet atelier sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau e. Calcul de l'index de LANGELIER et de RIZNAR pour l'Atelier CO₂

paramètre	Eau filtrée	Eau osmosée	Eau de refroidissement
A	0.2	0.1	0.1
B	2	1.9	1.8
C	2.5	0.6	1.2
D	2.7	1.3	2
pH	7.8	6.7	8.83
pHs	6.3	9.4	8
IL	1.5	- 2.7	0.83
IR	4.8	12.1	7.17

D'après les résultats nous remarquons que :

L'eau filtrée, ne subissant aucun prétraitement, a un indice de RYZNAR entre 4 et 5 et peut donc provoquer un important entartrage .

L'indice de saturation négatif indique que l'eau a tendance à dissoudre le tartre dans l'osmoseur et devient très agressive, c'est pourquoi elle est mélangée avec l'eau brute avant d'être utilisée dans le procédé.

Il est indispensable d'élaborer un programme de lutte contre l'entartrage, l'encrassement et la corrosion par un mélange eau osmosée-eau filtrée adéquat.

References

- [1] MARC DENIS; JEAN-PIERRE DOUCET; BETZ LABORATORIES, INC, Le conditionnement des eaux industrielles selon Betz, Betz, Kanata (Ontario), 1993.
- [2] DEGRÉMONT, Mémento technique de l'eau, Edition Technique et Documentation, Paris 1989
- [3] JEAN LÉDION, PHILIPPE BLÉRIOT, Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau, Techniques de l'Ingénieur, COR1000 V2, 2013.
- [4] FORMATION INDUSTRIE - IFP TRAINING, Qualité et traitement des eaux de chaudière, EN CHA - 00954_A_F - Rév. 0, 2005
- [5] DOMINIQUE HANTZ, Les différents procédés de refroidissement d'eau dans les installations industrielles et tertiaires : guide technique, Centre technique des industries aéronautiques et thermiques, France, 2005
- [6] DANIEL BILLON-LANFRAY, Traitement des eaux de refroidissement, Techniques de l'Ingénieur, W9003 V1, 2014

Annexes

Tableau des facteurs de calcul de pHs

$$\text{pHs} = 9,3 + \text{A} + \text{B} - (\text{C} + \text{D})$$

A : Facteur de T.D.S (totalité des sels dissous)

B : Facteur de température

C : facteur de dureté du calcium exprimé en °F.

D : Facteur d'alcalinité totale TAC exprimé en °F.

Ainsi, directement à partir d'une analyse de l'eau, les tables suivantes permettent le calcul du pH de saturation :

VALEUR DE B facteur de température		VALEUR DE C facteur de dureté du calcium		VALEUR DE D facteur de l'alcalinité totale	
°C	B	TH en °f	C	TAC en °f	D
0 à 1	2,6	1 à 1,1	0,6	1 à 1,1	1,0
2 à 5,5	2,5	1,2 à 1,3	0,7	1,2 à 1,3	1,1
6,5 à 9	2,4	1,4 à 1,7	0,8	1,4 à 1,7	1,2
10 à 13,5	2,3	1,8 à 2,2	0,9	1,8 à 2,2	1,3
14,5 à 16,5	2,2	2,3 à 2,7	1	2,3 à 2,7	1,4
17,5 à 21	2,1	2,8 à 3,4	1,1	2,8 à 3,5	1,5
22 à 26,5	2	3,5 à 4,3	1,2	3,5 à 4,4	1,6
27,5 à 31	1,9	4,4 à 5,5	1,3	4,5 à 5,5	1,7
32 à 36,5	1,8	5,6 à 6,9	1,4	5,6 à 6,9	1,8
37,5 à 43,5	1,7	7,0 à 8,7	1,5	7 à 8,8	1,9
44,5 à 50	1,6	8,8 à 11	1,6	8,9 à 11	2
51 à 56	1,5	11,1 à 13,8	1,7	11,1 à 13,9	2,1
56,5 à 63,5	1,4	13,9 à 17,4	1,8	14 à 17,6	2,2
64,5 à 71	1,3	17,5 à 22	1,9	17,7 à 22,2	2,3
72 à 81	1,2	23 à 27	2	23 à 27	2,4
82 à 89	1,1	28 à 34	2,1	28 à 35	2,5
90 à 96	1	35 à 43	2,2	36 à 44	2,6
96 à 100	0,9	44 à 55	2,3	45 à 55	2,7
		56 à 69	2,4	56 à 69	2,8
		70 à 87	2,5	70 à 88	2,9
		88 à 100	2,6	89 à 100	3

Source:

- **BETZ**, Conditionnement des eaux industrielles selon BETZ, BETZ Inc, Canada, 1993.