

Etude Comparative de l'Effet de l'Argile Sodique et Acidifiée sur le Processus d'Inhibition de l'Entartrage des Eaux Chargées en Sulfates

H. TEGHIDET⁽¹⁾, N. AIT OUKLI⁽¹⁾, L. CHAAL⁽¹⁾ et B. SAIDANI⁽¹⁾

(1) *Laboratoire d'Electrochimie, Corrosion et de Valorisation Energétique (LECVE). Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université A. MIRA, Bejaïa (06000), Algérie.*
Tel/Fax : + (213) 34 21 57 04 / + (213) 34 21 51 05. Email : h_teghidet@yahoo.fr

Résumé— La ville de Touggourt est alimentée en eau potable à partir des forages exploitants la nappe albiennne. Malgré sa disponibilité, cette eau est caractérisée par un fort pouvoir entartrant et une concentration élevée en ions, surtout en sulfates, dépassant les valeurs recommandées par l'O.M.S (Larbes 2003, Megdoud 2003). La présence d'ions responsables de la dureté et des conditions favorables à l'entartrage constitue une grande menace pour l'avenir des infrastructures hydrauliques, ce qui a sollicité l'intérêt majeur des autorités locales qui mobilisent chaque année une importante enveloppe budgétaire (Katteb 2001).

Pour pallier au problème récurrent du tartre, nous avons choisi l'inhibition chimique par utilisation de deux substances naturelles modifiées (argile sodique et acidifiée) en tant qu'inhibiteurs d'entartrage en milieu fortement chargé en sulfate (K_2SO_4 10^{-1} M) à différentes températures afin d'utiliser des conditions proches de celles du sud Algérien. La précipitation du tartre est induite par voie électrochimique en imposant un potentiel de -1,4 V/ESS pendant 150 minutes d'électrodéposition. Les argiles ont été caractérisées par les mesures de diffraction des rayons X (DRX), de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique tandis que les dépôts formés ont été analysés par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Les résultats obtenus ont montré que l'incorporation de l'argile sodique au milieu fortement chargé en sulfate permet de retarder la cinétique de dépôt de tartre quel que soit la concentration testée. Une meilleure efficacité d'inhibition du phénomène d'entartrage a été obtenue en présence de l'argile acidifiée à une concentration de 5 mg.L^{-1} correspondant à la concentration optimale désormais recommandée dans nos conditions d'essais. L'effet des deux argiles est intensifié à 60°C , ce qui met en évidence leur bonne stabilité à haute température et permet de déduire que ces substances naturelles répondent au double objectif visé à savoir, efficacité et respect de l'environnement.

Mots-Clés— Entartrage, Inhibition, carbonate de calcium, sédiments, bentonite.

I. INTRODUCTION

Située au sud-est de l'Algérie, la ville de Touggourt possède un climat très aride et une pluviométrie très faible et irrégulière. Sa principale source d'approvisionnement en eau potable et d'irrigation sont les eaux souterraines qui sont pompées de la nappe albiennne. La température de l'eau à la tête des puits jaillissants est comprise entre 55°C et 60°C mais avant d'atteindre la surface, ces eaux circulent dans des formations argilosableuses et argileuses, ou carbonatées, ce qui les rend très chargées en matières en suspension et en différents minéraux. La teneur en ions sulfates est spectaculaire et dépasse 900 mg.L^{-1} , sachant que la norme admissible par l'O.M.S est de 400 mg.L^{-1} (Larbes 2003, Megdoud 2003), ce qui provoque la formation de dépôts compacts et adhérents à la surface des canalisations transportant ces eaux engendrant des conséquences graves sur le plan économique.

Face à ce constat, nous avons envisagé de tester l'efficacité de deux argiles (sodique AS et acidifiée AA) vis-à-vis du processus d'inhibition des eaux chargées en sulfate à différentes températures. Pour ce faire, nous avons utilisé deux techniques électrochimiques : la chronoampérométrie au potentiel imposé de -1,4 V/ESS pour l'entartrage accéléré et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) pour la caractérisation des dépôts formés.

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

A. Techniques expérimentales et méthodes de caractérisation

Les mesures électrochimiques ont été effectuées au moyen d'une unité électronique Autolab 30 de Eco Chemie. Les courbes chronoampérométriques sont tracées au potentiel de réduction de l'oxygène dissous (-1,4 V/ESS) à une vitesse de rotation de l'électrode de travail égale à 500 tr/mn. Le suivi de la variation de la capacité de double couche est mesuré par le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique à

hautes fréquences (100 kHz à 100 Hz).

La caractérisation de l'argile est faite par la diffraction des rayons X tandis que la mesure de la capacité d'échange cationique est calculée suivant la méthode de dosage par le complexe éthylène diamine de cuivre (Bhattacharyya et al. 2006). La surface spécifique de la bentonite est déterminée par la méthode d'adsorption de l'éthylène-glycol (Eltantawy et al. 1974).

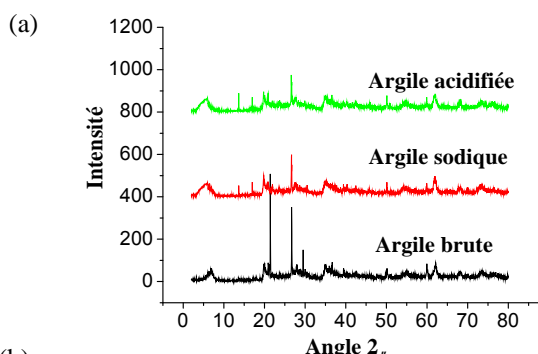
B. Cellule et solutions

L'étude a été réalisée dans une cellule électrochimique classique à double paroi thermostatée, dans laquelle sont introduites trois électrodes : une électrode de travail en cuivre de surface 0,282 cm², une électrode de référence au sulfate mercureux (ESS) et une grille en platine qui constitue la contre électrode. L'électrolyte est constitué d'une eau carboniquement pure (CCP) à 30°F dans laquelle est introduit le sel K₂SO₄ tenu à une concentration de 10⁻¹ M.

C. Réactifs et caractérisations

Les deux substances choisies dans cette approche sont des argiles modifiées dont le produit brut provient des gisements de Hammam Boughrara de Maghnia à l'ouest Algérien. L'argile brute de structure moyenne « (Si_{3,8656}Al_{0,1343})(Al_{1,4676}Fe_{0,002}Mg_{0,1415})O₁₀(OH)₂M_{0,5516} » a subi des traitements préliminaires (concassage, séchage,...), suivi d'une sodification puis acidification avec H₂SO₄.

L'argile sodique et acidifiée sont caractérisées avant les tests d'inhibition, d'une part, par les mesures de diffraction des rayons X (figure 1a) qui confirment réellement la bonne purification de la bentonite sodique et acidifiée révélée par la disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celles du quartz situés à 2θ = 21,4 et 26,6 et la calcite à 2θ = 29,5 (Bouras 2003) et d'autre part, par les mesures de la capacité d'échange cationique et de la surface spécifique dont les résultats sont regroupés dans la figure 1b.



Echantillon	AB	AS	AA
CEC (meq/g)	45,2	61,4	64,6
Surface spécifique (m ² /g)	61.7	91.6	96.7

Figure 1 : Résultats de la caractérisation des différentes argiles, (a) : DRX, (b) : capacité d'échange cationique (CEC) et surface spécifique.

Nous donnons dans le tableau 1 les notations relatives aux différents milieux utilisés.

Tableau 1 : Notation des différentes solutions d'études.

Milieu	CCP	CCP + 10 ⁻¹ M K ₂ SO ₄	CCP + 10 ⁻¹ M K ₂ SO ₄ + 2 mg.L ⁻¹ d'argile	CCP + 10 ⁻¹ M K ₂ SO ₄ + 4 mg.L ⁻¹ d'argile	CCP + 10 ⁻¹ M K ₂ SO ₄ + 5 mg.L ⁻¹ d'argile	CCP + 10 ⁻¹ M K ₂ SO ₄ + 6 mg.L ⁻¹ d'argile
Nom	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)

III. Résultats et discussion

A. Effet de l'incorporation de l'AS et l'AA sur la cinétique de précipitation du tartre

La figure 2 présente les courbes chronoampérométriques (CA) enregistrées sur l'électrode de travail plongée dans une solution CCP à 30°F maintenue à 20°C en présence de différentes concentrations en AS et AA dans le milieu K₂SO₄ 10⁻¹M.

En absence d'ions sulfate et de sédiments, le chronoampérogramme (a) décrit le cas typique d'un entartrage accéléré défini par une décroissance du courant traduisant le blocage progressif de la surface active de l'électrode suivit d'un palier défini par des valeurs de densités de courant infiniment faibles reflétant la compacité du dépôt. La présence d'ions sulfate ont permis de retarder la précipitation du tartre observée par la valeur de la densité de courant résiduelle qui est nettement plus élevée que celle notée dans le cas d'une eau CCP (chronoampérogramme (b)). L'incorporation de l'argile sodique au milieu sulfaté a permis de retarder encore plus la vitesse de déposition du carbonate de calcium démontrée par la diminution prononcée de la pente des droites de croissances (chronoampérogrammes c-f de la figure 2a).

Cet effet s'estompe après 1heure d'électrodéposition, ce qui est peut être attribué aux propriétés de l'argile. En effet, la montmorillonite sodique possède une grande capacité d'échange cationique et une grande pression osmotique due à la différence de concentration entre la solution interne (Na⁺ dans l'espace interfeuillet) et externe (pauvre en Na⁺). Cette différence est compensée par la migration des cations Ca²⁺ de la solution vers l'espace interfeuillet (Eggloffstein 1997). Ce phénomène pourrait expliquer le retard de formation du tartre et une fois l'argile saturée, le dépôt commence à se former réduisant ainsi la surface active, ce qui limite le passage du courant.

L'analyse des courbes CA enregistrées après ajout de différentes concentrations d'AA à la solution sulfatée a permis de dégager des résultats très révélateurs et prometteurs. L'augmentation de la concentration en AA engendre une augmentation de la valeur de la densité de courant résiduelle (spécialement pour [AA] > 4 mg.L⁻¹) signe d'une augmentation de la surface active de l'électrode ou de formation de dépôt très poreux. Au-delà de la concentration 5 mg.L⁻¹, l'effet inhibiteur s'estompe, ce qui signifie que l'argile acidifiée agit par effet de seuil et la

concentration 5 mg.L⁻¹ paraît être la concentration efficace compte tenu du palier enregistré qui s'étend jusqu'au temps long de l'expérience (chronoampérogrammes c-f de la figure 2b).

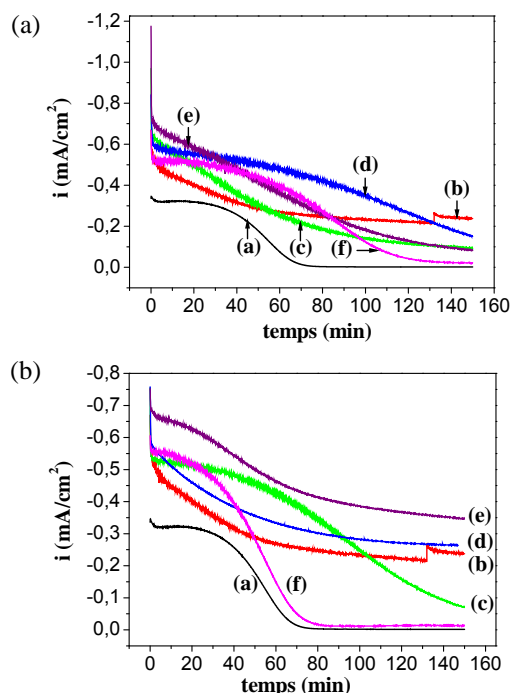


Figure 2 : Courbes CA enregistrées sur une électrode de cuivre plongée dans les différentes solutions en présence de : (a) : AS, (b) : AA.

Afin de caractériser les dépôts formés après 150 minutes de polarisation, nous avons procédé à des mesures d'impédance électrochimique à hautes fréquences. Ces capacités sont proportionnelles à la surface active de l'électrode. Les valeurs enregistrées pour l'argile sodique sont très faibles et de même ordre de grandeur que celle de l'eau CCP traduisant la réduction de la surface active qui est une conséquence de la formation d'un dépôt compact (Tableau 2). Cependant, la couche formée après dépolariation n'est pas très adhérente à la surface de l'électrode et peut être enlevée au moindre contact physique. Contrairement à ce que nous avons observé sur les courbes chronoampérométriques où les densités de courant résiduelles n'étaient pas très faibles, la chute des capacités est plus rapide que celle du courant, ce qui est caractéristique d'une surface partiellement bloquée. Ceci s'explique par le fait qu'entre deux sites bloqués les flux de courant sont plus importants. Dans le cas d'une couche poreuse, la chute des capacités et du courant sont voisines car la surface est recouverte de manière homogène (Maillot 1998).

En présence d'argile acidifiée, les valeurs de C_{HF} déterminées, moins de 10 μF.cm⁻², restent inférieures à celle de la double couche et ce, quelques soit la concentration en argile. Cependant, une augmentation considérable de ces valeurs, notamment en présence d'une teneur de 5 mg.L⁻¹

d'AA, est constatée comparativement à celles obtenues en absence de sédiments, ce qui signifie un taux de recouvrement plus faible de la surface de l'électrode, dans ce cas. Rappelons toutefois que l'argile acidifiée perd significativement son action inhibitrice au-delà de 5 mg.L⁻¹, qui s'accompagne par une diminution de la valeur de C_{HF} correspondante. Ces résultats sont cohérents avec ceux de la chronoampérométrie et la concordance entre l'augmentation de la capacité et le courant est expliquée par la formation d'une couche homogène et poreuse sur la surface de l'électrode de travail (Maillot 1998).

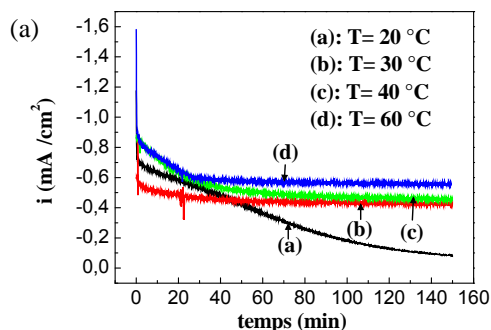
Tableau 2 : Valeurs de C_{HF} enregistrées en absence et en présence de différentes concentrations de l'AS et de l'AA dans le milieu calcique et sulfaté.

	C _{HF} (μF.cm ⁻²)					
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
AS	0,028	3,029	0,258	0,632	0,172	0,041
AA			1,551	8,709	10,835	0,195

B. Effet de la température sur la stabilité de l'argile sodique et acidifiée

Les courbes d'évolution du courant cathodique en fonction du temps obtenues sur une électrode de cuivre plongée dans des solutions CCP chargées en K₂SO₄ 10⁻¹M en présence de 5 mg.L⁻¹ en AS et AA sont regroupées sur la figure 3.

Les valeurs des densités de courant en début de déposition i₀ sont d'autant plus élevées que la température augmente. Cependant, le courant cathodique diminue d'une manière proportionnelle à la température pour atteindre des densités de courant qui restent largement supérieures à celles obtenues à température ambiante. Par conséquent, nous pouvons conclure que si l'effet retardateur de l'AS et inhibiteur de l'AA est constaté à 20 °C, l'est encore davantage à 60 °C, ce qui reflète une bonne efficacité en tant qu'inhibiteurs de la précipitation du tartre en milieu sulfaté et qui les rend très adaptées pour les circuits de refroidissement. L'utilisation de l'argile acidifiée en tant que tartrifuge est hautement recommandée du fait que cette substance regroupe tous les critères requis : efficacité à de faibles teneurs, stabilité, disponibilité et non toxicité.



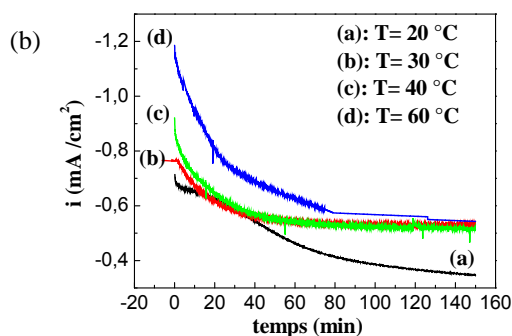


Figure 3 : Courbes CA relatives à une solution CCP chargée en K_2SO_4 $10^{-1}M$ en présence de 5 mg.L^{-1} d'argile à différentes températures, (a) : AS, (b) : AA.

Les résultats issus de la spectroscopie d'impédance électrochimique révèlent des valeurs de capacité haute fréquence qui augmentent d'une façon spectaculaire avec la température et passent de $0,172$ et $10,835\ \mu\text{F.cm}^{-2}$ à $20\ ^\circ\text{C}$ à $14,468$ et $52,551\ \mu\text{F.cm}^{-2}$ à $60\ ^\circ\text{C}$ pour l'AS et l'AA respectivement (Tableau 3). Ces valeurs très élevées, surtout pour l'AA, rend compte de l'augmentation de la surface active de l'électrode de travail. Les résultats de la SIE corroborent avec ceux de la chronoampérométrie et permettent de confirmer l'efficacité de l'argile acidifiée en tant qu'inhibiteur d'entartrage.

Tableau 3 : Valeurs de C_{HF} en fonction de la température dans le cas d'une électrode de cuivre recouverte de tartre plongée dans une eau chargée en K_2SO_4 $10^{-1}M$ contenant de 5 mg.L^{-1} d'AS et d'AA.

	C_{HF} ($\mu\text{F.cm}^{-2}$)			
	20	30	40	60
AS	0,172	1,881	2,844	14,468
AA	10,835	16,025	31,054	52,551

IV. CONCLUSION

Les résultats très complémentaires de la chronoampérométrie et de la spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que l'argile sodique permet de retarder significativement la cinétique de précipitation du tartre en milieu sulfaté en raison de sa grande capacité d'échange cationique.

Toutefois, le résultat spectaculaire concerne l'argile acidifiée qui présente une excellente action inhibitrice du phénomène d'entartrage et la valeur de 5 mg.L^{-1} correspondant à la concentration optimale est recommandée dans nos conditions d'essais. Par ailleurs, les effets respectifs des deux argiles persistent à températures élevée ($60\ ^\circ\text{C}$), ce qui les rend très adaptés pour les circuits de refroidissement.

REFERENCES

- Bhattacharyya K. G., Gupta S. S.; Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects; 277 (2006) 191-200.
- Bouras O.; Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation ; Thèse de doctorat, université de Limoges, (2003).
- Eggloffstein T. A.; Ion exchange in geosynthetic clay liners; Geotechnical Fabrics Report; 15 (1997) 5.
- Eltantawy M., Arnold M. ; Ethyleneglycol sorption by anionic montmorillonites; J. of Soil Science; 25 (1974) 99-110.
- Katbe A.; Les ressources en eau en Algérie: stratégie, enjeux et vision ; Désalination ; 136 (2001) 25-33.
- Larbes A. ; « Le système aquifère du Sahara septentrional ». Journées techniques et scientifiques sur la qualité des eaux du sud, El-Oued, 19-20 Mai 2003, Vol. I, 25-34.
- Maillot V.; Influence du sédiment sur la formation du dépôt calcomagnésien ; Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle ; (1998).
- Megdoud M. ; « Qualité des eaux du Sahara septentrional ». Journées techniques et scientifiques sur la qualité des eaux du sud, El-Oued, 19-20 Mai 2003, Vol. I, 42-49.