
Pollution par précipitation des carbonates de calcium des eaux saumâtres selon les zones de métastabilité

A.Louadj¹, M.W Naceur¹, H. Elfil²

¹ Laboratory of applications of hydrogen, University of Saad Dahlab- Blida-Algeria

² University of Gabes - Tunisia

E-mail: louadjamel@yahoo.fr

RÉSUMÉ. Les substances en suspension, véhiculées par les eaux, sont susceptibles de former des dépôts. L'origine de ces dépôts correspond toujours à une remise en cause des équilibres chimiques en solution. Le dépôt de carbonate de calcium constitue un problème majeur, l'utilisation des anti-tartres peut être efficace mais elle engendre des effets indésirables vis-à-vis à l'environnement, l'économie et l'énergie consommée. L'étude de ces problèmes nous amène à "l'équilibre calco-carboniques". De nombreux facteurs régissent cet équilibre, une modification de certains paramètres tels que le pH, la concentration en CO₂ dissous ou la température peut provoquer la rupture de l'équilibre calco-carbonique et entraîner le phénomène d'entartrage. La sursaturation de la solution est calculée en fonction de la dureté et le pH de l'eau, ce qui a permis de limiter les différentes zones de corrosion, entartrage, ainsi que la phase métastable. La phase métastable se caractérise par une solution sursaturée qui permet au carbonate de calcium de préserver un statut de non apparition de cristal. La majorité des méthodes d'estimation du caractère incrustant de l'eau évalue sa composition par rapport aux conditions d'équilibre thermodynamique de la forme la plus stable qui est la calcite, alors que la présence des précurseurs de germination, le CCA ou le CCM est indispensable à toute précipitation pour des sursaturations supérieures à $6,4 \cdot 10^{-8}$, ces précurseurs déterminent le type de la germination, soit elle est d'une prédominance homogène ou bien hétérogène. La méthode du pH critique nous permet de suivre l'évolution de la germination et le calcul de l'indice de saturation de langelier modifié (MLSI) selon les précurseurs de la germination.

MOTS-CLÉS : *Equilibre calco-carbonique, MLSI, phase métastable, précipitation, pH critique.*

ABSTRACT- Suspended substances, carried by water, can form deposits. The origin of these deposits always corresponds to a questioning of the chemical equilibrium in solution. Deposition of calcium carbonate is a major problem, the use of anti-scale can be effective but it generates adverse effects vis-à-vis the environment, economy and energy consumed. The study of these problems leads us to "calco-carbon balances". Many factors govern this balance, a modification of certain parameters such as the pH, the concentration of dissolved CO₂ or the temperature can cause the rupture of the calco-carbonic equilibrium and lead to the phenomenon of scaling. The supersaturation of the solution is calculated according to the hardness and the pH of the water, which made it possible to limit the different zones of corrosion, scaling, as well as the metastable phase. The metastable phase is characterized by a supersaturated solution that allows calcium carbonate to maintain a non-crystal appearance status. The majority of methods for estimating the encrusting character of water evaluate its composition with respect to thermodynamic equilibrium conditions of the most stable form which is calcite, while the presence of germination precursors, CCA or CCM is essential for any precipitation for supersaturations higher than $6.4 \cdot 10^{-8}$, these precursors determine the type of germination, either it is of a homogeneous or heterogeneous predominance. The critical pH method allows us to follow the evolution of germination and the calculation of the modified lamb saturation index (MLSI) according to the precursors of germination.

KEY WORDS : *Calco-carbonic equilibrium, MLSI, Metastable phasis, Precipitation, Critical pH.*

1. Introduction

Les eaux sont généralement chargées en éléments minéraux, gazeux et organiques. Les ions de calcium (Ca²⁺), de carbonate (CO₃²⁻) et de bicarbonate (HCO₃⁻) constituent les éléments essentiels de "l'équilibre calco-

carbonique". Cet équilibre peut être rompu à tout moment par différents paramètres conduisant ainsi à la précipitation d'un ou plusieurs sels minéraux. Ces sels forment souvent des dépôts cristallins qui adhèrent aux parois, appelés tartre. La chimie de l'eau joue le rôle majeur dans la formation de ce tartre dont la cinétique est accélérée avec la température et la variation du pH [HAD 01]. La rupture de ces équilibres par des variations physico-chimiques affecte certains éléments contenus dans l'eau qui peuvent atteindre leurs limites de solubilité[EIN 02], ce qui conduit à l'entartrage, ce dernier est caractérisé par l'apparition de fines particules solides qui peuvent grossir, se rassembler ou se fixer sur les parois pour donner le futur cristal [EIN 03].

2. pH critique

La méthode du pH critique est basée sur l'apport des ions OH^- par l'ajout successif d'une base forte (NaOH) à une solution calco-carbonique pour provoquer la précipitation de CaCO_3 . La variation du pH en fonction de la quantité de soude ajoutée, donne une courbe de titrage qui se décompose en deux phases. Dans un premier temps, le pH augmente conséquemment à l'ajout de base sans qu'aucun signe de précipitation ne soit observable[MAU 01]. Dans un deuxième temps, la précipitation débute, le pH décroît, bien que l'ajout de la solution de NaOH soit prolongé. Cette diminution du pH est induite par la formation de carbonate de calcium pour compenser la fraction en excès qui vient de précipiter. Le pH critique noté pH_c correspond au pH maximum atteint avant que le titrage n'entre dans sa deuxième phase. Cette valeur dépend énormément des conditions opératoires (température, P_{CO_2} équilibre, sursaturation de la solution, et la vitesse de l'ajout de NaOH) [ARG 00].

La solution considérée contient une certaine quantité de CO_2 agressif, elle n'est pas entartrante à l'état initial mais, si le CO_2 agressif s'échappe, elle peut le devenir. Généralement la perte de CO_2 agressif se fait par dégazage à l'air atmosphérique. Avec la méthode du pH critique, ce CO_2 est neutralisé par l'apport des ions OH^- . A pH basique le CO_2 se transforme en HCO_3^- , qui lui-même commence à se transformer en CO_3^{2-} à partir de pH = 8. Le montage utilisé est représenté dans la Figure 1.

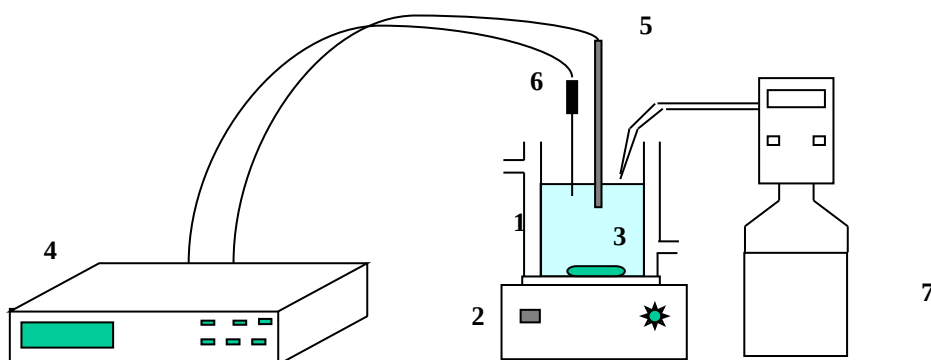


Figure 1. Dispositif Expérimental de la méthode du pH critique

Avec :

1- Réacteur à double paroi ; 2- Agitateur magnétique ; 3- Barreau aimanté ; 4- pH mètre ; 5- Electrode pH ; 6- Sonde de température ; 7- Burette digitale pour l'ajout de la soude.

Donc, l'ajout de NaOH fait augmenter le produit d'activité ionique IAP « $(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})$ » De la solution qui se traduit par une forte sursaturation. La solution considérée devient entartrante et la précipitation se déclenche plus ou moins rapidement provoquant la chute du pH, comme le montre les Figures 2 et 3.

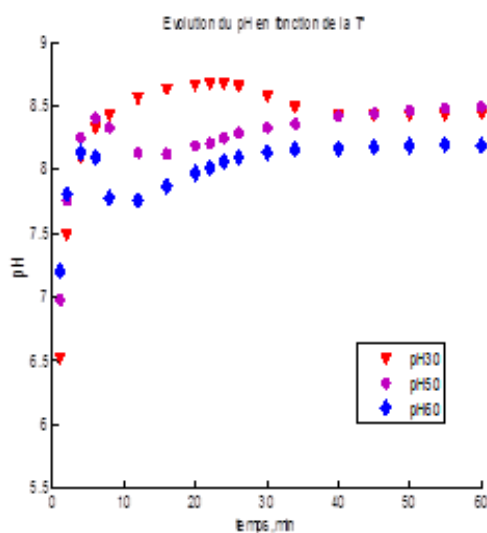


Figure 2. Evolution du pH en fonction du temps durant la précipitation

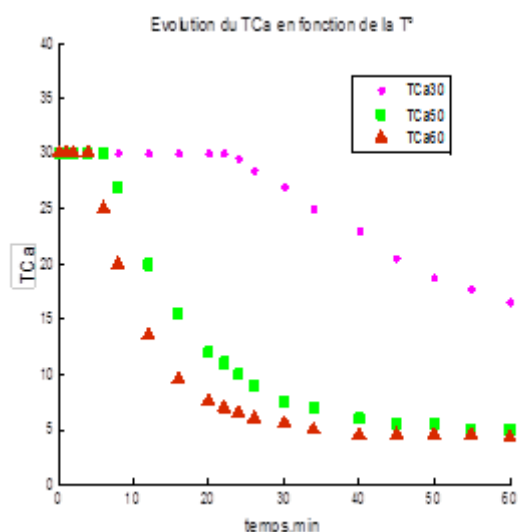


Figure 3. Evolution du TCa en fonction du temps durant la précipitation

3. Phase métastable

Le dépassement du produit de solubilité est une condition nécessaire pour la formation d'une phase solide, mais elle n'est pas suffisante, puisque la sursaturation devrait atteindre une certaine valeur pour qu'une nucléation spontanée puisse se déclencher. Quand une solution sursaturée permet au carbonate de calcium de préserver un statut de non apparition de cristal, ce statut est appelé la phase métastable [EIN 02].

L'existence de la zone métastable dans la précipitation du carbonate de calcium est un fait expérimental, cependant les limites de cette zone ne sont pas encore approuvées [LEV 96]. Pour certains auteurs, cette zone est définie comme étant la région localisée entre les courbes de solubilité et de super solubilité [MAB 94]. Des travaux récents [BLU 92] ont montré le rôle important qui joue les formes hydratées dans le processus de

germination du carbonate de calcium. En effet, la germination spontanée ne peut avoir lieu que si l'une des formes hydratées, appelées précurseur, est apparue. Si l'état de sursaturation ne mène pas à la formation de l'un de ces précurseurs, le système reste en état de métastabilité [END 78]. C'est à dire qu'une sursaturation du système calco-carbonique par rapport aux formes anhydres est insuffisante pour déclencher une germination spontanée du CaCO_3 . Récemment cette zone de métastabilité du système calco-carbonique a été délimitée, elle se situe entre le produit de solubilité de la calcite et celui de $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [FER 05]. Il est devenu évident que les formes hydratées du carbonate de calcium constituent des précurseurs indispensables à toute germination spontanée, et toute précipitation d'une de ces formes est responsable de la destruction de la métastabilité du CaCO_3 . La Figure 4. Illustre la démarcation de la zone métastable dans le système « $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ »

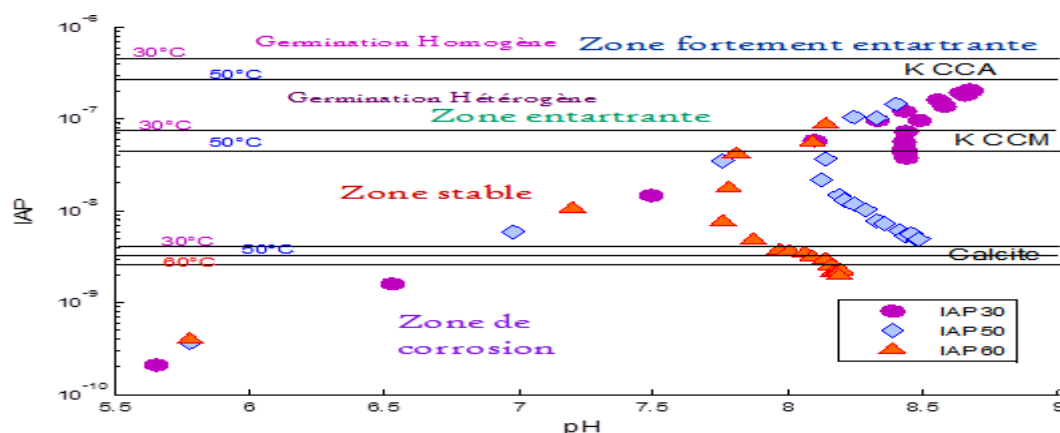


Figure 4. Démarcation de la zone métastable pour le système « $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ »

Le produit d'activité ionique IAP qui relie l'activité des ions de calcium et les ions de carbonates, indique l'état de l'eau, agressive, en équilibre ou entartrant. L'eau est agressive quand le produit d'activité ionique est inférieur au produit de solubilité de la forme la plus stable thermodynamiquement qui est la calcite.

Cet état est caractérisé par un pH faible, une pression partielle forte de dioxyde de carbone et une très faible activité des carbonates. L'indice de saturation de Langelier modifié dans ce cas est négatif. L'eau est équilibrée pour des valeurs de produit d'activité ionique comprises entre le produit de solubilité de la calcite et celui de carbonate de calcium monohydrate. Cette eau est caractérisée par un pH neutre, une pression partielle de CO_2 faible, une activité des carbonates faible et un indice de saturation aux environs de zéro.

Par contre l'eau est incrustante pour des valeurs de produit d'activité ionique supérieures au produit de solubilité de carbonate de calcium monohydrate, cette eau est caractérisée par des valeurs élevées de pH, très faible pression partielle de CO_2 et une activité élevée des carbonates, cette dernière après avoir atteint un maximum, le produit de solubilité de carbonate de calcium monohydrate sera atteint, d'où le début de la précipitation qui est traduit par la diminution de l'activités des calcium et des carbonates afin de former le futur cristal. Dans ce cas c'est la germination hétérogène qui prédomine vu le degré de sursaturation qui n'est pas très élevé. Cependant, pour des valeurs de produit d'activité ionique supérieur au produit de solubilité de carbonate de calcium amorphe, la germination est homogène vu le degré de sursaturation très élevé. Après la formation du germe, la croissance se fait par le gradient de concentration.

4. Conclusion

Le calcul du produit d'activité ionique et la sursaturation sont nécessaires pour donner une idée sur l'état de l'eau vis-à-vis l'entartrage. Les activités de H^+ , HCO_3^- et P_{CO_2} ont diminué avec l'augmentation du pH ; La précipitation n'a déclenché que pour une valeur du pH proche de 8,68 à une Température de 30°C ; Pour une Température de 50°C, la précipitation commence à une valeur du pH= 8,4 et une valeur d' IAP de $3,5 \cdot 10^{-8}$.

5. Bibliographie

- ARGYRON M., « Impact of desalination plant on marine macrobenthos in the coastal waters of Dehkelia bay », *Cyprus, Internal Report*, (2000).
- BLUST R., « Effect of salinity on the uptake of cadmium by the brine shrimp *Artemia Franciscana* », *Mar,Ecol, Progr, series*, Vol. 84,(1992), p.245-254.
- EINAV R., LOKIEC F., « Environmental aspects of a desalination plant in Ashkelon », *Desalination*, Vol. 156,(2003), p. 79-85.
- EINAV R., HARUSSI K., PERRY D., « The footprint of the desalination on processes on the environment », *Desalination*, vol. 152,(2002), p.141-154.
- ENDEAN R., « Pollution of coral reefs. In: Fifth FAO/ SIDA workshop on aquatic pollution in relation to protection of living resources », *FAO publication*, (1978), p.343-365.
- FERNANDEZ- TORQUEMADA Y., SANCHEZ- LIZASO J.L., « Effects of salinity on leaf growth and survival of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica* (L.)Delile », *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, (2005).
- HADEF R., HADEF A., « Le déficit d'eau en Algérie: une situation alarmante », *Desalination*, Vol. 137,(2001), p.215-218.
- LEVINTON J.S., « Marine biology function. Biodiversity. Ecology. Oxford university Press», *New York, USA*, (1996), p.462
- MABROOK B., « Environment impact of waste brine disposal of desalination plants, Red Sea, Egypte », *Desalination*, Vol. 97,(1994), p. 453-465.
- MAUREL A., « Dessalement de l'eau de mer et les eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce », *Lavoisier Tec et Doc*, (2001).