

# LUTTE CONTRE L'ENTARTRAGE DE L'INSTALLATION A MULTI- ETAGES DE DESSALEMENT D'EAU DE MER DE L'ENIP-SKIKDA

F. ISMAIL\*, D.

MOHAMMEDI\*\*, B. TALHI\*\*,  
et M. DJEHA\*\*\*

## ABSTRACT

The formation of sulfate scale deposit, causes damage on multi- stage flash distillation plant in Skikda, when desaling seawater. A comparative study of two anti-scale agents, Kemazur 1183 and Calgon, shows that a weak quantity of Calgon, is necessary and sufficient to reduce this scale deposit, increasing also the production of distilled water.

## INTRODUCTION

Les substances en solution, véhiculées par l'eau de mer, sont susceptibles de former des dépôts au contact des parois des conteneurs. Les matières qui cristallisent plus ou moins correctement au contact de ces parois, donnent lieu à des revêtements mécaniquement résistants, très adhérents et quelques fois très durs. Ces revêtements qu'on appelle tartres, ont des conséquences néfastes sur le fonctionnement des installations industrielles. Au CPIK Skikda, unité de dessalement de l'eau de mer par distillation flash à multi-étages (MFS), l'élévation de la température et la vaporisation partielle de l'eau sont responsables de l'entartrage des évaporateurs et surtout du réchauffeur de saumure. Les tubes constituant

ce réchauffeur s'entartrent et vont même jusqu'à se boucher au delà de 6 mois de fonctionnement. En effet, les tartres réduisent les sections de passage, dégradent les états de surface et augmentent à débit constant les pertes de charge et par conséquent les dépenses énergétiques liées à la circulation de l'eau. De plus, au contact d'une paroi au travers de laquelle se fait un échange thermique, les dépôts amènent la résistance de transfert à croître très rapidement étant donné leur mauvais coefficient de conductibilité thermique; ainsi et à titre d'exemple, les tartres carbonatés sont 15 à 30 fois moins conducteurs que l'acier<sup>(1)</sup>. Pour maintenir constant le flux thermique à travers cette paroi, il est donc nécessaire d'augmenter la température entre la surface interne entartrée qui est au contact de l'eau à vaporiser et la

paroi métallique externe qui est en contact avec la source de chaleur. Il en résulte alors une baisse du rendement thermique consécutive à l'augmentation des pertes et une diminution du facteur de charge de l'appareil, occasionnée par les arrêts imposés par le nettoyage des surfaces d'échange<sup>(2)</sup>..

L'objectif de ce travail est d'abord de déterminer le type de tartre qui se dépose sur les parois des tubes du réchauffeur de saumure dont les températures à l'entrée et à la sortie sont égales successivement à 105°C et 113°C, de comparer les pouvoirs anti-tartre des inhibiteurs commerciaux disponibles à savoir le Calgon et le Kemazur 1183, et de déduire leur utilisation optimale, sachant que quelques ppm suffisent pour diminuer la précipitation des sels qui constituent le tartre et dont la solubilité décroît lorsque la température augmente.

### ENTARTRAGE ET INHIBITION D'ENTARTRAGE

L'entartrage est défini comme étant un dépôt cristallin qui adhère plus ou moins bien en fonction de sa stabilité aux surfaces thermiques. Lors de l'élévation de la température de l'eau de mer à travers les évaporateurs de l'unité de dessalement, les bicarbonates se transforment en carbonates moins solubles à cause de la rupture de l'équilibre carbonique. De plus, d'autres sels formés, précipitent par effet de concentration. Les tartres qui apparaissent, sont composés essentiellement de carbonates de calcium CaCO<sub>3</sub> dans la plage de 60°C à 85°C, d'hydroxyde de magnésium Mg(OH)<sub>2</sub> entre 90°C et 110°C et de sulfates de calcium au delà de 110°C<sup>(3)</sup>. Et en quantités plus faibles, il y a aussi du carbonate de magnésium, de la silice, des silicates, des oxydes de métaux constituant le circuit etc...

Les réactions chimiques principales provoquant le dépôt de tartre, sont schématisées selon le processus suivant<sup>(4)</sup> :

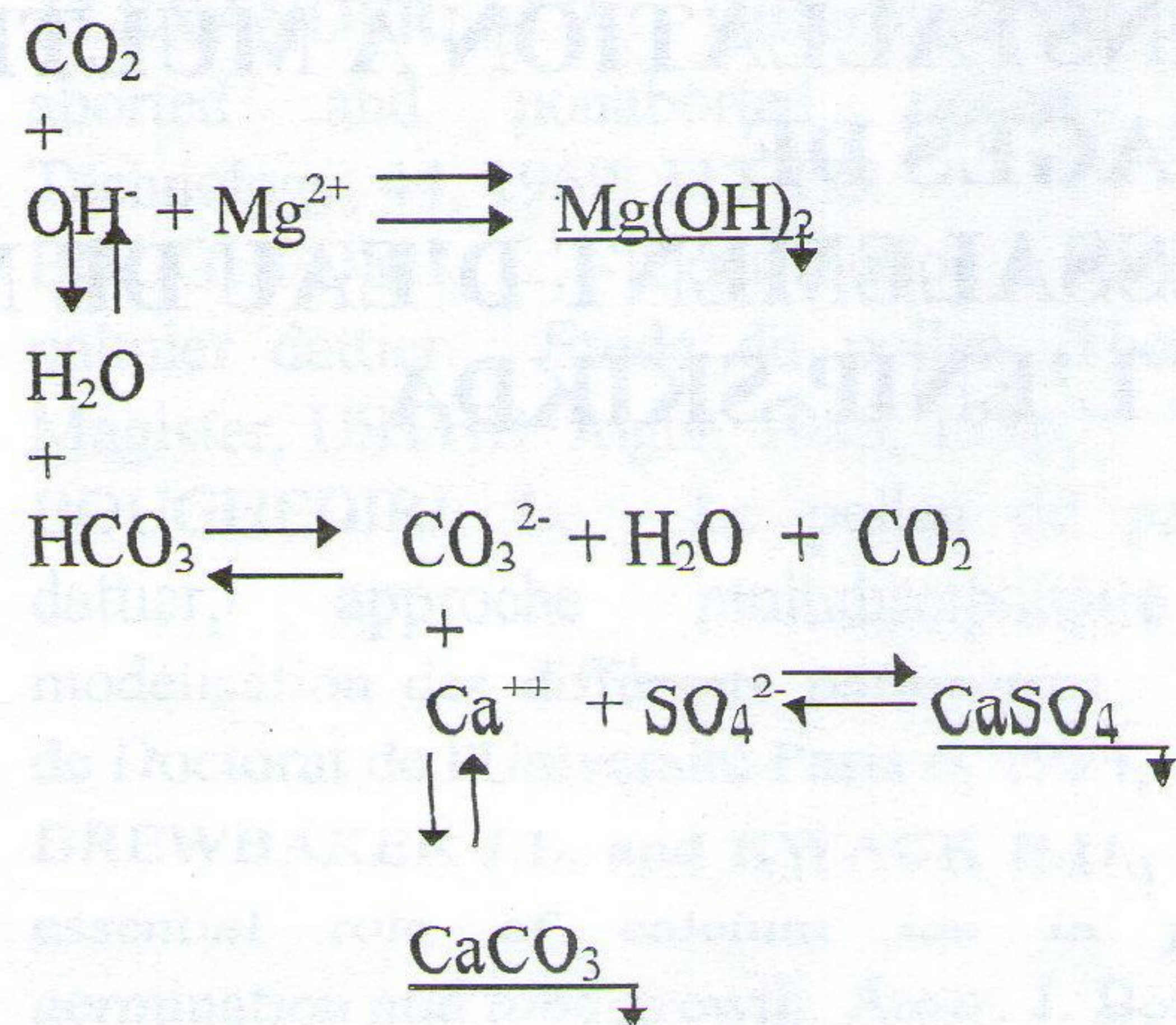


Schéma - 1 : Réactions principales provoquant le dépôt de tartre

La lutte contre ce phénomène consiste donc à rechercher des méthodes de prévention, soit en agissant sur les causes; c'est à dire en éliminant les ions à partir desquels le tartre peut se former, et cela n'est pas possible dans le cas d'une unité de dessalement de l'eau de mer, soit en agissant sur les conséquences de la formation des cristaux. Il faut alors essayer de retarder le phénomène de germination, de favoriser la germination homogène aux dépens de la germination hétérogène, d'orienter les dépôts vers des variétés cristallographiques instables, ou de diminuer la vitesse de croissance des cristaux et par conséquent la fréquence des nettoyages.

Si l'effet des inhibiteurs est connu depuis longtemps, les mécanismes réactionnels mis en jeu, sont restés jusqu'à présent assez flous. La recherche de nouveaux inhibiteurs reste encore des démarches marquées d'un empirisme certain. Et c'est pour cela qu'il est important de spécifier le type d'installation, la nature de

l'eau utilisée et d'une façon générale les conditions dans lesquelles l'efficacité d'un inhibiteur peut être appréciée.

Plusieurs types d'inhibiteurs d'entartrage, qu'ils soient minéraux ou organiques, ont prouvé leur efficacité et sont déjà commercialisés. Les polyphosphates par exemple, s'y adsorbent facilement sur les germes cristallins à cause de leurs charges électriques et surtout de leurs dimensions qui sont proches de celles des structures des ces germes; en effet dans la maille de calcite, les atomes de calcium sont à une distance de 4,96Å les uns des autres alors que dans les polyphosphates, la distance entre les atomes de phosphore est de 4,99Å. Ainsi la croissance cristalline de  $\text{CaCO}_3$  se trouve freinée du fait que les sites peuvent être occupés par les polyphosphates<sup>(5,6)</sup>. L'optimisation des pouvoirs anti-tartre des inhibiteurs doit se faire sur le site comme c'est le cas des Belgard EVN et Belgard EV 2000 dans les unités de dessalement de l'eau de mer au Koweït et en Arabie Séoudite<sup>(7,8,9)</sup>

Plusieurs équipes de recherche, étudient toujours de nouveaux inhibiteurs; en effet, des inhibiteurs à base de dérivés d'imadazole sont utilisés contre la corrosion et l'entartrage dans les eaux chinoises<sup>(10)</sup>, d'autres à base d'aminophosphates comme anti-tartre pour les eaux de la mer caspienne<sup>(11)</sup>, des polymères d'acide aspartique obtenus à partir des amines en tant qu'inhibiteurs dispersants<sup>(12)</sup>, des copolymères contenant des groupes carboxyles à partir d'alcènes  $\text{C}_{3-8}$ , d'anhydrides  $\text{C}_{3-8}$ , d'acides carboxyliques  $\text{C}_{3-8}$ , d'esters et d'éthers<sup>(13)</sup>, d'acides ou des sels de phosphinocarboxyliques contre la formation du tartre en silicates de magnésium<sup>(14)</sup>, des copolymères d'acides acrylique et maléique, contre le tartre en oxydes de magnésium dans les évaporateurs des installations industrielles<sup>(15)</sup> etc...

## PRINCIPE EXPERIMENTAL

Celui-ci consiste à suivre l'évolution de la concentration, en solution d'eau de mer, des

composés principaux qui constituent le tartre et ce en fonction de la température. La diminution de la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  en solution, est due à leur précipitation sous forme de dépôts. Les essais expérimentaux sont effectués au laboratoire dans un autoclave; la solution d'eau de mer est maintenue à température constante donnée pendant 2 heures, elle est ensuite filtrée rapidement pour enlever la majeure partie de la phase solide et enfin elle est analysée. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  restant en solution sont dosés par les méthodes complexométriques usuelles appropriées et dans des conditions analogues afin de minimiser les erreurs systématiques dues aux manipulations.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

En absence d'inhibiteur dans la solution d'eau de mer, la formation du carbonate de calcium solide est maximale aux alentours de 70°C, cela se traduit par une nette diminution de la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  en solution, causée par la rupture de l'équilibre carbonique; en effet les bicarbonates se transforment en carbonates moins solubles. Au delà de cette température, le solide alcalin commence à disparaître pour céder la place à un autre dépôt de tartre non alcalin à savoir; le sulfate de calcium qui est très prononcé à partir de 100°C (Fig.1-a). Quant au tartre au magnésium, il commence à se déposer à partir de 70°C et présente un maximum de forme solide aux environs de 90°C pour se dissoudre de nouveau dans la solution à des températures plus élevées (Fig.2-b). Le type de tartre le plus important, vu qu'il est le produit principal du dépôt solide rencontré dans les tubes du réchauffeur de saumure de l'unité de dessalement, est composé essentiellement de sulfates et surtout de sulfates de calcium. Il commence à apparaître d'une façon nette à partir de 100°C (Fig.3-c).

Le sulfate de calcium peut se présenter sous plusieurs formes : Dans la nature, il est, soit anhydre cristallisant dans un système orthorhombique dont les paramètres de maille

sont  $a = 6,21\text{\AA}$  ;  $b = 6,95\text{\AA}$  ;  $c = 6,96\text{\AA}$  et  $n_\alpha = 1,569$  ;  $n_\beta = 1,575$  ;  $n_\gamma = 1,613$  , soit dihydraté connu sous le nom de gypse, qui cristallise en fines aiguilles dans un système monoclinique dont les paramètres de maille sont  $a = 10,47\text{\AA}$  ;  $b = 15,15\text{\AA}$  ;  $c = 6,28\text{\AA}$  ;  $\beta = 99^\circ$  et  $n_\alpha = 1,52046$  ;  $n_\beta = 1,52260$  ;  $n_\gamma = 1,52962$ . La

forme hémihydratée du sulfate de calcium qui est le constituant principal du plâtre, n'est stable que dans certaines conditions de température et cristallise dans un système triclinique-pseudo hexagonal dont les paramètres de maille sont  $a = 11,94\text{\AA}$  ;  $b = 9,63\text{\AA}$  ;  $c = 12,70\text{\AA}$  et  $\beta = 90^\circ$ . Ces différentes formes peuvent être obtenues selon les processus suivants<sup>(3)</sup> :

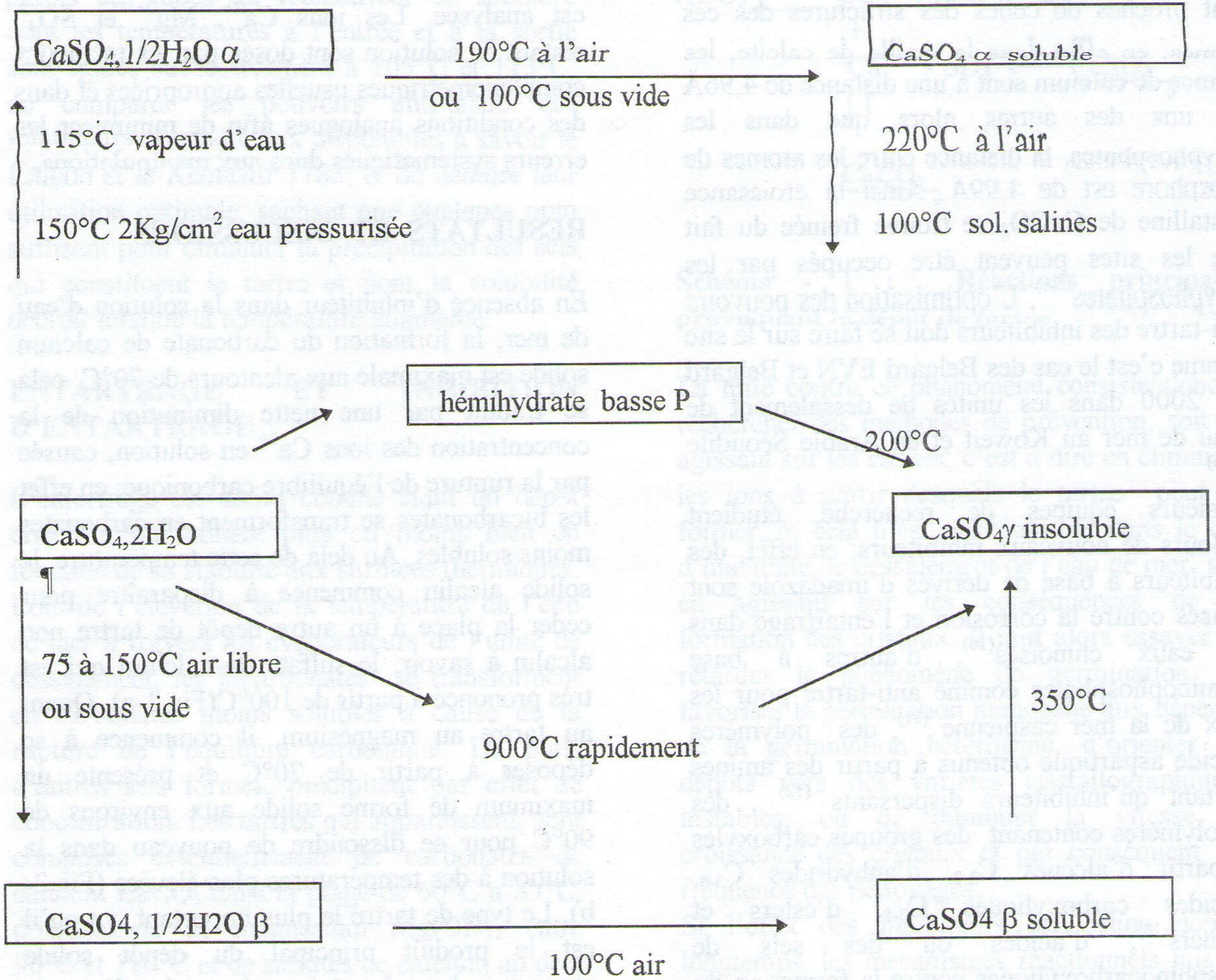


Schéma 2 : Déshydratation du gypse

Parmi les inhibiteurs les plus commercialisés, le Kémazur 1183 et le Calgon, présentent des pouvoirs anti-tartre appréciables. Etant donné que la température du réchauffeur de saumure de l'unité de dessalement d'eau de mer de Skikda, est dans l'intervalle 105°C-113°C, Les

essais effectués au laboratoire, sont axés sur l'évolution de la concentration des ions sulfates en solution d'eau de mer vu qu'ils sont les plus pondérants dans ce domaine de température. En effet, à 105°C et 110°C, température expérimentale maximale obtenue dans

l'autoclave (les parois de ce dernier ne résistent pas à des pressions correspondant à des températures supérieures à 110°C), la présence de l'inhibiteur que ce soit le Calgon ou le Kemazur, dans la solution fait diminuer le dépôt de tartre, ceci est traduit par l'augmentation des ions sulfates dans la solution (Fig.2). La quantité de l'inhibiteur dans l'intervalle de 2ppm à 10ppm n'a pas beaucoup d'effet vu qu'un semblant de palier est atteint rapidement à partir de 2ppm qui pourrait être considéré comme étant une concentration optimale.

D'autre part, les microphotographies à échelles proportionnelles, des cristaux des différents tartres, obtenues au moyen d'un microscope électronique, montrent que la présence d'inhibiteurs d'entartrage dans la solution d'eau de mer, freine la croissance des germes cristallins. Les cristaux des tartres déposés à 110°C lorsque la solution d'eau de mer contient 2ppm de Calgon ou de Kemazur, sont de dimensions plus petites que dans le cas d'une solution sans inhibiteur (Photo.1,2,3). Et la structure cristalline de ces échantillons paraît plus amorphe en présence qu'en absence d'inhibiteurs. Ces phénomènes sont très prononcés surtout dans le cas du Calgon.

Ainsi, l'utilisation d'une faible quantité de Calgon en tant qu'inhibiteur d'entartrage, entraîne une diminution du dépôt de tartre dans le réchauffeur de saumure ce qui implique des arrêts moins fréquents de l'unité industrielle. De plus, la forme des cristaux obtenus, indique que la germination est moins hétérogène à cause de la structure plus amorphe d'où leur élimination physique plus facile lors des nettoyages

## CONCLUSION

L'entartrage du réchauffeur de saumure à l'unité de dessalement d'eau de mer de Skikda, a un effet néfaste sur la production de l'eau distillée. Pour lutter contre ce phénomène, l'utilisation d'un inhibiteur d'entartrage, s'avère indispensable. En effet, après avoir déterminé le type de tartre qui se dépose au delà de 100°C correspondant aux températures de

fonctionnement du réchauffeur de saumure, l'on constate qu'une concentration de quelques ppm de Kemazur 1183 ou de Calgon, dans la solution d'eau de mer, suffit pour prévenir contre l'entartrage. Leur pouvoir anti-tartre, surtout celui du Calgon, consiste à diminuer la croissance des germes cristallins des composés sulfatés qui constituent essentiellement le tartre concerné. La concentration optimale d'inhibiteur dans la solution est de 2ppm dans un circuit fermé, elle serait probablement un peu plus élevée dans le cas d'un circuit ouvert de l'unité industrielle et pourrait être déterminée sur une installation pilote ou carrément sur le site.

L'utilisation d'une faible quantité de Calgon en tant qu'inhibiteur d'entartrage à l'unité de dessalement d'eau de mer de Skikda, entraîne non seulement une augmentation de la production d'eau distillée, mais aussi une diminution de la fréquence des arrêts de l'unité pour procéder à la maintenance surtout du réchauffeur de saumure.

## Références

- 1- P. Courvoisier et col. B.I.S.T. du C.E.A. , 1969, 133, 27
- 2- J. Weber et K. Knopf Actes du congrès, Traitement et conditionnement des eaux industrielles, 36ème journée internationale. Cebedeau, Liège, 25-27 mai 1973 P. 271.
- 3- R. Guillermin . Précipitation du sulfate de calcium sur parois chaudes. Thèse de Doctorat d'Etat, n° ordre 197, Lyon 1973.
- 4- A. Porteous . Degreement, Momento Technique de l'Eau, 8ème Edition Chapitre 14, 1978.
- 5- J.P. Barbier, J. Cordonnier et J. Gabriel
- 6- T.S.M. L'Eau avril 1990. ; International Corrosion of water Distribution System, 1988.
- 7- H.R. Trussel et Col. Evaluation of Belgard EVN 2000 as antiscalant control additive in. MFS plants
- 8- S.A. Al-Salah, A.R. Khan, M. Balaban . Desalination, 1994, vol. 97, n°1-3, pp 87-96. Comparative study of two anti-scale agents Belgard EVN and Belgard . EV 2000 in multi-

stage flash distillation plants in Kuwait. 8- S.A . Desalination; 1994 vol. 97, n°1-3, PP 97-107.

9- Al-Zahrani et Col . Using different types of anti-scalants at the Al-Jubail Power and desalination Plant in Saudi Arabia Desalination, 1994, vol. 97, n°1-3, pp 17-28. S. Al-Zahrani et Col.

10- Wang Yong, Wang Jian-Hua . Inhibitor prevents corrosion scale in chinese water flood. Oil and Gas Journal, 1994, vol. 42, n°11, pp 70-72.

11- O.D. Linnikov et Col. Efficiency of two prevention methods for desalting caspian seawater Desalination, 1993, vol. 89, n°3, pp 311-323.

12- M. Kroner et Col . Preparation of polymers of aspartic acid for use as scale

inhibitors dispersants, etc...Ger offen 940707, Pat. n° 4300020, 1994.

13- W. Denzinger et Col . Water soluble carboxyl group containing copolymers for use as scale inhibitors.Ger offen 950302, Pat. n° 4328817, 1995.

14- R.J. Lipinski, K.Y. Chang, Process for dissolving and removing scale from aqueous systems. US 900403, Pat. n° 4913823, 1990.

15- S. Yamaguchi et Col.Inhibitors for magnesium oxide scaling in seawater evaporation apparatus. Japan Kokai, Tokyo Koho, 9103015, Pat. n° 9160798, 1991.

- \* Institut de chimie industrielle, Université de Annaba
- \*\* Institut de chimie, Université de Annaba
- \*\*\* ENIP, DRI, Skikda