

L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud tunisien. Étude sur site

Inhibition of scale formation by southern Tunisia geothermal waters

R. Rosset, S. Douville, M. Ben Amor and K. Walha

Volume 12, Number 4, 1999

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705376ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705376ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

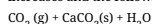
Cite this article

Rosset, R., Douville, S., Ben Amor, M. & Walha, K. (1999). L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud tunisien. Étude sur site. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 12(4), 753–764. <https://doi.org/10.7202/705376ar>

Article abstract

Deep fossil waters are used in Southern Tunisia (Gabès, Kébili, Tozeur) for the Gabès reverse osmosis plant, which delivers a flow rate of 15 000 m³/day for irrigation and for heating greenhouses used for the production of early fruits and vegetables. Drilling depths vary between 800 and 2 700 meters. Water emerges under a pressure of ca. 20 bars and has a temperature between 50 and 73 °C. Mean flow rate is 7 800 m³/day.

Intake water at the Gabès plant has a salinity of 3.3 g.l⁻¹; after reverse osmosis the salinity is less than 0.1 g.l⁻¹. Water used for irrigation has to be cooled. Geothermal waters are characterized by high concentrations of calcium, magnesium, sulphate and chloride. Bicarbonate anions are present at limited concentrations (approx. 2.10⁻³ mol.l⁻¹) that are, however, sufficient for the formation of large quantities of scale - 40 to 50 tons per year for each drilling. At the outlet of the drill hole, pressure decreases strongly, liberating carbon dioxide to the atmosphere. Water pH increases and the following equilibrium is displaced to the right, with scale precipitation: Ca²⁺ + 2HCO₃

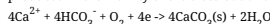


Scale precipitation has two consequences:

- the plugging of distribution pipes: a 85% reduction of the pipe has been observed, after four years, for an initial diameter of 15 cm,
- water cooling installations such as cooling towers or pool systems are blocked by large quantities of scale, which have to be removed regularly.

Scales have been analysed through inductively coupled plasma spectroscopy and thermogravimetry: calcium carbonate may represent, depending on the origin of the drilling water, 60 to 95% by weight of the solid. Iron oxides, silica, calcium phosphate and aluminum are present. Scanning electron microscopy and X-ray diffraction show that calcium carbonate precipitates in the form of aragonite. This is due to two reasons: the temperature at the drilling outlet is greater than 60 °C and the high magnesium concentration favours aragonite formation. Scale inhibition is possible through the use of certain chemicals such as phosphates, organic phosphonates and polycarboxylates.

Chronoelectrogravimetry was used as the experimental method to determine the inhibitor concentration able to suppress scale precipitation. Dissolved oxygen is electrochemically reduced on a gold electrode; hydroxide anions are produced in the vicinity of the electrode and calcium carbonate precipitates according to:



The gold electrode is deposited on the quartz disk of a recording microbalance. The electrode is polarized at -1 V/SCE with a three-electrode potentiostatic device and the weight of CaCO₃ deposited is recorded versus time.

Four inhibitors have been studied:

- PERMATREAT 191, which is the sodium salt of aminotris(methylenephosphonic) acid N(CH₂COONa)₃;
- a proprietary organic phosphonate with high resistance to chlorine oxidation (DEQUEST 6004);
- phosphonobutanetricarboxylic acid (DEQUEST 7000, BAYHIBIT-AM);
- a copolymer of acrylic acid and acrylamidopropanesulfonic acid (FERROPHOS 5248).

Breakthrough effects are obtained in the case of EL HAMMA water for the following concentrations: PERMATREAT 191: 1.1 mg.l⁻¹; DEQUEST 6004: 1.5 mg.l⁻¹; DEQUEST 7000: 1.3 mg.l⁻¹; FERROPHOS 5248: 1.4 mg.l⁻¹. These concentrations are low and, as a consequence, these inhibitors can be used for antiscalant action even with high water flow rates.

A field experiment was carried out on the EL MANSOURA drilling where water is cooled in three pools (input water: 5 184 m³/day, temperature: 60 °C). For economical reasons the chosen inhibitor was sodium triphosphate Na₃P₃O₁₀, which is produced industrially in Southern Tunisia. By chronoelectrogravimetry it has been shown that, with EL MANSOURA water, a breakthrough effect is obtained with a sodium triphosphate concentration of 0.75 mg.l⁻¹.

A dosing pump was used to inject sodium triphosphate in such a way that the inhibitor concentration would be 1 mg.l⁻¹ in one of three pools, the two others not being treated. After four months a scale deposit of 23 cm was obtained in the untreated pools and the pipe diameter was reduced by 39%. In the treated pool scale deposit was not observed and the pipe diameter remained unchanged. In the untreated basins, examination of scale with electron scanning microscopy revealed that it was aragonite; in the treated basin, the precipitate was amorphous and an X-ray diffraction pattern with no characteristic bands was obtained.

Some algal development was observed in the pool due to phosphate addition but this development was not a nuisance after the four month period. However, it could be suppressed by the use of an organic phosphonate or polycarboxylate as scale inhibitor.

L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du Sud-Tunisien

Étude sur site

Inhibition of scale formation by Southern Tunisia geothermal waters
Field experiments

R. ROSSET¹*, S. DOUVILLE¹, M. BEN AMOR² et K. WALHA²

Reçu le 6 mars 1998, accepté le 13 juillet 1999**

SUMMARY

Drilling fossil waters are used in Southern Tunisia (Gabès, Kébili, Tozeur) for the Gabès reverse osmosis plant which delivers a flow rate of 15 000 m³/day for irrigation and for greenhouses heating where are produced early fruits and vegetables. Drillings depth varies between 800 and 2 700 meters. Water merges under a pressure of *c. a.* 20 bars and has a temperature between 50 and 73°C. Mean flow rate is 7 800 m³/day and by drilling.

Intake water at the Gabès plant has a salinity of 3.3 g·l⁻¹; osmosed water is produced with a salinity less than 0.1 g·l⁻¹. Water used for irrigation has to be cooled. Geothermal waters are characterized by high concentrations of calcium, magnesium, sulphate and chloride. Hydrogenocarbonate anions are at a limited concentration ($\approx 2.10^{-3}$ mol·l⁻¹) which is, however, sufficient for the formation of large quantities of scale: 40 to 50 tons per year for each drilling. At the drilling output, pressure decreases strongly with the consequence of carbon dioxide evolving in the atmosphere. Water pH increases and the following equilibria is displaced to the right with scale precipitation:



Scale precipitation has two consequences:

- the plugging of distribution pipes: a 85% reduction of the pipe has been observed, after four years, for an initial diameter of 15 cm;
- water cooling installations such as cooling towers or pool systems are blocked by large quantities of scale which have to be taken out regularly.

1. Laboratoire de chimie analytique des processus industriels, École supérieure de physique et chimie industrielles de la ville de Paris, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France.
2. Laboratoire de génie des procédés, Institut national de recherche scientifique et technique, BP 95, 2050 Hammam-Lif, Tunisie.

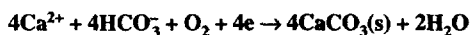
* Correspondance. E-mail : robert.rosset@espci.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 novembre 2000.

Scales have been analysed through induced coupled plasma spectroscopy and thermogravimetry: calcium carbonate may represent, according the origin of the drilling water 60 to 95% by weight of the solid. Iron oxides, silica, calcium phosphate, aluminum are present. Scanning electron microscopy and X ray diffraction show that calcium carbonate precipitates in the form of aragonite. This is due to two reasons: the temperature at the drilling output is superior to 60°C and the high magnesium concentration gives aragonite formation.

Scale inhibition is possible through the use of certain chemicals such as phosphates, organic phosphonates and polycarboxylates.

Experimental method used to determine the inhibitor concentration able to suppress scale precipitation is chronoelectrogravimetry, dissolved oxygen is electrochemically reduced on a gold electrode; hydroxide anions are produced in the electrode vicinity and calcium carbonate precipitates according to:



Gold electrode is deposited on the quartz disk of a recording microbalance. Electrode is polarized at -1 V/SCE with a three electrode potentiostatic device and the CaCO_3 weight is recorded *versus* time.

Four inhibitors have been studied:

- PERMATREAT 191 which is the sodium salt of aminotris(methylenephosphonic) acid $\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_3$;
- a proprietary organic phosphonate with high resistance to chlorine oxidation (DEQUEST 6004) ;
- phosphonobutanetricarboxylic acid (DEQUEST 7000, BAYHIBIT-AM) ;
- a copolymer of acrylic acid and acrylamidopropanesulfonic acid (FERROPHOS 5248).

Breakthrough effects are obtained in the case of El Hamma water for the following concentrations: PERMATREAT 191: $1.1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; DEQUEST 6004: $1.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; DEQUEST 7000: $1.3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; FERROPHOS 5248: $1.4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

These concentrations are small and, as a consequence, these inhibitors can be used for antiscaling action even with high flow rates waters.

A field experiment has been done on the El Mansoura drilling where water is cooled in three pools (input water: $5\,184 \text{ m}^3/\text{day}$, temperature: 60°C).

For economical reasons the chosen inhibitor has been sodium triphosphate $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ which is produced industrially in Southern Tunisia. By chronoelectrogravimetry it has been shown that, with El Mansoura water, a breakthrough effect is obtained with a sodium triphosphate concentration of $0.75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

A dosing pump has been used to inject sodium triphosphate in such a way inhibitor concentration would be $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ in one of three pools, the two others being not treated. After four months a scale deposit of 23 cm is obtained in the untreated pools and the pipe diameter is reduced of 39%. In the treated pool scale deposit is not observed and pipe diameter remains unchanged.

In the untreated basins, examination of scale with electronic scanning microscopy reveals it is aragonite; in the treated basin, precipitate is not crystallized, an X-ray diffraction pattern with no characteristics bands is obtained.

Some algal development is observed in the pool due to phosphate addition. It was not at all a nuisance after the four months period. However, it can be suppressed by the use of an organic phosphonate or polycarboxylate as scale inhibitor.

Key-words: *geothermal waters, scaling, chronoelectrogravimetry, inhibitors, phosphonates, polycarboxylates, triphosphate.*

RÉSUMÉ

Une nappe d'eaux fossiles à grande profondeur (800 à 2 700 mètres) a été mise en exploitation dans le Sud-Tunisien pour alimenter une usine d'osmose inverse située à Gabès ayant une production de 15 000 m³/jour, afin de lutter contre la désertification par irrigation et d'assurer le chauffage de serres pour la production de primeurs. La grande dureté (TH de l'ordre de 100 à 140 °F) de ces eaux géothermales a pour conséquence le colmatage rapide des conduites de distribution : 40 à 50 tonnes de tartre par forage, constitué essentiellement de carbonate de calcium, précipitent chaque année. Ce tartre est constitué d'aragonite comme le montrent la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X. Une technique électrochimique, la chronoélectrogravimétrie, permet d'étudier l'inhibition de l'entartrage par des composés de la famille des phosphates inorganiques, des phosphonates organiques et des polycarboxylates. La concentration efficace de chacun de ces inhibiteurs agissant par effet de seuil a été déterminée : elle est de l'ordre de 1,1 à 1,5 mg·l⁻¹ pour l'eau du forage de El Hamma. Un essai sur le site de El Mansoura a été effectué en privilégiant un inhibiteur produit industriellement dans le Sud-Tunisien, le triphosphate de sodium. À la concentration de 1 mg·l⁻¹ il évite l'entartrage du système de refroidissement de type cascade-piscines et des conduites de distribution.

Mots-clés : *eaux géothermales, entartrage, chronoélectrogravimétrie, inhibiteurs, phosphonates, polycarboxylates, triphosphate.*

1 - INTRODUCTION

Le gouvernement tunisien a mis en exploitation une nappe d'eaux fossiles à grande profondeur afin de développer l'économie et lutter contre la désertification du Sud-Tunisien (Gabès, Kébili, Tozeur). Une trentaine de forages dont la profondeur varie entre 800 et 2 700 mètres sont actuellement en exploitation. La plupart des forages sont artésiens et l'eau émerge sous une pression d'une vingtaine de bars ; la température, à la sortie des forages, varie entre 50 et 73 °C. Le débit d'exploitation est généralement compris entre 80 et 100 l·s⁻¹, soit, en moyenne, 7 800 m³/jour par forage.

Ces eaux fossiles sont utilisées principalement pour l'irrigation, pour le chauffage des serres (34 hectares à Gabès, pour la production de primeurs) et pour l'alimentation de l'usine d'osmose inverse de Gabès. Cette dernière a un débit de 15 000 m³/jour d'eau osmosée dont la salinité est inférieure à 0,1 g·l⁻¹ alors que l'eau d'alimentation a une salinité de 3,3 g·l⁻¹. Les eaux destinées à l'irrigation doivent être refroidies et notre étude porte sur l'inhibition de l'entartrage dans les refroidisseurs de type cascades-piscines utilisés et les conduites de distribution.

Les eaux de forage considérées sont d'une extrême salinité (2 à 4,3 g·l⁻¹) ; elles sont très chargées en anions sulfate et chlorure et leurs teneurs en calcium et en magnésium sont très élevées. On trouvera de nombreuses informations sur les forages et la composition des eaux géothermales dans ROSSET *et al.* (1996) et WALHA *et al.* (1998).

La baisse de pression à la sortie des forages a pour conséquence le dégagement de dioxyde de carbone dans l'atmosphère. Le pH de l'eau augmente et du carbonate de calcium précipite, l'équilibre :



étant déplacé vers la droite.

On a évalué à 40 à 50 tonnes la masse de tartre formée annuellement par forage. Avec une eau à 100 °F en calcium ($1\text{ °F} = 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} = 4\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ d'ions calcium) cela correspond, pour un débit moyen de 7 800 m³/jour, à la précipitation de $\approx 1,76\%$ du calcium présent. Ce pourcentage, assez faible, est dû à ce que ces eaux, quoique riches en calcium, ont des concentrations réduites en anion hydrogénocarbonate HCO_3^- , les anions majoritaires étant les chlorures et les sulfates. Or, on sait que la précipitation du carbonate de calcium est favorisée par des concentrations voisines des ions Ca^{2+} et carbonate (sous toutes leurs formes).

La précipitation du carbonate de calcium a deux conséquences :

- le bouchage des conduites qui transportent les eaux fossiles. Le taux de bouchage peut atteindre 85 % après quatre ans de fonctionnement pour une conduite de diamètre intérieur initial de 150 mm ;
- des dommages aux installations de refroidissement des eaux destinées à l'irrigation. Deux systèmes sont utilisés. Le premier consiste en des tours de grande hauteur (13 m) dans lesquelles l'eau s'écoule sur des systèmes de planches pour accroître la surface de contact entre l'eau et l'atmosphère ; la masse de tartre formée est telle que les planches cèdent sous le poids du tartre et doivent être régulièrement remplacées. Le deuxième système est de type cascade : l'eau s'écoule en cascade dans une piscine ; celle-ci doit être régulièrement vidée du tartre déposé ce qui est long et coûteux en main d'œuvre.

Or, on sait que l'on peut empêcher la précipitation du carbonate de calcium au moyen d'inhibiteurs d'entartrage qui agissent par effet de seuil ; de très faibles quantités d'inhibiteur (quelques $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) sont ajoutés à l'eau ; ils sont adsorbés sur les germes de carbonate de calcium formés lors de la nucléation et modifient la morphologie des cristaux qui n'incrustent plus les surfaces solides : ROSSET (1992), KHALIL *et al.* (1992 et 1993), ZIDOUNE *et al.* (1992), ROSSET *et al.* (1996), POINDESSOUS (1998), ELFIL (1999).

Dans une précédente publication, ROSSET *et al.* (1996) ont montré, par chronoélectrogravimétrie, qu'un phosphate trisodique d'origine tunisienne était efficace, dans le cas de l'eau du forage d'El Hamma, à la concentration de $0,5\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, et un monohydrogénophosphate de sodium à la concentration de $1,3\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Nous avons étudié par chronoélectrogravimétrie l'action, sur l'eau du forage d'El Hamma, d'autres inhibiteurs d'entartrage à savoir trois phosphonates organiques commerciaux et un polycarboxylate.

Par ailleurs, nous avons effectué un essai en vraie grandeur sur le site de El Mansoura (refroidisseur à cascades et piscines) avec un triphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, produit en Tunisie à l'échelle industrielle.

2 – CARACTÉRISTIQUES PHYSICOCHIMIQUES DES EAUX DE FORAGE DE EL HAMMA ET DE EL MANSOURA

Elles sont données *tableau 1*. Pour le site de El Hamma nous avons analysé les eaux de quatre forages.

Tableau 1 Caractéristiques physicochimiques des eaux des forages de El Hamma et de El Mansoura. Pour le site de El Hamma, en sortie de forages, nous avons eu accès aux eaux de quatre installations. Le pH des eaux a été mesuré à la température ambiante (25 °C).

Table 1 *Physicochemical characteristics of waters obtained from the El Hamma and El Mansoura drillings. For the El Hamma area four waters from different drillings were obtained. Water pH has been measured at room temperature (25°C)*

Paramètres	Forages de El Hamma		Forage de El Mansoura	
	Eau chaude à la sortie des forages	Eau après refroidissement	Eau chaude à la sortie des forages	Eau après refroidissement
Température (°C)	61 à 69	40	62	48
pH	6,62 à 6,78	8,26	7,05	8,25
Calcium Ca ²⁺ (mg.l ⁻¹)	360 à 368	360	256	254
Magnésium Mg ²⁺ (mg.l ⁻¹)	53 à 108	72	73	71
Sodium Na ⁺ (mg.l ⁻¹)	350 à 505	400	332	336
Potassium K ⁺ (mg.l ⁻¹)	44 à 49	47	42	43
Fer (III) (mg.l ⁻¹)	–	–	4,7	0,5
Hydrogénocarbonate HCO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)	132 à 141	134	146	142
Dioxyde de carbone libre CO ₂ (mg.l ⁻¹)	133 à 134	22	21	0,9
Sulfates SO ₄ ²⁻ (mg.l ⁻¹)	900 à 1 044	1 010	700	700
Chlorures Cl ⁻ (mg.l ⁻¹)	674 à 923	692	667	674
Nitrates NO ₃ ⁻ (mg.l ⁻¹)	–	–	1,6	1,5
Phosphates, comptés en PO ₄ ³⁻ (mg.l ⁻¹)	–	–	0,47	0,45
Silice, comptée en SiO ₂ (mg.l ⁻¹)	26 à 33	34	35	33
TH (°F)	112 à 136	119	94	93
TAC (°F)	11 à 11,5	11	12	11,5

On observe une certaine variabilité d'un forage à l'autre pour le site de El Hamma. Les eaux de El Hamma sont plus dures et plus riches en sulfates que celles de El Mansoura. Les eaux de El Mansoura sont chargées en fer (III) mais celui-ci précipite à la sortie du forage en hydroxyde ferrique en raison de l'augmentation du pH due à la baisse de pression qui entraîne un fort dégagement de dioxyde de carbone.

On constate qu'il s'agit d'eaux riches en calcium et en magnésium mais relativement pauvres en anions hydrogénocarbonates. Ceux-ci sont cependant

en concentrations suffisantes pour entraîner la précipitation de tartre de carbonate de calcium.

3 - ANALYSE DES TARTRES

Un des principaux problèmes liés à l'exploitation des eaux géothermales du Sud-Tunisien est la précipitation de tartre dans les refroidisseurs et les conduites de distribution. En quelques années le diamètre des conduites est réduit d'une manière importante. Le taux de bouchage atteint, après quatre années, selon le diamètre des canalisations (150 à 300 mm) des valeurs comprises entre 87 et 43 %.

Deux dépôts ont été analysés par spectrométrie d'émission dans un plasma (la teneur en dioxyde de carbone étant mesurée par thermogravimétrie) : l'un recueilli dans une conduite de distribution à El Hamma, l'autre dans un refroidisseur de type cascade-piscine à El Mansoura. La composition des dépôts est donnée *tableau 2*.

Tableau 2 Composition chimique de dépôts de tartre recueillis sur une conduite d'eau géothermale du site de El Hamma et dans un refroidisseur de type cascade-piscine du site de El Mansoura.

Table 2 *Chemical composition of scale deposits gathered from a El Hamma distribution pipe and from a El Mansoura cooling device (pool type).*

Élément	Teneur dans le dépôt (%)	
	El Hamma	El Mansoura
Calcium	38,2	24,0
CO ₂	43,1	25,8
Magnésium	0,042	–
Sodium	0,0025	–
Potassium	0,038	–
Fer	1,16	18,8
Aluminium	0,007	0,2
Sulfate	1,17	0,07
Phosphate	–	0,08
Silice	0,2	1,6

Si le tartre était constitué de carbonate de calcium pur les teneurs théoriques en calcium et dioxyde de carbone seraient, respectivement, de 40,06 et 44,01 % ; ceci montre que le carbonate de calcium représente environ 95 % du dépôt recueilli dans la conduite de distribution du site de El Hamma ; le reste est constitué de silice, de sulfate de calcium et d'oxydes de fer. Le magnésium, bien qu'abondant dans les eaux géothermales, ne contribue que très peu au dépôt de tartre. Ceci est dû au fait que, dans le cas du magnésium, l'hydroxyde

$Mg(OH)_2$ est plus insoluble que le carbonate $MgCO_3$ mais qu'il ne précipite qu'à des pH élevés, lesquels ne sont pas atteints pour ces eaux.

Dans le cas du site de El Mansoura, le carbonate de calcium représente environ 60 % du dépôt. Le reste est constitué principalement d'oxydes de fer qui précipitent en raison de l'augmentation du pH de l'eau à la sortie du forage par dégagement de CO_2 et parce que les eaux de forage de El Mansoura sont riches en fer. On trouve également de la silice, du sulfate de calcium et un peu d'alumine.

L'examen par microscopie électronique à balayage des dépôts (El Hamma et El Mansoura) montre que le carbonate de calcium précipite sous forme d'aragonite (cristaux prismatiques enchevêtrés). Ceci est confirmé par diffraction des rayons X : on observe une très bonne concordance entre les raies des dépôts et celles de l'aragonite. La cristallisation du tartre sous forme aragonite est due, en partie, à la température élevée de l'eau (l'aragonite précipite préférentiellement lorsque la température est supérieure à 60 °C ce qui est le cas des forages considérés) et à la présence de concentrations importantes en magnésium, cet élément inhibant la cristallisation de la calcite et favorisant celle de l'aragonite. Les germes d'aragonite formés avant le refroidissement des eaux continuent à induire cette forme cristalline dans l'ensemble des installations, conduites et refroidisseurs.

4 – INHIBITION DES DÉPÔTS DE TARTRE

ROSSET, NGUYEN *et al.* (1996), WALHA *et al.* (1998) ont montré que de très faibles concentrations de phosphate inhibaient la précipitation de carbonate de calcium des eaux des forages de El Hamma. Nous avons recherché si d'autres inhibiteurs du type phosphonate organique ou polycarboxylate avaient un effet semblable.

Ces inhibiteurs sont les suivants :

- le PERMATREAT 191 (Houseman Limited) qui est le sel de sodium de l'acide aminotris(méthylène)phosphonique) :



- le SPE 9402 (Monsanto) phosphonate organique expérimental de formule non divulguée ayant une résistance accrue à l'oxydation, en particulier par les hypochlorites et actif même en milieu basique ; ce produit est, depuis peu, commercialisé par la société Monsanto sous la référence DEQUEST 6004 ;

- le BAYHIBIT-AM (Bayer) qui est l'acide phosphonobutanetricarboxylique :

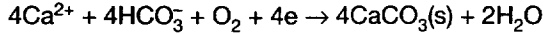


également commercialisé par la société Monsanto sous la référence DEQUEST 7000 ;

- le produit FERROPHOS 5248 de la société Henkel, qui est un copolymère de l'acide acrylique (≈ 60 %) et de l'acide acrylamidopropane sulfonique

($\approx 40\%$) et qui a été préconisé pour lutter contre l'entartrage des circuits de refroidissement (condenseur et aéroréfrigérant) des centrales électronucléaires.

La méthode utilisée pour déterminer l'efficacité de ces inhibiteurs est la chronoélectrogravimétrie (CEG) qui a été décrite en détail par KHALIL *et al.* (1992). Rappelons qu'elle consiste à réduire l'oxygène dissous à une électrode d'or ; le voisinage de l'électrode devient basique ce qui entraîne la précipitation de carbonate de calcium selon la réaction électrochimique globale :



L'électrode d'or est déposée sur le disque de quartz d'une microbalance et constitue l'électrode indicatrice d'un montage potentiostatique à trois électrodes. Elle est portée au potentiel de -1 V/ECS. On mesure la masse de carbonate de calcium déposée en fonction du temps. La concentration efficace en inhibiteur est celle qui conduit à une courbe masse = f (temps) confondue avec l'axe des temps.

Les courbes CEG ont été tracées sur des eaux transportées du Sud-Tunisien à Paris dans des conteneurs remplis à ras-bord et fermés avec soin de manière étanche pour éviter tout dégazage.

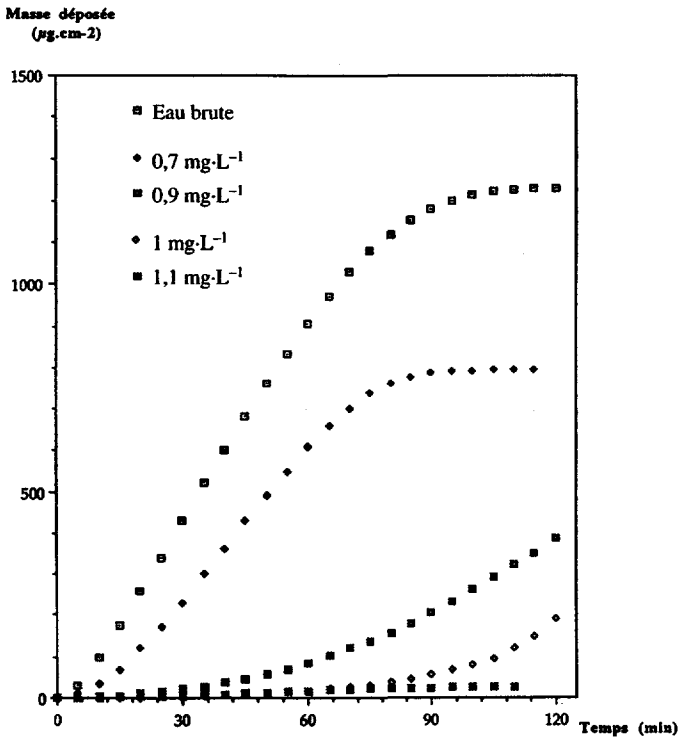


Figure 1 Courbes chronoélectrogravimétriques (CEG) d'une eau de El Hamma additionnée de quantités croissantes de PERMATREAT 191.

Chronoelectrogravimetric curves (CEG) for El Hamma water with addition of increased quantities of PERMATREAT 191.

La *figure 1* représente les courbes CEG obtenues avec une eau de El Hamma additionnée de concentrations croissantes de PERMATREAT 191. Pour une concentration en inhibiteur de $1,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ on n'observe plus de dépôt de carbonate de calcium.

Des ensembles de courbes analogues ont été obtenus avec les autres inhibiteurs. À titre d'exemple, nous présentons en *figure 2* les courbes CEG obtenues avec le polycarboxylate FERROPHOS 5248.

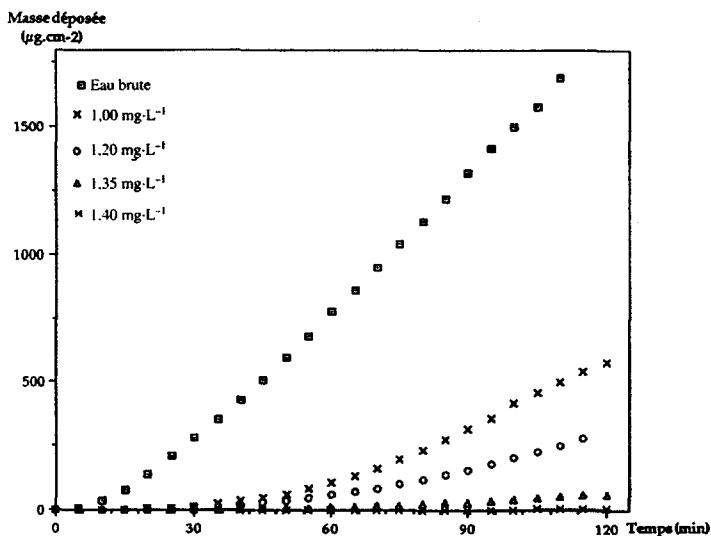


Figure 2 Courbes CEG d'une eau de El Hamma additionnée de quantités croissantes du polycarboxylate FERROPHOS 5248.

Chronoelectrogravimetric curves (CEG) for El Hamma water with addition of increased quantities of FERROPHOS 5248 (polycarboxylate type inhibitor).

Les concentrations efficaces des quatre inhibiteurs pour une eau de El Hamma sont données *tableau 3*.

Tableau 3 Concentrations efficaces de quatre inhibiteurs d'entartrage pour une eau de El Hamma dans les conditions de la chronoélectrogravimétrie. Température : 25°C .

Table 3 *Efficient concentrations of four scale inhibitors determined with El Hamma water through chronoelectrogravimetry. Temperature: 25°C .*

Inhibiteur	Concentration efficace ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
PERMATREAT 191	1,1
SPE 9402	1,5
BAYHIBIT-AM	1,3
FERROPHOS 5248	1,4

On voit que ces concentrations sont très faibles et compatibles avec une utilisation sur site en dépit des débits importants à traiter.

Lorsque l'on examine l'électrode d'or au microscope électronique à balayage on constate que sans inhibiteur la surface de l'électrode est recouverte d'une couche de calcite. En présence d'inhibiteur à la concentration efficace on n'observe pratiquement plus de dépôt sur l'électrode. Seuls subsistent de rares amas avec une forme arrondie, ce qui suggère un dépôt amorphe.

5 – ESSAI SUR SITE

Nous avons effectué un essai d'inhibition sur le site d'El Mansoura en privilégiant un inhibiteur produit industriellement dans le Sud-Tunisien, le triphosphate de sodium $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Le forage d'El Mansoura a une profondeur de 2 200 mètres, une pression de 8 bars et un débit de $60 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ ($5\,184 \text{ m}^3/\text{jour}$). La température de l'eau à la sortie du forage est de 60°C .

Les courbes CEG tracées avec l'eau d'El Mansoura additionnées de quantités croissantes de triphosphate de sodium sont représentées *figure 3*. On voit que ce composé est efficace, dans les conditions des CEG, à une concentration de $0,75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

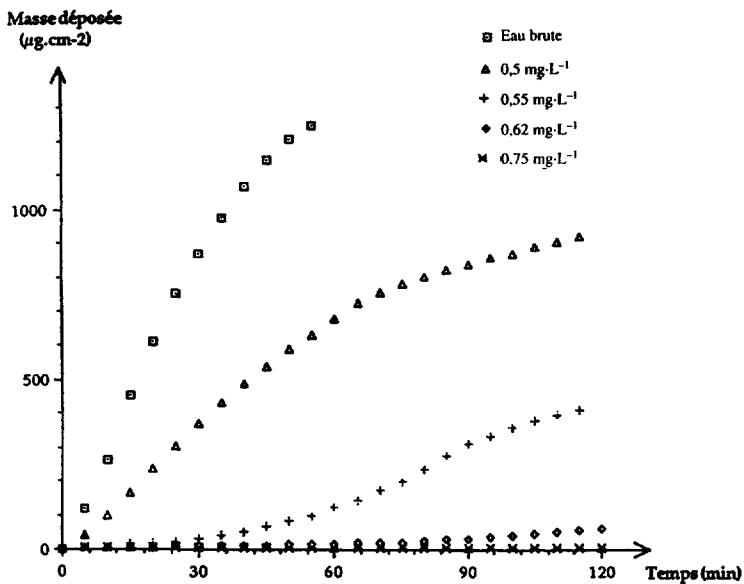


Figure 3 Courbes CEG d'une eau de El Mansoura additionnée de quantités croissantes de triphosphate de sodium.

Chronoelectrogravimetric curves (CEG) for El Mansoura water with addition of increased quantities of sodium triphosphate.

Nous avons opéré sur le refroidisseur d'El Mansoura comme suit. Celui-ci comporte, à la sortie du forage, un écoulement en cascade qui alimente trois piscines d'où partent les canalisations de distribution de l'eau refroidie. Le débit de chaque piscine est de $20 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ ($1\,728 \text{ m}^3/\text{jour}$).

L'une des piscines a été alimentée, au moyen d'une pompe doseuse, par une solution de triphosphate de sodium de manière que sa concentration dans l'eau du forage soit de $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. L'essai a duré quatre mois. On a comparé les quantités de dépôt dans les piscines non traitées et dans la piscine traitée.

Dans les piscines non traitées, la couche de tartre au fond des deux piscines, après quatre mois est, en moyenne, de 23 cm. Le diamètre des conduites de distribution est réduit, en moyenne, de 39 %. Dans la piscine traitée on n'observe qu'un faible dépôt dont l'analyse par spectrométrie d'émission dans un plasma révèle qu'il est majoritairement constitué d'oxydes de fer. En effet, le pH de l'eau augmente, lors du refroidissement, par diminution de la pression au-dessus de l'eau qui devient égale à la pression atmosphérique alors qu'elle est de 8 bars à la sortie du forage ; le dioxyde de carbone se dégage et, dans ces conditions, l'hydroxyde ferrique précipite

Le diamètre de la conduite ne diminue pas de manière appréciable (moins de 5 % soit un pourcentage difficile à mesurer avec précision). Précisons que les conduites sont en amiante-ciment et que la suppression des dépôts de tartre n'entraîne pas leur corrosion.

Un examen des dépôts par microscopie électronique à balayage montre, dans les bassins non traités, qu'il s'agit d'aragonite (aiguilles prismatiques enchevêtrées) tandis que, dans le bassin traité, on observe des amas de forme arrondie sans traces de cristallisation. La diffraction X confirme que le dépôt des bassins non traités présente les raies de l'aragonite. Dans le bassin traité, le dépôt semble amorphe puisqu'on obtient un diffractogramme plat sans raies caractéristiques.

6 - CONCLUSION

On dispose d'inhibiteurs efficaces de plusieurs types (triphosphate, phosphonates organiques, polycarboxylate) empêchant la formation de dépôts de carbonate de calcium à partir d'eaux géothermales du Sud-Tunisien. Un essai sur site effectué avec du triphosphate de sodium à la concentration de $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ confirme l'absence de précipitation de carbonate de calcium. Le dépôt, peu abondant, qui se forme néanmoins, est majoritairement constitué d'hydroxyde ferrique. Les canalisations de distribution ne sont plus obstruées. On observe un début d'eutrophisation sur le bassin traité (développement d'une algue verte). S'il devenait gênant, ce qui n'a pas été le cas à l'issue de l'essai de quatre mois, ce phénomène pourrait être réduit en remplaçant le triphosphate par un inhibiteur de type phosphonate organique ou polycarboxylate.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ELFIL H., 1998. Contribution à l'étude des eaux géothermales du sud-tunisien : étude des mécanismes et de la prévention des phénomènes d'entartrage. Th. Doct. INSA de Toulouse, n° 507, 172 p.
- KHALIL A., SASSIAT P., COLIN C., MEIGNEN C., GARNIER C., GABRIELLI C., KEDDAM M., ROSSET R., 1992. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoélectrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II*, 314, 145-149.
- KHALIL A., COLIN C., GABRIELLI C., KEDDAM M., ROSSET R., 1993. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique par impédancemétrie et microscopie électronique à balayage. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II*, 316, 19-24.
- POINDESSOUS G., 1998. Etude de la germination-croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique. Influence de la teneur en oxygène et du transport de matière. Th. Doct. Univ. Paris VI, 217 p.
- ROSSET R., janvier-février 1992. Les procédés physiques antitartre : mythe ou réalité ? *L'Actualité chimique*, 125-148.
- ROSSET R., NGUYEN F., WALHA K., BEN AMOR M., DAOUD A., novembre 1996. L'entartrage par les eaux géothermales du sud-tunisien. Mise en évidence de l'effet anti-incrustant des phosphates disodique et trisodique par chronoélectrogravimétrie sur l'eau du forage de El Hamma. *Techniques, Sciences, Méthodes*, 67-73.
- ROSSET R., ZIDOUNE M., GABRIELLI C., KEDDAM M., MAURIN G., PERROT H., 1996. Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau et évaluation de l'efficacité d'un traitement antitartre chimique au moyen d'une sonde thermique. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II b*, 322, 335-341.
- WALHA K., BEN AMOR M., ROSSET R., 1997. L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud-tunisien. Influence de la température. *J. Soc. Chim. Tunisie*, 4, 111-128.
- ZIDOUNE M., KHALIL A., SAKYA P., COLIN C., ROSSET R., 1992. Mise en évidence de l'effet anti-incrustant de l'acide aminotris-(méthylène phosphonique) par chronoampérométrie et chronoélectrogravimétrie. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II*, 315, 795-799.