



Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf-Oran
Faculté de Chimie
Département de Chimie Organique Industrielle

TRAITEMENT ET CONDITIONNEMENT DES EAUX
DE PROCESS

Cours destinés aux étudiants de Master 2
Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement (GPE)

Réalisé par : D^r DJEDIAI Houria
Maitre de conférences B

2016/2017

PREFACE

Le module de traitement et conditionnement des eaux industrielles est destiné aux étudiants de Master 1 du Génie des Procédés de l'environnement et aux élèves ingénieurs ayant des notions de base en Chimie générale en thermodynamique et en chimie physique. L'objectif de ce support de cours est l'explication et l'application des principes fondamentaux de la thermodynamique pour comprendre les notions de base des procédés de traitement des eaux industrielles, pour une meilleure gestion et surtout une amélioration du rendement de production industrielle.

Ce présent polycopié mets à la disposition des étudiants de Master les outils nécessaires au traitement des eaux industrielles particulièrement les eaux de chaudières ainsi que le suivi des circuits de refroidissements, ce support de cours permettra aussi une meilleure maîtrise de la gestion des eaux industrielles afin d'assurer meilleur rendement à moindre coût.

Le but essentiel de ce cours est d'aider les étudiants à mieux comprendre, du point de vue d'un chimiste, comment gérer, améliorer les procédés d'utilisations et de traitement des eaux industrielles.

D' DJEDIAI Houria

INTRODUCTION

Dans ce polycopié, nous avons donné un aperçu sur l'importance de l'eau dans l'industrie, l'importance des propriétés physico chimiques de l'eau dans le traitement des eaux industrielles

Les systèmes de refroidissement sont fondés sur les principes de la thermodynamique. Ils facilitent les échanges de chaleur entre le fluide de procédé et le réfrigérant ainsi que le rejet de la chaleur non récupérable dans l'environnement. Les systèmes de refroidissement industriel peuvent être classés selon leur conception et le type de réfrigérant utilisé: eau ou air ou une combinaison des deux.

Les échangeurs de chaleur améliorent l'échange de chaleur entre le fluide de procédé et le réfrigérant. Le réfrigérant transporte la chaleur dans le milieu ambiant. Dans les systèmes en circuit ouvert, le réfrigérant est en contact avec le milieu ambiant. Dans les systèmes en circuit fermé, le réfrigérant ou le fluide de procédé circule dans des tubes ou des serpentins et il n'est pas en contact direct avec l'environnement.

Les systèmes à une passe sont généralement utilisés dans des installations de grande capacité localisées sur des sites disposant de sources d'eau de refroidissement et d'eaux de surface suffisantes. En l'absence de source d'eau sûre, on utilise des systèmes de refroidissement forcé (tours de refroidissement, également appelées aéro réfrigérants).

Un deuxième chapitre va porter, les caractéristiques et le traitement des eaux de chaudières, différentes filières de traitement spécifiques aux chaudières basse, moyenne et haute pression seront élaborées.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude des différents types de circuits de refroidissement voire les circuits ouverts, fermés, semi fermés, nous exposerons aussi les problèmes, d'entartrage, de corrosion et de salissures rencontrés dans ces circuits. Enfin pour clôturer ce chapitre, nous élaborons les différentes méthodes de traitements des eaux de chaudières, Traitement de l'appoint.

SOMMAIRE

Introduction générale

Chapitre I: Les eaux de refroidissement

I.1.Généralités sur l'eau	P 1
I.2 Les propriétés physiques et chimiques de l'eau	P 1
I.2.1.Les propriétés physiques de l'eau	P2
• La viscosité	P2
• Tension superficielle	P3
I.2.2.Les propriétés thermiques	P3
I.2.3Les propriétés électriques	P4
I.2.4. Les propriétés optiques	P4
I.3. Unités usités en analyse des eaux	P5
I.4. Les paramètres globaux de la qualité des eaux	P6
I.4.1. Eléments physico chimiques majeurs prépondérants	P6
I.4.1.1 Température et pH	p7
I.4.1.2. Conductivité électrique	P7
I.4.1.3Détermination de la minéralisation globale	P7
I.4.1.4.Résidu Sec	P8
I.4.1.5.Dureté ou titre hydrotimétrique (TH)	P8
I.4.1.6. Alcalinité et titre Alcalimétrique	P9
.I.5.Les eaux industrielles	P11
I.5.1. Les principales utilisations des eaux industrielles	P11
I.5.1.1.Le recyclage sans altération de l'eau	P13
I.5.1.2.recyclage avec altération de l'eau	P15
I.5.1.3.Réutilisation d'eau ou utilisation en cascade	P15
I.5.2.Choix des sources d'eau	P16

Chapitre II: Traitement des eaux de chaudières

II.1.Spécification des eaux de chaudières	P17
II.1.1 Thermodynamique de la vapeur d'eau	P17
II.1.1.1 Les unités	P17
II.1.1.2 ILes changements d'états de la matière	P17

Diagramme de MOLLIER	P19
Exemples	P20
II.1.2 Principe de fabrication de la vapeur	P22
II.1.2.1 La qualité de l'eau d'alimentation d'un générateur de vapeur conventionnel	P23
II.1.3. Principaux problèmes liés à l'emploi de l'eau brute	P24
II.2 Traitement des eaux de chaudières	P27
II.2.1. Alcalinisation et pH	P27
II.2.1.1 Soude caustique	P27
II.2.2 Dégazage	P28
II.2.3. Emploi des phosphates	P29
II.2.4. Inhibiteur de corrosion	P30
II.2.5. Conditionnement antiprimage	P32
II.3. Contrôle des eaux de chaudières	P32

Chapitre III: Traitement des eaux de refroidissements

III.1. Les circuits de refroidissements	P33
III.1.1. Les Circuits ouverts	P34
III.1.2. Les Circuits semi fermés	P34
III.1.3. Les circuits totalement fermés	P37
III.2 Problèmes posés par circuits de refroidissements	P37
III.2.1. Entartrage	P37
III.2.2 corrosion	P39
III.2.3. Encrassement biologiques des circuits	P40
III.3. Traitement et Conditionnement des eaux de refroidissements	p41
III.3.1. Protection contre les risques d'entartrage et de corrosion	P41
III.3.2. Procédé dit d' «équilibre naturel»	P41
III.3.3. Procédé avec inhibiteurs d'entartrage	P42
III.3.4. Avantage et limites des procédés retardateurs de précipitation	P42
III.3.5 Amélioration obtenus par l'apport d'inhibiteurs complémentaires	P42
III.3.6 Proc2dés avec inhibiteurs de corrosion	P43
III.3.7 Protection contre les salissures et les développements biologiques	P43

REFERENCES

1. RODIER.J, L'analyse de l'eau, 9^{ème} Edition, DUNOD, PARIS, 2009
2. MORAN.F, Traitement des eaux des circuits de refroidissements, Société Concorde Chimie France, Editions Parisiennes.
3. MORAN.F, Traitement des eaux de chaudières, Société Concorde Chimie France, Editions Parisiennes.
4. DEGREMONT SUEZ, Mémento technique de l'eau, Tome1, 10^{ème} édition Lavoisier.
5. DEGREMONT SUEZ, Mémento technique de l'eau, Tome2, 10^{ème} édition Lavoisier.
6. SIGG.L, BEHRA.P,STUMM .W, Chimie des milieux aquatiques, 5^{ème} édition , DUNOD,2014.
7. Commission Européenne, document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Systèmes de refroidissement industriels, Décembre 2001,

Chapitre I: Les eaux de refroidissement

I.1. Généralités sur l'eau

L'eau est un constituant essentiel de tous les organismes vivants et est le milieu à partir duquel la vie a évolué et dans lequel la vie existe., l'eau douce est inégalement répartie sur terre ce qui engendre de sérieux problèmes entre les pays et des conflits surviennent souvent sur le problème d'approvisionnement en eau.

Tableau. I.1. les réserves en eau sur la terre

Localisation	Planète	Pourcentage
Eaux superficielles		
Lacs	125 000	0.009
Rivières	1300	
Glaciers	200 000	0.015
Calottes glacières	28 800 000	2.1
Lacs salés	100 000	0.007
Eaux sol et sous sol		
Humidité du sol	65 000	0.005
Eaux souterraines		
0 à 1000 m	4 000 000	0.29
< 1000 m	4 000 000	0.29
Atmosphère	13 000	0.01
Océans	1 320 000 000	97.0
TOTAL	1 360 000 000	100

I.2 Les propriétés physiques et chimiques de l'eau

- L'eau est un composé incolore, inodore constitué de molécules. chaque molécule d'eau est formé d'un atome d'Oxygène et de deux atomes d'hydrogène que l'on représente par :

H_2O La structure de l'eau dépend de son état physique :

- L'état gazeux : (vapeur) correspond à la formule chimique de l'eau.
- L'état liquide et solide de l'eau : la structure tétraédrique est due à l'arrangement et l'association des molécules sous l'influence des liaisons intermoléculaires dites liaisons hydrogène.

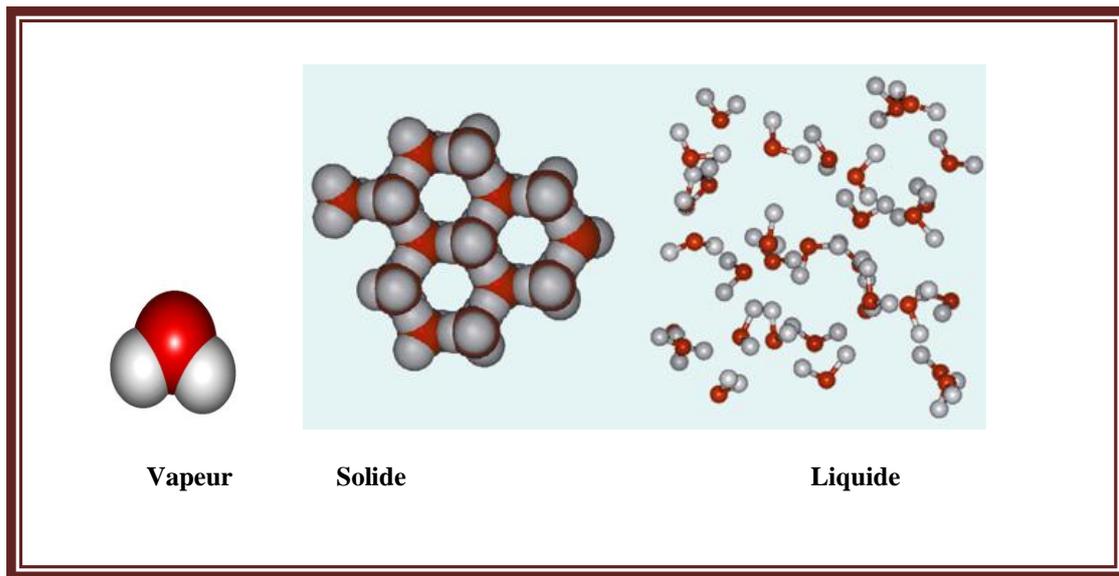


Figure 1.1. Les molécules d'eau à l'état gazeux, liquide et solide

I.2.1. Les propriétés physiques de l'eau

Les propriétés physiques de l'eau qui font de l'eau un liquide essentiel à la vie sont toutes reliées à sa structure moléculaire à sa masse volumique, sa viscosité, sa conductivité et sa tension superficielle, ils interviennent d'une manière directe dans les procédés de traitement de l'eau.

Son grand pouvoir de solubilisation lui permet de véhiculer les nutriments aussi bien à l'intérieur des organismes vivants qu'à l'extérieur.

- La masse volumique : $\rho = m/V$ unité Kg/m^3 (I.1)

Elle varie avec la température et la pression

- Conséquences naturelles : stratification des lacs
- Conséquences au niveau de la STEP : remontée des boues

Exemple1: Si 5 m^3 de certaines huiles pèsent 45 kN, calculer le poids spécifique, la densité, et la masse volumique de l'huile.

Réponse1: 9 KN/m^3 ; 0.917 ; 914.43 Kg/m^3

Exemple2 : Déterminer la densité de l'air sous un vide de 440 mm Hg, à $-40 \text{ }^\circ\text{C}$

Réponse2: 0.615 Kg/m^3

- **La viscosité**

Elle exprime la résistance du fluide à s'opposer aux divers mouvements soit internes de turbulence soit globaux (écoulement).

On distingue deux types de viscosités :

- La viscosité dynamique (μ) donnée par le rapport de la contrainte tangentielle (T) et le gradient de la vitesse (dv/dy) perpendiculaire au plan de glissement.

$$\mu(\text{Pa.s}) = T / (dv/dy) \quad (\text{I.2})$$

- La viscosité cinématique (ν) définie par le rapport de la viscosité dynamique (μ) à la masse volumique ρ d fluide

$$\nu (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = \mu (\text{Pa.s}) / \rho (\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}) \quad (\text{I.3}).$$

La viscosité diminue lorsque la température augmente (voir tableau) et elle augmente avec la teneur en sels dissous; l'eau de mer est plus visqueuse que l'eau de la rivière.

Exemple3: Calculer la viscosité d'une suspension d'un solide en eau, obtenue dans un récipient dans lequel, à $V = 10 \text{ m}^3$ d'eau, on ajoute $m = 1\,000 \text{ kg}$ de produit solide. Température de la suspension : $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ Densité relative de la phase solide : $d = 1,2$

Réponse 3 : $\mu_{\text{suspension}} = 1,19 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$

• Tension superficielle

Elle caractérise les propriétés des interfaces. C'est la force de traction qui s'exerce à la surface du liquide en tendant toujours à réduire le plus possible l'étendu de cette surface.

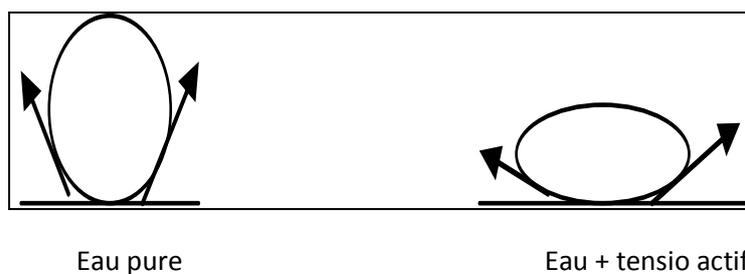


Figure I.2. Les forces d'attraction appliquées à la surface d'une goutte d'eau

I.2.2. Les propriétés thermiques

- La chaleur massique de l'eau appelé aussi capacité thermique à 20°C est de $4,18 \text{ KJ/Kg.C}$.

$30^\circ\text{C} \longrightarrow 4,1784 \text{ KJ/Kg.C}$ un minimum

$100^\circ\text{C} \longrightarrow 4,2159 \text{ KJ/Kg.C}$

- Les enthalpies (chaleur latente) de l'eau à pression normale et température de 100°C

Pour la fusion : $L_f = 334 \text{ kJ/Kg}$ ou $6,01 \text{ KJ/mol}$

Pour la vaporisation $L_v = 2259 \text{ KJ/Kg}$ ou $40,657 \text{ KJ/mol}$

L'importance de cette propriété thermique fait que l'eau est utilisée comme fluide caloporteur.

I.2.3 Les propriétés électriques

- La constante diélectrique (ϵ) ou permittivité d'un matériau est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le matériau. pour l'eau la valeur étant de 80 $F.m^{-1}$.
- la conductivité électrique et la résistivité de la l'eau. elle augmente avec la concentration des sels dissous varie en fonction de la température l'eau est légèrement conductrice.
- la conductivité de l'eau croît avec la minéralisation et la température

Unité de mesure de :

- la conductivité : Siemens / cm ou $\mu S / cm$
- la résistivité : ohm.cm

En mesurant la conductivité ou la résistivité, et en utilisant des abaques, on peut déterminer la salinité ou la minéralisation totale d'une eau.

I.2.4. Les propriétés optiques

La transparence de l'eau dépend de la longueur d'onde qui la traverse. L'eau absorbe bien l'UV mais l'IR pénètre à peine l'orange et le rouge sont fortement absorbé d'où la couleur bleue transmise en couche épaisse (océans et mers).

- **Les propriétés chimiques de la molécule d'eau**
 - L'enthalpie de formation de la molécule d'eau 242 KJ.mol^{-1} élevée
 - Une forte Polarité $\mu = 1.84 \text{ D}$
 - une constante diélectrique $\epsilon = 80 \text{ F.m}^{-1}$

Toutes ces propriétés chimiques favorisent sa grande stabilité et son aptitude à dissoudre la majorité des substances minérales.

- **Solubilité des substances chimiques dans l'eau**

Solubilité des gaz : Les molécules fortement polaires (CO_2 ; H_2S) sont plus solubles que les autres gaz

Tableau. I.1. Solubilité des gaz sous ne pression de gaz pur de 1 bar

Gaz	Solubilité à 10°C en mg.L^{-1}
N_2	23.2
O_2	54.3
CO_2	2318
H_2S	5112
CH_4	32.5
H_2	1.6

○ **Solubilité des liquides**

La solubilité d'un liquide dans l'eau dépend de sa polarité, les molécules qui comprennent des groupements fonctionnels (OH; SH; NH₂) sont très polaires et donc très solubles dans l'eau d'autres liquides non polaires tels que les hydrocarbures le tétrachlorure de Carbone. Les graisses sont très. peu solubles dans l'eau.

○ **Solubilité des Solides**

La solubilité augmente avec le pouvoir polarisant des ions tels que les sulfates de Mg et de Ca. La soude et le NaCl. La solvatation des ions crée une organisation des molécules sur plusieurs couches par conséquent la structure des solutions est très différente de celle de l'eau pure

○ **Concentration et activité**

L'activité est une grandeur thermodynamique liée à la concentration par un facteur appelé coefficient d'activité noté γ ou f

$$a_B = f_B \cdot X_B \quad (I.4)$$

a_B : activité relative du soluté B . X_B = la fraction molaire du soluté B

$f_B \longrightarrow 1$ pour les solutions très diluées

I.3. Unités usités en analyse des eaux

– **Le Milliéquivalent gramme**

Unité utilisée par les chimistes pour la concentration des ions : meq / L (milli-équivalent par litre), plus pratique que le mg/L, elle traduit la capacité des ions à se lier entre eux, elle permet par exemple de comparer la quantité de cations à la quantité d'anions.

Normalité ou 1 eq = masse molaire /valence

Exemple :

1. valence du calcium $Ca^{2+} = 2$ (libère 2 électrons), Masse molaire = 40 g/mol \Rightarrow 1 meq/L de Ca = $40/2 = 20$ mg/L
- 2.

– **Le degré hydrotimétrique**

De nombreux pays ont adopté des variantes dans la définition de la duresté.

- Le degré hydrotimétrique ou degré français (°H ou °F) représente la duresté d'une solution contenant 10 mg de carbonate de calcium au litre, soit 4 mg de calcium, c'est-à-dire 1/5 de milliéquivalent ou 0,1 mmol/L. Inversement, 1 mEq de Ca = 5 °H ou 5 °f.

- Le degré hydrotimétrique allemand (°DH) représente la dureté d'une solution contenant 10 mg d'oxyde de calcium par litre.
- Le degré hydrotimétrique anglais (°Clark) représente la dureté d'une solution contenant un grain de carbonate de calcium par gallon impérial soit 14,3 mg / L.
- Le degré hydrotimétrique américain s'exprime en ppm ou en mg / L de carbonate de calcium.

Tableau.1.2. Les unités usuelles de la dureté

unité A = X unité B		unités B					
		meq/L	degré français	degré anglais	degré américain	degré allemand	ppm ou mg/L de CaCO ₃
unités A	meq/L	1	5	3,496	2,911	2,8	50
	degré français	0,2	1	0,699	0,582	0,56	10
	degré anglais	0,286	1,43	1	0,832	0,8	14,298
	degré américain	0,343	1,717	1,201	1	0,961	17,173
	degré allemand	0,357	1,785	1,248	1,039	1	17,857
	ppm ou mg/L de CaCO ₃	0,02	0,1	0,069	0,058	0,056	1

I.4. Les paramètres globaux de la qualité des eaux

- Matières en solution
- Eléments majeurs, fondamentaux et caractéristiques
- Unités usitées en analyse des eaux
- Vérification de l'analyse de l'eau
- Salinité ou minéralisation
- Duretés et titres hydrotimétriques
- Titres alcalimétriques et composition alcaline de l'eau
- Equilibre calcocarbonique et équilibres carboniques
- Agressivité de l'eau (Indice de Langelier et graphiques, Indice de Ryznar, Détermination du pHs par le calcul, Indice d'entartrage de Puckorius, Indice de Stiff et Davis, Indice de Larson, Indice de Leroy, Indice d'agressivité)

I.4.1. Eléments physico chimiques majeurs prépondérants

- Les cations prépondérants : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} .
- Les Anions : les Chlorures Cl^- , les Nitrates NO_3^{2-} , Sulfates SO_4^{2-} ils correspondent à la somme des Acides Forts (SAF) en plus des ions OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- .

Salinité totale d'une eau = cations + anions

Pour mesurer la salinité, on peut la rapprocher de la résistivité, ou conductivité :

I.4.1.1 Température et pH

Paramètre facile à mesurer et à modéliser dans les plans d'eau, c'est un paramètre indicateur d'effets anthropiques locaux (rejets thermiques) ou globaux (effet des gaz à effet de serre), réagissant fortement sur les écosystèmes aquatiques (faune & flore)

- Physiquement : solubilité de l'oxygène
- Chimiquement & physiologiquement : cinétiques, métabolisme

I.4.1.2. Conductivité Electrique

La conductivité de l'eau croît avec la minéralisation et la température. En mesurant la conductivité ou la résistivité, et en utilisant des abaques, on peut déterminer la salinité ou la minéralisation totale d'une eau.

Unité de mesure de la conductivité : Siemens / cm ou $\mu\text{S} / \text{cm}$

Unité de mesure de la résistivité : ohm.cm

I.4.1.3 Détermination de la minéralisation globale

Il existe une relation entre la teneur en sels dissous d'une eau et sa conductivité. Toute fois la minéralisation déterminée par pesée du Résidu Sec n'est pas rigoureusement identique à celle calculée à partir de la conductivité.

En fait, le calcul de la minéralisation à partir de la conductivité ne permet pas d'avoir une valeur exacte.

On obtient une approximation de la teneur globale en sels dissous (Minéralisation) en utilisant le tableau suivant.

Tableau. I.3. Détermination de la minéralisation en mg/l = C_{25} X coefficient

Conductivité en $\mu\text{S}/\text{cm}^2$	Minéralisation en Mg/l
Conductivité inférieur à 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1.365079 x conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$
Conductivité comprise entre 50 et 166 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.947658 x conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$
Conductivité comprise entre 166 et 333 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.769574 x conductivités $\mu\text{S}/\text{cm}$
Conductivité comprise entre 333 et 833 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.715920 x conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$
Conductivité comprise entre 833 et 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.758544 x conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$
Conductivité supérieur à 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	0.850432 x conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$

[J.RODIER édition 1996]

I.4.1.4. Résidu Sec

Le Résidu sec correspond au poids de la totalité des matières dissoutes par litre d'eau. On l'obtient en évaporant l'eau après élimination des matières en suspension.

Les étapes à suivre sont :

- 1- Pesée des capsules en aluminium qui sont numérotées au fur et à mesure.
- 2- Filtration rapide de l'eau non diluée sur filtres à plis. Le filtrat est recueilli dans des ballons Jaugés de 50 ml préalablement rincée à l'eau distillée. Ajustage des ballons au trait de Jauge.
- 3- On transvase alors chaque échantillon dans la capsule qui lui correspond en rinçant le ballon avec un peu d'eau distillée.
- 4- Les capsules sont placées à l'étuve pour une durée de 20 heures. La température doit être voisine de 110°. Il est conseillé d'entrouvrir l'étuve pendant les premières heures afin de faciliter le dégagement de vapeur d'eau.
- 5- Après 20 heures de séchage on procède à la pesée des capsules. Le résidu sec est très avide d'eau et fixe rapidement l'humidité de l'air. Par conséquent, il faut éviter tout séjour prolongé à l'air libre. On retire ainsi une vingtaine de capsules de l'étuve en les enfermant aussitôt dans un dessiccateur garni de desséchant frais. Elles seront pesées une à une et pour aller vite, on réglera la balance sur le poids de la capsule vide avant de sortir l'échantillon du dessiccateur. Afin d'avoir une série homogène de détermination on s'efforcera de respecter toujours les mêmes délais entre la sortie du dessiccateur et la lecture du poids.

$$\text{Le Résidu Sec est égal à } RS = 20 (P - T) \quad (I.5)$$

Où P = Poids plein et T = Tare

I.4.1.5. Dureté ou titre hydrotimétrique (TH)

La dureté est encore appelée dureté calcique et magnésienne ou consommation de savon. Elle s'exprime en milliéquivalents de concentration en CaCO_3 .

On distingue :

- La dureté totale ou titre hydrotimétrique TH qui est la somme des concentrations calcique et magnésienne.
- La dureté calcique: exprime la teneur globale en sels de calcium.
- La dureté magnésienne: correspond à la teneur globale en sels de magnésium.
- La dureté carbonatée (TAC): est la teneur en hydrogénocarbonate et carbonate de calcium et de magnésium.

La dureté permanente ou non carbonatée P : correspond à la dureté qui persiste après ébullition de l'eau. Elle représente la teneur en sulfates et chlorures de calcium et de magnésium.

$$P = TH - TAC \quad (I.6)$$

– **la dureté temporaire** : est la différence entre la dureté totale et la dureté permanente

$$TH - P \quad (I.7)$$

- Classification des eaux selon leur dureté :
 - si $TH < 10^\circ F$ eaux douces
 - si $10 < TH < 30^\circ F$ eaux moyennement dures
 - si $TH > 30^\circ F$ eaux dures à très dures

I.4.1.6. Alcalinité et titre Alcalimétrique

➤ **le titre alcalimétrique TA** : correspond aux alcalis libres et aux carbonates alcalins caustiques

- TA : Titre Alcalimétrique = $[OH^-] + 1/2 [CO_3^{2-}]$: correspond à la concentration de l'eau en ions OH⁻ (alcalinité libre) et 1/2 de la concentration en ions carbonates, si pH d'une eau < 8,2, alors TA = 0
- TAC, titre alcalimétrique complet = $[OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$: correspond à la concentration de l'eau en ions OH⁻, en ions carbonates CO_3^{2-} et bicarbonates HCO_3^- , le TAC est toujours > TA

➤ **Méthode graphique de détermination de l'indice de RYZNAR (IR)**

$$IR = 2pH_s - pH(\text{réel}) \quad (I.8)$$

$$pH_s = pTHCa + pTAC + C \quad (I.9)$$

C : est fonction de la force ionique ou de la salinité totale et de la température

On peut donc déterminer pH_s graphiquement (voir graphique) ou par calcul connaissant :

- Le pH de l'eau d'apponit
- Le THCa
- Le TAC
- La Salinité ou la résistivité
- La température

Selon RYZNAR : $IR = 2pH_s - pH(\text{réel})$

$IR < 3.7$	Eau	très entartrante
$3.7 < IR < 6.4$	Eau	moyennement entartrante
$6.4 < IR < 6.65$	Eau	légèrement entartrante

$IR = 6.65$	Eau	à l'équilibre
$6.65 < IR < 6.9$	Eau	légèrement corrosive
$6.9 < IR < 8.7$	Eau	Moyennement corrosive
$8.7 < IR$	Eau	très corrosive

Sachant que l'eau est normalement soit entartrante soit agressive et que la corrosivité augmente avec l'Indice de Ryznar .

Exemple :

Soit une eau d'appoint ayant les caractéristiques suivantes :

- pH(réel) = 8
 - TH calcique de 12 °F
 - TAC =
 - T= 15°C
- Déterminer graphiquement le pHs et calculer l'Indice de Ryznar de cette eau.

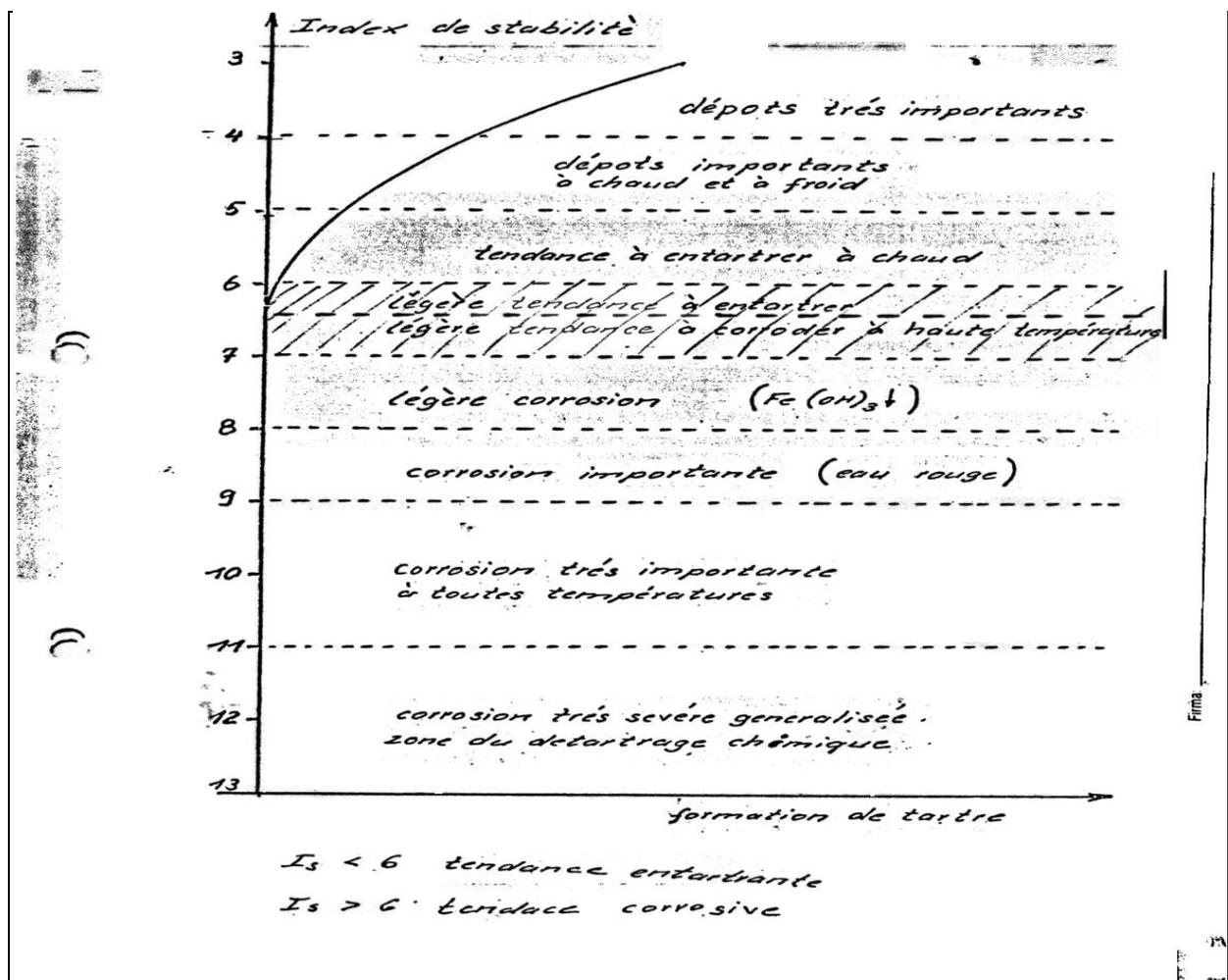


Figure I.3. Classification des eaux selon Indice de Ryznar

Determination de pHs.

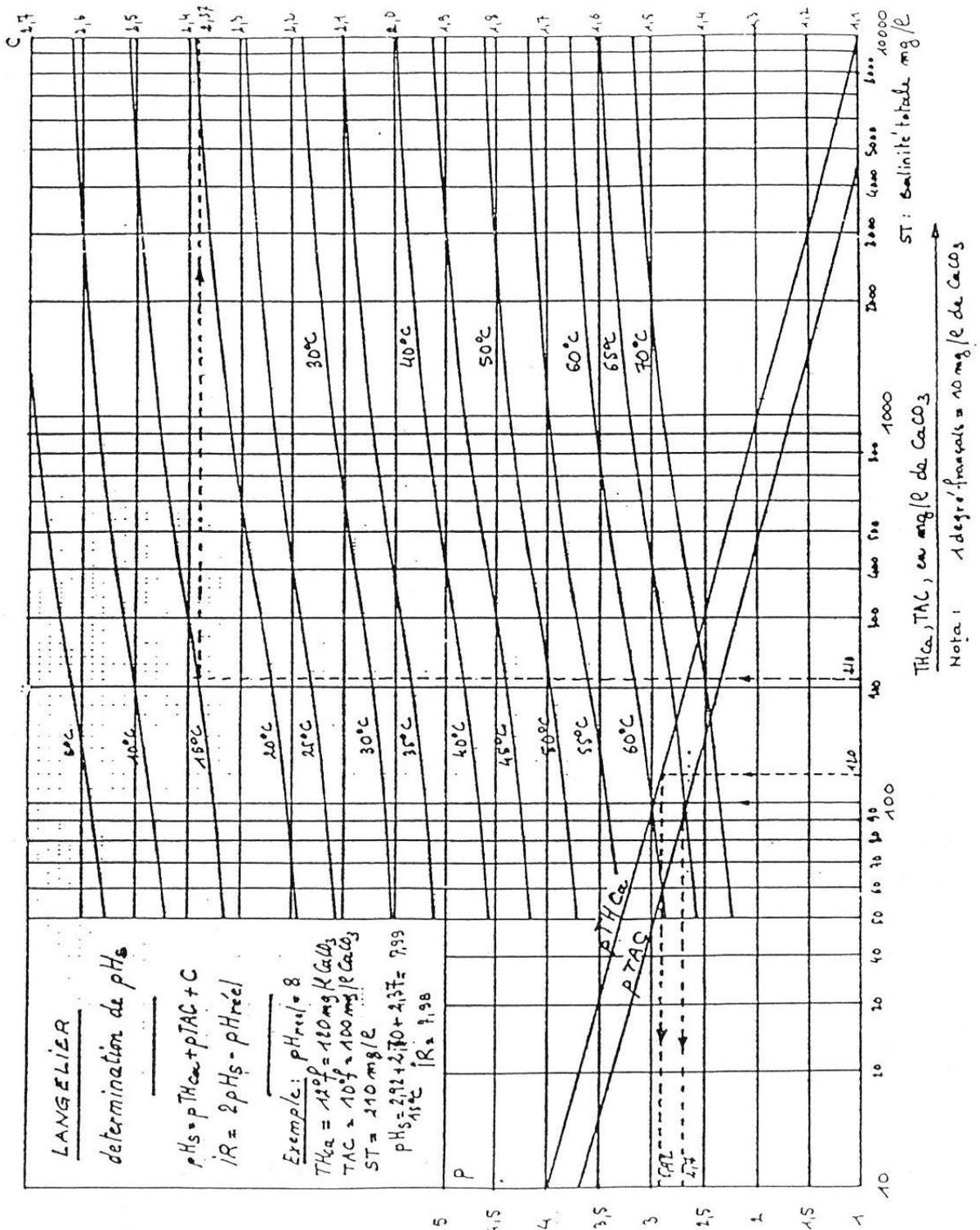


Figure I.4. Détermination graphique du pH de saturation diagramme de LANGELIER

I.5. Les eaux industrielles

La consommation de l'eau en industrie étant non négligeable.

Tableau.1.4. Consommation d'eau dans les circuits de refroidissements par type d'industrie

Type d'industrie		Consommation
Industrie des engrais	Ammoniaque	250 à 350 m ³ par tonne
	Urée	80 à 100 m ³ par tonne
Sidérurgie	Cokeries	0.8 à 10 m ³ par tonne de coke
	Hauts Fourneaux	1 à 30 m ³ par tonne de fonte
	Convertisseurs	3 à 10 m ³ par tonne d'acier
	Coulée continue	5 à 20 m ³ par tonne d'acier
	Trains à bande	10 à 20 m ³ par tonne d'acier
	Trains à fil	2 à 8 m ³ par tonne d'acier
Industries pétrolières	Méthanol	150 à 250 m ³ par tonne

I.5.1. Les principales utilisations des eaux industrielles

Dans l'industrie, l'eau est nécessaire à plusieurs niveaux et dans de nombreux domaines et secteurs d'activités, elle est principalement utilisée dans l'industrie lourde comme eau pour les circuits chaleurs et alimentation des circuits de refroidissement (Tableau I.4).

Les eaux de refroidissements sont souvent couplées avec d'autres usages comme par exemple dans la chaîne de production de l'industrie pétrolière où elle est utilisée dans les champs de production pour maintenir les installations sous pression

Les industries utilisent l'eau :

- Dans les circuits de refroidissement fluide thermique
- Pour l'alimentation de chaudière
- Pour les dilutions de produits chimiques.

Tableau. I.5. Les principales utilisations de l'eau

Utilisation		Sources d'eau acceptables (souvent après un traitement adéquat)
Eau de fabrications nobles	<ul style="list-style-type: none"> - Bières, boissons gazeuses⁽¹⁾ - Agroalimentaire⁽¹⁾ - Papiers blancs - Textiles - Teintureries - Chimie 	Eau potable Eau de forage Eaux de surface peu polluées Eau dessalée Effluents après traitement poussé
Eau déminéralisée voire ultrapure	<ul style="list-style-type: none"> - Pharmacie⁽¹⁾ - Chaudières MP et HP - Préparation de bains divers - Rinçages en galvanoplastie - Eau ultrapure 	Eau de forage Eau de surface Eau dessalée Effluents après traitement poussé
Eau de refroidissement en circuit semi-ouvert	<ul style="list-style-type: none"> - Réfrigération atmosphérique 	Eau de surface pauvre en Cl ⁻ Effluents après traitement tertiaire
Eau de refroidissement en circuit ouvert	<ul style="list-style-type: none"> - Condenseurs et échangeurs 	Eau de surface Eau de mer Effluents après traitement primaire ou physico-chimique
Eau de lavage de gaz ou produits de transport	<ul style="list-style-type: none"> - Lavage gaz métallurgique et incinération - Lavage charbon 	Eau de surface tamisée et prédécantée Effluents prétraités

1. Utilisations ne tolérant pas à ce jour la réutilisation d'effluents, même après traitement poussé.

Les industries paramètrent l'eau recherchée par une ou plusieurs étapes successives afin d'obtenir une eau pure qui n'endommage pas leurs installations lors de son passage. Ces traitements peuvent être physiques, chimiques, physico-chimiques ou encore biologiques.

L'industrie recouvre une large gamme d'utilisation de l'eau extrêmement variable tant en quantité qu'en qualité

L'eau peut être destinée à plusieurs usages dans l'industrie, nous avons cité quelques exemples dans le Tableau.I.5

On distingue deux types d'utilisation :

- Une seule utilisation en circuit ouvert ou en appoint direct. en recyclage avec ou sans altération.
- Deux utilisations différentes successives ou réutilisation ou utilisation en cascades.

On entend par "systèmes de refroidissement industriel, des systèmes destinés à extraire le trop plein de chaleur d'un fluide par échange calorifique avec de l'eau ou de l'air. de manière à abaisser la température de ce fluide à la température ambiante.

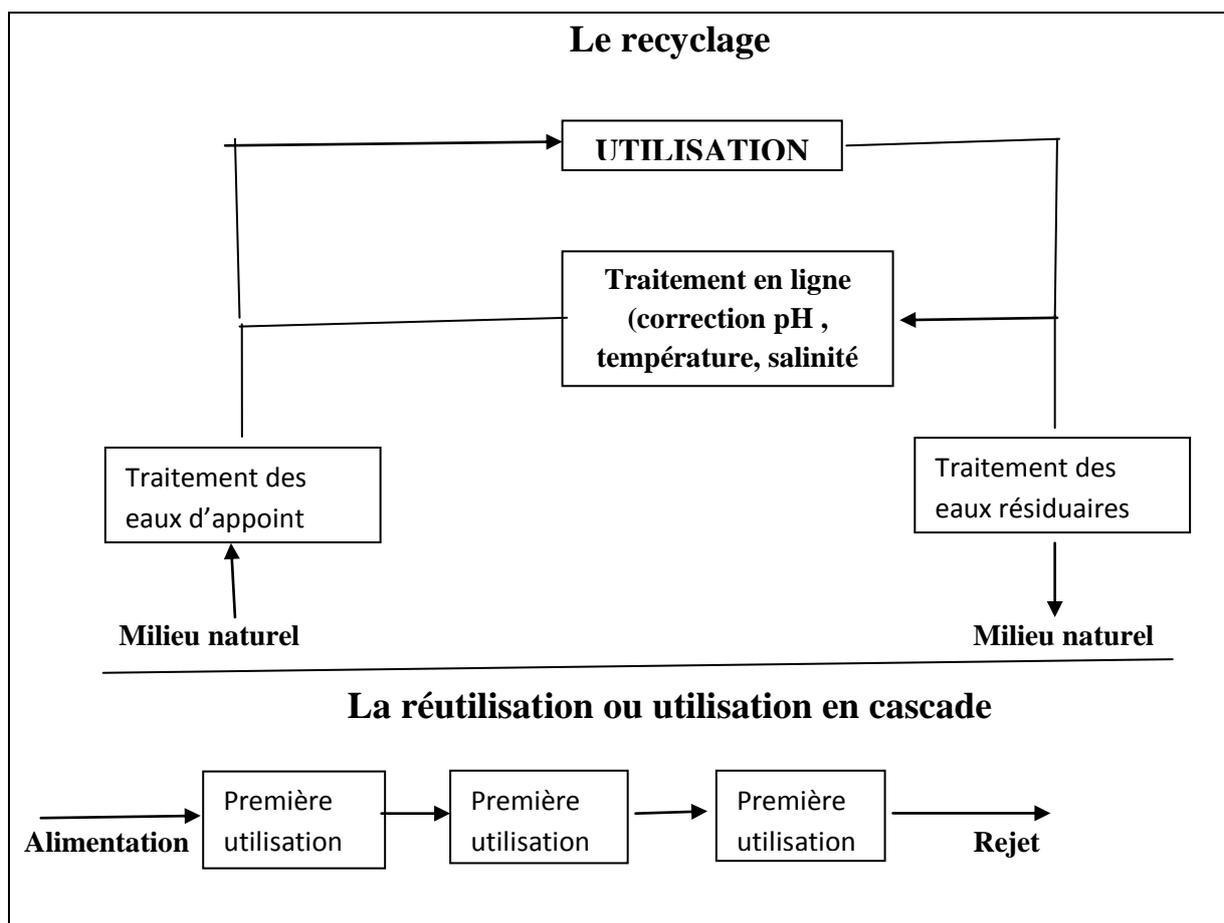


Figure1.5: Recyclage et réutilisation de l'eau

Les systèmes de refroidissement sont fondés sur les principes de la thermodynamique. Ils facilitent les échanges de chaleur entre le fluide de procédé et le réfrigérant ainsi que le rejet de la chaleur non récupérable dans l'environnement. Les systèmes de refroidissement industriel peuvent être classés selon leur conception et le type de réfrigérant utilisé: eau ou air ou une combinaison des deux.

I.5.1.1. Le recyclage sans altération de l'eau

Ce recyclage consiste à employer un grand nombre de fois une même eau dans une même utilisation peu polluante. L'appoint compense les pertes diverses sous forme liquide (fuites, entraînements, eau des boues...) ou sous forme vapeur lorsque, cas fréquent, il y a évaporation. Normalement, il ne se produit pas d'altération sensible de l'eau par apport d'ions étrangers, solubilisation de gaz ou dissolution de matières organiques ou minérales lors de l'utilisation. Seuls les sels initiaux se trouvent concentrés par évaporation.

Exemples :

1. le refroidissement avec réfrigérant atmosphérique en circuit semi-ouvert.
2. Les eaux de chaudière avec retour de condensats.

Soit (R) le taux de recyclage qui correspond au le rapport du débit de circulation (Q) sur le débit d'eau d'appoint A.

$$R = Q/A \quad (\text{I.10})$$

R peut être élevé et de ce fait l'accroissement de concentration des différents sels dissous du fait de l'évaporation être important ; ce qui nécessite l'élimination préalable des sels les moins solubles de l'eau d'appoint et une purge de déconcentration de l'eau du circuit.

L'estimation et le maintien du **taux de concentration** C sont cruciaux et doivent être faits en ajustant le débit de déconcentration ou de purge D.

On peut calculer C à partir du bilan sel en mesurant S et s ou en le calculant à partir du débit :

- le bilan eau donne $A = E + D$
- le bilan sels donne $As = DS$.

$$C = \frac{S}{s} = \frac{A}{D} = \frac{E+D}{D} \quad (\text{I.11})$$

Soit :

- A = débit eau appoint ;
- D = débit de déconcentration (volontaire ou par fuite) ;
- Q = débit du circuit ;
- E = débit d'évaporation ;
- S = salinité du circuit et s celle de l'appoint.

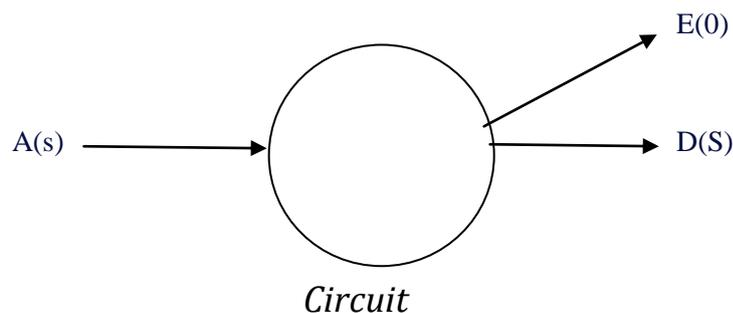


Figure1.6. Description d'un circuit semi-ouvert : bilan débit (concentration)

Dans un circuit de refroidissement semi-ouvert, C peut varier de 1 à 6 voire 10.

I.5.1.2. recyclage avec altération de l'eau

Il s'agit toujours du réemploi d'une eau dans une utilisation polluante qui entraîne l'introduction de composés étrangers à l'eau d'appoint. Cette utilisation peut être :

- **conjointe à un refroidissement :**
 - lavage de gaz avec présence d'HCl (incinération d'ordures ménagères) ;
 - lavage de gaz avec présence de SO₂ (fumées de chaudières) ;
 - lavage de gaz avec présence d'HF, HCN (gaz de hauts fourneaux...) ;
 - décalaminage d'acier et arrosage de laminoirs avec entraînement d'huiles et de battitures ;
 - granulation d'engrais azotés, avec solubilisation d'azote ammoniacal ;
 - transport de laitier et extinction de coke, avec solubilisation de composés du soufre ;
- **Sans fonction de refroidissement :**
 - rinçages en galvanoplastie avec introduction de sels solubles ;
 - lavage de gaz dans l'industrie des phosphates ;
 - transport de matières premières avec introduction de matières en suspension et aussi de sels (lavoires divers, hydrométallurgie).
 - Le taux de concentration en sels n'est plus dû à la seule évaporation et devient en pratique souvent difficile à mesurer si des chlorures sont introduits de l'extérieur. De plus, par condensation d'humidité, il peut y avoir un apport difficile à apprécier d'eau d'appoint (lavage de gaz humides).
 - Le taux de recyclage R permet alors seul d'estimer le degré d'utilisation de l'eau d'appoint.
 - Suivant l'importance de la pollution apportée au système, celle-ci doit être déconcentrée par un poste d'épuration placé sur le circuit ou en dérivation.

Si la pollution est considérable (cas des eaux de lavage de gaz), la salinité et les impuretés de l'eau d'appoint deviennent un paramètre secondaire et par conséquent cette dernière ne requiert plus d'épuration primaire. Le problème à résoudre s'apparente alors beaucoup plus à celui des effluents industriels recyclés.

Si la pollution est faible (cas extrême des boucles d'eau ultrapure), les impuretés de l'eau d'appoint justifient un traitement très important de celle-ci, le traitement en ligne du circuit devient quantitativement mais non qualitativement mineur.

I.5.1.3. Réutilisation d'eau ou utilisation en cascade

Le recyclage peut ne pas être un moyen d'économie d'eau suffisant face à des disponibilités trop rares. La réutilisation d'eau est un autre moyen qui consiste à employer l'eau successivement à deux fonctions différentes, avec éventuellement une phase intermédiaire de reprise ou de traitement.

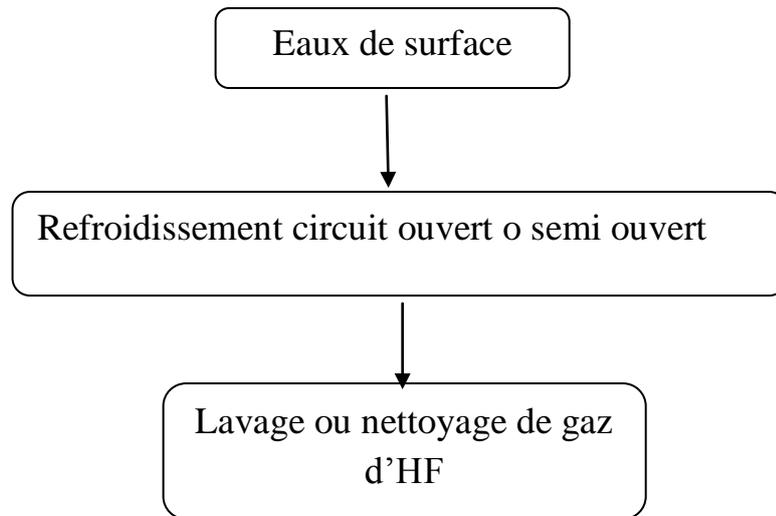


Figure I.7. Réutilisation d'eau ou utilisation en cascade

La seconde utilisation est souvent moins « noble » que la première et alors un traitement intermédiaire peut devenir inutile. Par exemple, la purge d'un circuit semi-ouvert de gaz d'aciérie à oxygène peut alimenter directement le circuit de lavage de gaz de hauts fourneaux (figure 13) :

Dans les pays arides on utilise de même de plus en plus fréquemment des eaux résiduaires urbaines plus ou moins traitées comme eau d'appoint industrielle.

I.5.2.Choix des sources d'eau

Les critères de choix des sources d'eau, indépendamment du cout sont :

- Compatibilité de l'eau avec ses utilisations : équilibre calcocarbonique, dureté totale, température et concentrations des ions sulfates, Chlorures, Calcium...etc.
- Compatibilité de l'eau avec certains types de traitements envisagés (membranes, échanges d'ions

Chapitre II : Traitement des eaux de chaudières

II.1.Spécification des eaux de chaudières

Les eaux de chaudières doivent répondre à des exigences particulières pour assurer le bon fonctionnement des chaudières, réduire la consommation d'énergie et surtout protéger les installations où circulent ces eaux. La maîtrise des notions thermodynamiques de la vapeur est primordiale pour garantir une production de la vapeur d'eau selon les usages (turbinage, vapeur surchauffée, fluide procédé, ...).

II.1.1 Thermodynamique de la vapeur d'eau

II.1.1.1. Les unités

- **La pression**

Dans le Système SI, l'unité est le Newton /mètre (N/m^2) ou le Pascal (Pa)

$$1 \text{ Pa} = 1 N/m^2$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 1.013 \text{ bar} = 760 \text{ mm Hg} = 10.33 \text{ m d'eau}$$

Dans le système anglo-saxon, l'unité est le PSI (Poids de mercure par pouce carré).

$$1 \text{ bar} = 14,5 \text{ PSI}$$

- **Chaleur et énergie**

Le Joule et le Kilojoule (KJ) est l'unité de la chaleur et de l'énergie

Dans le système thermicien, on utilise le Kilocalorie

$$1 \text{ Kcal} = 4.18 \text{ Joules} = 0.238 \text{ Kcal} =$$

$$1 \text{ KJ} = 0.2389 \cdot 10^{-3} \text{ thermie} = 0.9473 \text{ BTU (British thermal unit)} = 0.2778 \cdot 10^{-3} \text{ KW.h}$$

- **La puissance**

Le Watt ou le kilo watt est le travail de 1 joule effectué en 1 seconde

$$1 \text{ watt} = 1 \text{ J/s} = 0.860 \text{ Kcal/h} = 3.414 \text{ BTU/h}$$

$$1 \text{ Kcal/h} = 1.162 \text{ Watt} = 4 \text{ BTU/h}$$

II.1.1.2 Changement d'états de la matière

L'eau se présente sur 3 états physiques : solide, liquide et vapeur, dépendant de la température et de la pression

La quantité de chaleur qui provoque une variation de la température sans entraîner un changement d'état est dite chaleur sensible

Les changements d'états s'effectuent à température constante, l'énergie thermique utilisée pendant le changement d'état prend le nom de chaleur latente.

- La quantité de chaleur totale accumulée par l'eau dans un état physique donné et à une température connue est dit enthalpie (H).
- La fonction entropie (S) d'un système est une grandeur thermodynamique calculée non mesurable, elle caractérise le désordre d'un système.

Par convention : au point triple : $H = 0$ et $S = 0$ à $T = 0.01^\circ\text{C}$ et $P = 4.579 \text{ mm Hg}$.

- On définit ce qui suit :
 1. Eau chaude : $T < 100^\circ\text{C}$
 2. Eau surpressée ou surchauffée : liquide, $T^\circ\text{C} > 110^\circ\text{C}$.
 3. vapeur saturée : titre = $m_{\text{vap}} / (m_{\text{eau}} + m_{\text{vap}}) < 1$
 4. vapeur sèche : titre = 1
 - 5.

- **Diagramme de changement d'état**

- **Diagramme: pression- température**

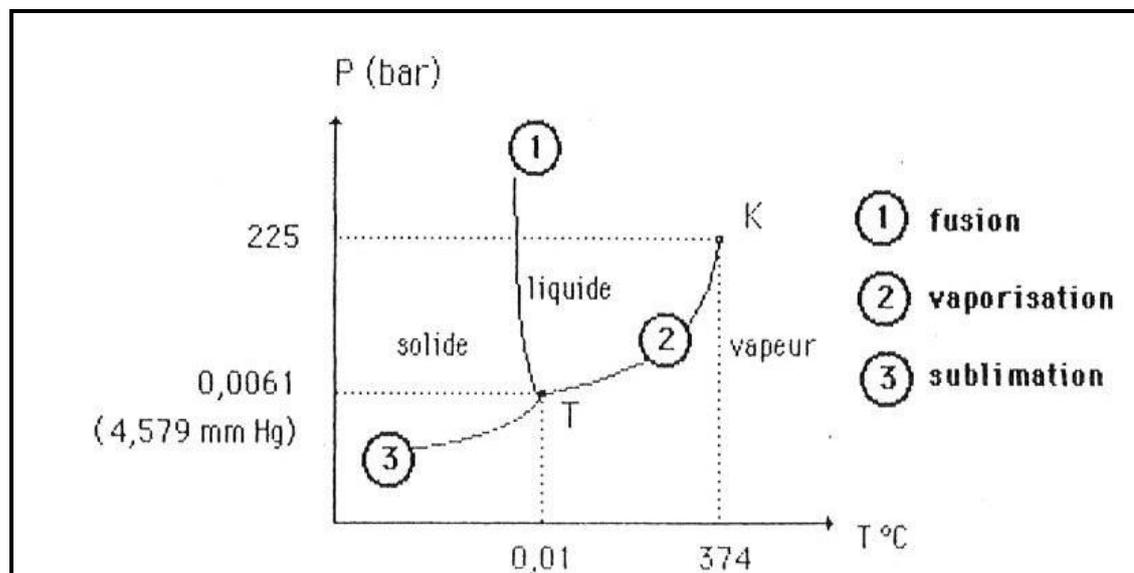


Figure II.1. Diagramme pression- température

○ **Diagramme: Pression – enthalpie**

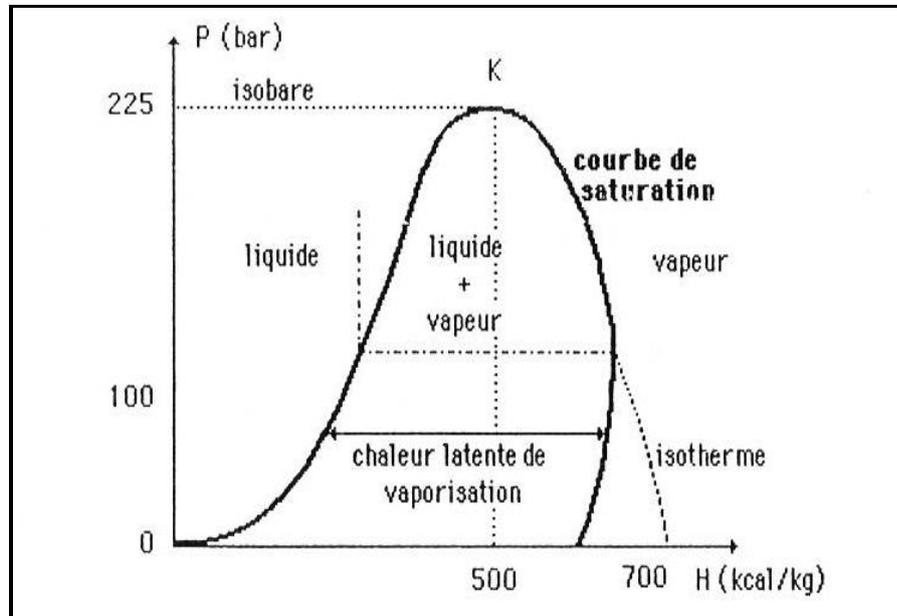


Figure. I.2 Diagramme pression – enthalpie de l'eau

○ **Diagramme: Enthalpie– entropie (ou de MOLLIER)**

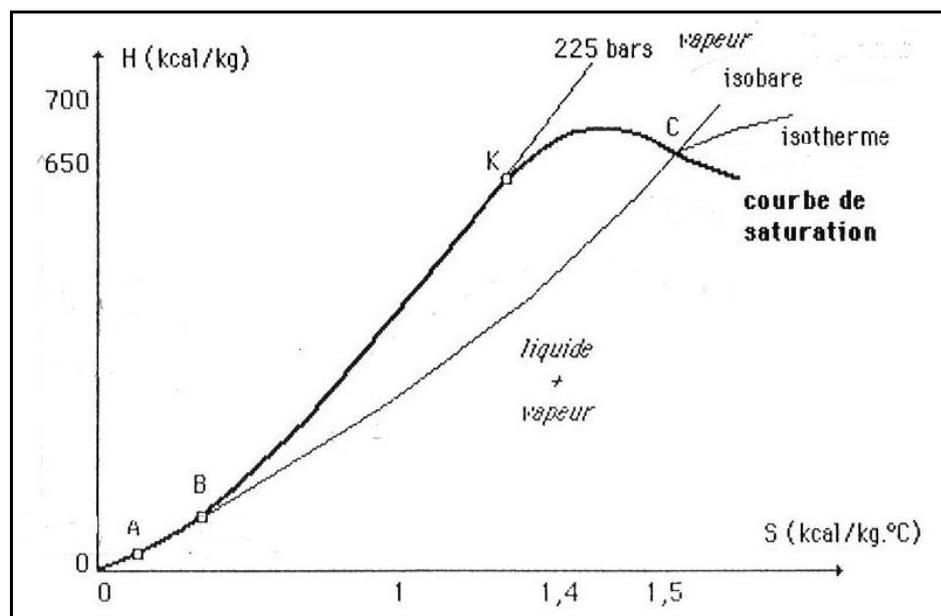


Figure. II.3 Diagramme de Mollier de l'eau []

Exemple.1

Quelle est la quantité de chaleur à fournir à 1 Kg d'eau prise à 0°C pour transformer :

1. En vapeur saturée à 10 Kg/cm², pression absolue ?
2. En vapeur à 10 Kg/cm², pression absolue, surchauffée à 300°C

Solution.1

1. Point A du diagramme = 663 Kcal/kg
2. Point B du diagramme = 728.6 Kcal/Kg

Exemple.2

Quelle est la quantité de chaleur à fournir à 1 Kg d'eau pris à 15°C pour transformer en vapeur saturée à 10 Kg/cm², pression absolue

Solution.2

3. L'eau prise à 15°C possède une enthalpie à 15 Kcal/kg $DH = m.C_p.\Delta T = 1. 1. (273+15-273) = 15 \text{ Kcal/Kg}$
4. La quantité de chaleur à fournir est donc: $DH = L_v - \Delta H = 663-15 = 648 \text{ Kcal/Kg.}$

Exemple.3

On dispose de vapeur de 10 Kg/cm², pression absolue, surchauffée à 300°C (Point B) .On l'envoie dans une turbine à contre pression supposé parfaite

1. Quelle contre pression faut-il adopter pour éviter la formation d'eau liquide dans les aubes de la turbine?
2. Quelle puissance pourra développer la turbine

Solution.3

1. Détente avec travail $S = \text{constante}$, il faut s'arrêter sur la courbe de saturation au point C du diagramme contre pression = 2 Kg/cm²
2. La puissance correspond au ΔH entre B et C $\Delta H = 728.6- 654.8 = 96.2$

Exemple.4

On dispose de vapeur de 10 Kg/cm², pression absolue, surchauffée à 300 °C ; On détend à 2 Kg/cm², pression absolue, dans un détendeur (supposé parfaitement isolé).

Quelle sera sa température à la sortie du détendeur ?

Solution.4

1. La détente sans travail suppose $H = \text{cte.}$ la détente à 2 Kg/cm² est obtenue au point D du diagramme
2. La température en D est de 119.6 °c

Exemple.5

On dispose de vapeur de 10 Kg/cm², pression absolue, surchauffée à 300°C. On la détend dans une tuyère supposée parfaite, au col de laquelle règne une pression de 2 Kg/cm².

Quelle est la vitesse de la vapeur en ce point ?

Solution 5

La vitesse est donnée sur le diagramme de Mollier compte tenue du ΔH entre B et C

1. $\Delta H = 82.8 \text{ Kcal}$
2. $V = 832 \text{ m/s}$

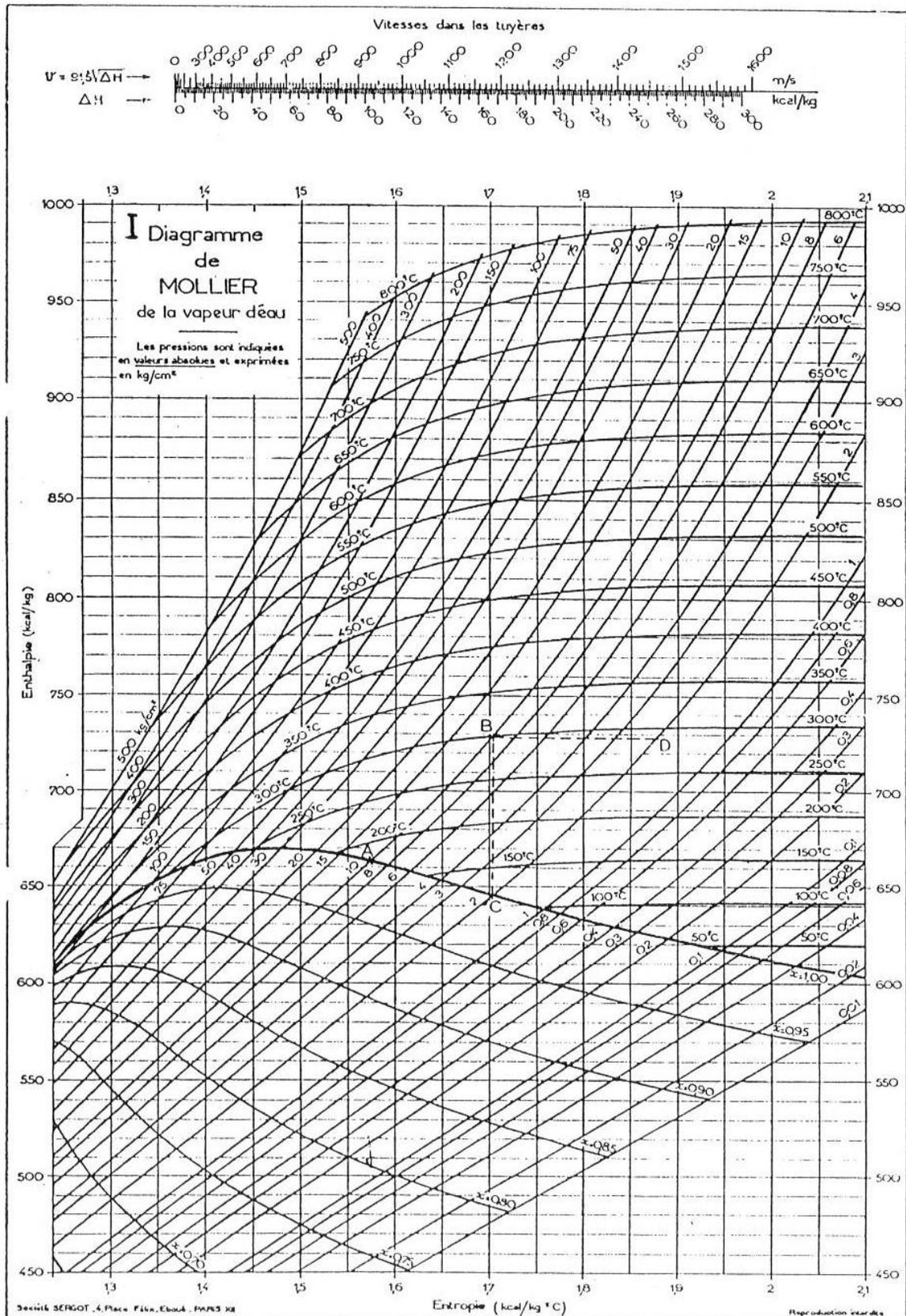


Figure II.4. Diagramme de MOLLIER de la vapeur d'eau

II.1.2. Principe de fabrication de la vapeur

On produit de la vapeur d'eau en portant l'eau à ébullition dans un récipient approprié appelé générateur de vapeur ou chaudière vapeur.

On distingue :

- Les générateurs à flamme : fioul, gaz, charbon)
- Les fours d'incinération
- Les chaudières nucléaires
- Les chaudières à récupération
- Les chaudières électriques

Le classement des générateurs se fait selon la forme et la pression

- Générateur à basse pression (BP) : $P < 20$ bars
- Générateur à moyenne pression (MP) : $20 < P < 45$ bars
- Générateur à haute pression (HP) : $P > 45$ bars

Lorsqu'une paroi cède de la chaleur liquide-vapeur, il en résulte un changement d'état de la phase liquide vers la phase vapeur.

➤ Le transfert thermique

Lorsqu'il existe une surface de séparation continue entre le liquide et sa vapeur, on dit qu'il y a évaporation. Dans le cas général, l'interface est discontinue, elle est constituée par la surface d'un grand nombre de bulles contenant la phase vapeur : c'est l'ébullition.

S'il y a au contraire retrait de chaleur, on assiste à une condensation.

Quel que soit le type de chaudières le cycle de l'eau se déroule selon la Figure ci-dessous.

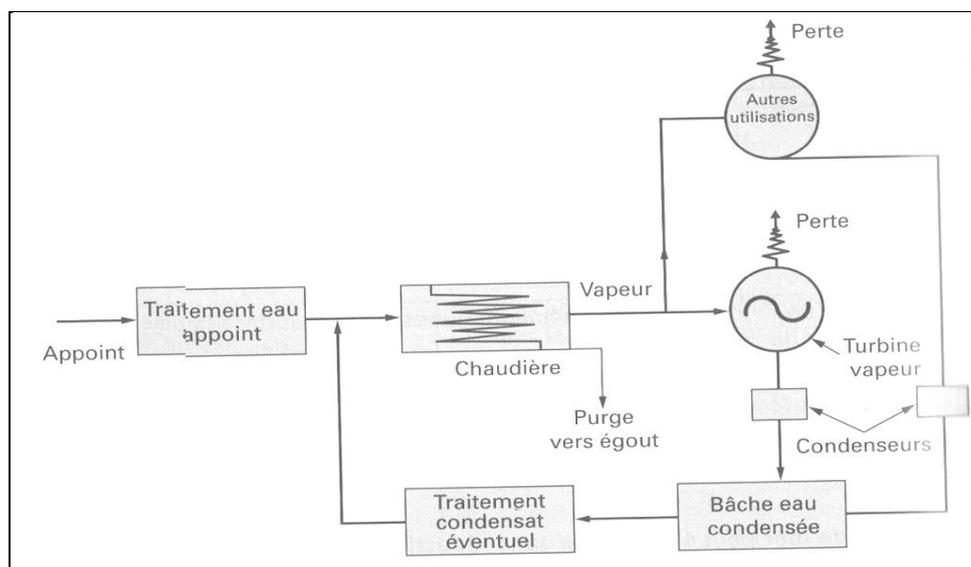


Figure II.5.Cycle de l'eau en chaudière

L'appareil reçoit de l'eau d'alimentation qui est constituée par une proportion variable de condensat appelée aussi « eau de retour » et d'eau neuve, plus ou moins épurée, dite « eau d'appoint ».

La vapeur, qui s'échappe de la zone de vaporisation, contient fréquemment des vésicules liquides (primage), des gaz (en particulier le gaz carbonique). Aux pressions élevées, elle véhicule des sels volatilisés par un véritable « entraînement à la vapeur », tels que de la silice et, aux très hautes températures, des chlorures.

L'eau restée sous forme liquide à la partie inférieure de la chaudière se charge de toutes les substances que contenait l'eau qui a été vaporisée.

Si une chaudière est en régime continu, et si, pour simplifier, on admet que la salinité entraînée dans la vapeur est négligeable, l'équilibre stable des concentrations est atteint lorsque la masse de sels évacuée par les extractions à l'égout est égale à la masse de sels amenée par l'eau d'appoint (puisque l'eau condensée est supposée pure).

$$\text{On a donc à l'équilibre: } S = s \frac{A}{D} \quad (\text{II.1})$$

Si la vapeur est entièrement perdue, et si la capacité du poste de traitement est exprimée, non en production d'eau d'appoint mais en production de tonnes T de vapeur on ne doit pas oublier que $A = T + D$ et le facteur de concentration s'exprime alors par :

$$\frac{S}{s} = \frac{T+D}{D} \quad (\text{II.2})$$

II.1.2.1. La qualité de l'eau d'alimentation d'un générateur de vapeur conventionnel

On donne dans le tableau ci-dessous les consignes d'exploitations des eaux de chaudières avec les teneurs limites à respecter pour les impuretés les plus gênantes : Fer, Cuivre, Silice (dépôts), Ca, Mg (incrustation), et la conductivité, ensemble des sels ionisés (corrosion, qualité de la vapeur) sont donnés dans les tableaux suivants.

Tableau II.1. Les consignes d'exploitations des eaux de chaudières

Pression en kg/cm ²	6 -18	18-25	25-35	35-45	45-55	55-65	65-75
Eau alimentaire :							
pH (25 °C)	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
Dureté totale (°f)	0,3	0,2	0,1	0,1	0,05	0,05	0,02
Oxygène en ppm	0,1	0,05	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01
Eau de chaudière :							
pH (mini à 25 °C)	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5
TAC en °f	140	120	80	40	20	15	8
TDS (ppm)	2500	2200	2000	1800	1500	750	500
Phosphates (ppm de PO ₄)	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30
SiO ₂ (ppm)	< 200	< 150	< 80	< 40	< 20	< 15	< 10
SiO ₂ (ppm)/TAC (°f)	< 1,5	< 1,5	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Na ₃ PO ₄ /NaOH	> 1	> 1	> 1	> 1	> 1	> 1	> 1

II.1.3.Principaux problèmes liés à l'emploi d'eau brute

Une classification très succincte des éléments rencontrés dans l'eau permet d'obtenir le tableau suivant

Tableau. II.2. Classification des éléments rencontrés dans l'eau.

<u>Etat ou forme des éléments dans l'eau</u>	<u>Nature des éléments</u>										
Matières en suspension	Sable, Argile, boues, Matières organiques, colloïdales										
Matières en solution, dont : Matières organiques	Tourbes, déchets végétaux, acides organiques										
Sels minéraux	<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="text-align: center;"><u>Cations</u></td> <td style="text-align: center;"><u>Anions</u></td> </tr> <tr> <td>Calcium</td> <td>Bicarbonates</td> </tr> <tr> <td>Magnésium</td> <td>Carbonates</td> </tr> <tr> <td>Sodium, etc</td> <td>Chlorures</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Sulfates, etc</td> </tr> </table>	<u>Cations</u>	<u>Anions</u>	Calcium	Bicarbonates	Magnésium	Carbonates	Sodium, etc	Chlorures		Sulfates, etc
<u>Cations</u>	<u>Anions</u>										
Calcium	Bicarbonates										
Magnésium	Carbonates										
Sodium, etc	Chlorures										
	Sulfates, etc										
Gaz	Oxygène, gaz carbonique, azote										
Organismes vivants	Algues, bactéries, champignons, etc										

- **L'entartrage** : les incrustations dues au dépôt de précipités cristallins sur les parois de la chaudière, gênent la transmission de la chaleur et provoquent des surchauffes locales et sont à l'origine des « coups de feu
- Ces incrustations sont dues principalement à la présence dans l'eau de sels de calcium (carbonates ou sulfates) moins solubles à chaud qu'à froid, ou à une trop forte concentration en silice par rapport à l'alcalinité de l'eau dans la chaudière.

- L'entartrage, ou la précipitation des sels sous forme solide, formant des dépôts, intervient principalement lors de l'élévation de la température.
- Le premier sel qui précipite est l'hydroxyde de magnésium. Il donne des boues non adhérentes.
- Immédiatement après, le carbonate de Calcium précipite. Il se forme par décomposition des bicarbonates selon la réaction :



Les dépôts de carbonate de calcium sont généralement durs et adhérents (marbre).

Enfin les sels de calcium précipitent sous forme très incrustante.

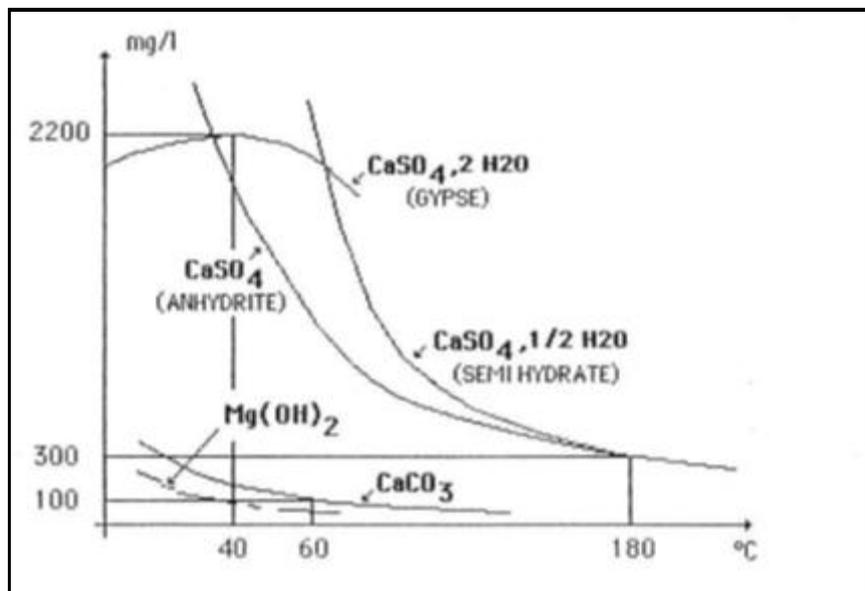


Figure II.6. Seuils de précipitation des sels de Calcium : courbes de solubilité []

- **Cas particulier de la silice** : par expérience le rapport des concentrations de la silice, contenue dans la vapeur et dans l'eau, est bien supérieur aux rapports correspondants en ce qui concerne les autres sels. Cet entrainement préférentiel s'accroît avec l'augmentation de la pression. Lorsque la pression de vapeur diminue (turbines) et atteint 30 bars, la silice se dépose et conduit à l'encrassement des aubages de turbine. Ce phénomène devient inappréciable lorsque la teneur en silice de la vapeur est inférieure à 0.02 ppm. Notons aussi que l'alcalinité en chaudière joue un rôle important, d'une part sur l'entrainement de la silice et d'autre part sur sa solubilité au sein du générateur (rapport SiO₂/TAC). La silice peut précipiter, pour des teneurs de l'ordre de 300 mg/l, elle forme des dépôts très durs.

- **Les corrosions** d'origine et de nature très variées dues, soit à l'action de l'oxygène dissous, soit à l'acidité du milieu due au gaz carbonique en particulier, soit encore à l'attaque directe du fer par l'eau. Dans le cas de la corrosion généralisée, les anodes et les cathodes changent en permanence de place au fur et à mesure que la corrosion progresse.

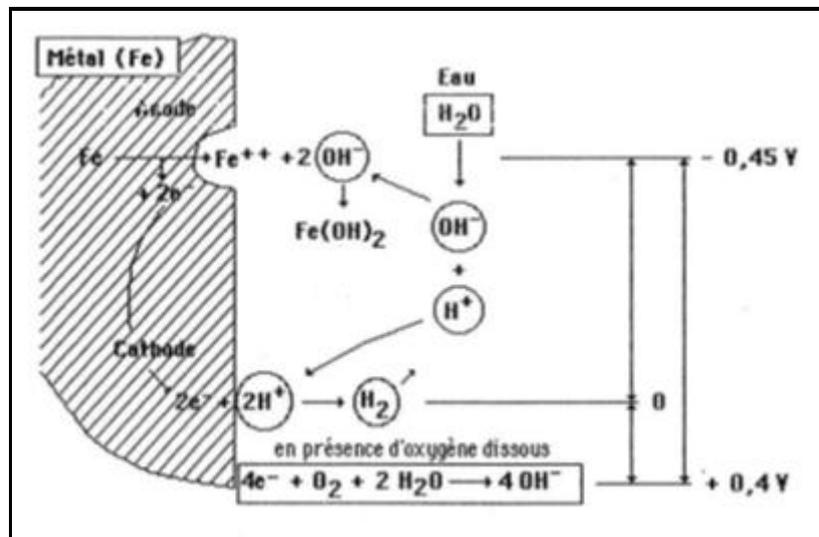


Figure. II.7. Principe de la corrosion électrochimique []

- **le primage**, entraînement de vésicules liquides dans la vapeur (mousse et brouillard). Il est en relation avec la viscosité et la tension superficielle de l'eau. Celles-ci sont fonction de l'alcalinité, de la présence de certaines substances organiques et de la salinité totale. L'importance du primage dépend aussi des caractéristiques de la chaudière et de son régime de vaporisation; il est provoqué par les facteurs suivants :
 - marche poussée des générateurs
 - mauvaise conception du matériel
 - demande brusque de vapeur
 - alcalinité importante ou salinité exagérée de l'eau de chaudière
 - présence de boues, matières organiques, huiles, etc....

Les inconvénients du primage sont :

- Incidents graves lorsque la vapeur est utilisée directement en fabrication
- Baisse de rendement thermique de l'installation
- Obstruction partielle ou complète des surchauffeurs par les sels entraînés
- Dépôt sur les ailettes des turbines et déséquilibre

On constate bien que plus le taux de purge est faible (et donc la salinité élevée en chaudière) plus les difficultés liées aux quatre problématiques ci-dessus discutées deviennent importantes.

II.2 Traitement et conditionnement des eaux de chaudières

Le conditionnement a pour but de donner à l'eau d'alimentation et à l'eau de chaudière les caractéristiques voulus en ajoutant les réactifs nécessaires, compte tenu des consignes d'exploitation déjà déterminées (purges et taux de concentration)

Les principes du conditionnement sont les suivants :

- Placer le pH de l'eau au favorable : emploi d'alcalinisant
- Eviter la précipitation des sels en prévenant une défaillance éventuelle du poste d'eau : emploi de dispersants-complexant
- Dégazer au milieu l'eau de la bache alimentaire (dégazage thermique) et réduire l'oxygène dissous: emploi de réducteurs
- Neutraliser le CO₂ de l'eau alimentaire et celui produit en chaudière par décomposition des carbonates et bicarbonates : emploi des amines volatiles et filmogènes
- Passiver les surfaces et stabiliser la magnétite
- Eviter le primage

II.2.1 Alcalinisation et pH

Les produits utilisés pour corriger le pH sont souvent les alcalinisants : bases minérales et organiques.

II.2.1.1. Soude caustique: NaOH:

La soude caustique est une base forte, utilisée pour remonter le pH des eaux d'appoints acides.

Elle doit être manipulée avec beaucoup de précaution, vu son caractère très corrosif pour la peau et

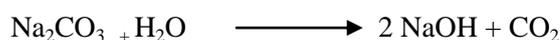
Les muqueuses. Par réaction avec le CO₂ dissous, elle forme des carbonates et bicarbonates.

Cependant ces carbonates et bicarbonates se décomposent en chaudières en produisant du CO₂, pour toutes ces raisons la soude est de moins en moins utilisée et on lui préfère les bases organiques.

La décomposition thermique des carbonates et bicarbonates de Sodium en solution aqueuse, selon la réaction suivante est partielle jusqu'à 100°C et totale au dessus.



De plus l'hydrolyse du Na₂CO₃ avec la température, selon la réaction complète le processus



La réaction est partielle jusqu'à 50 atm (275°C) et totale au-dessus (voir figure)

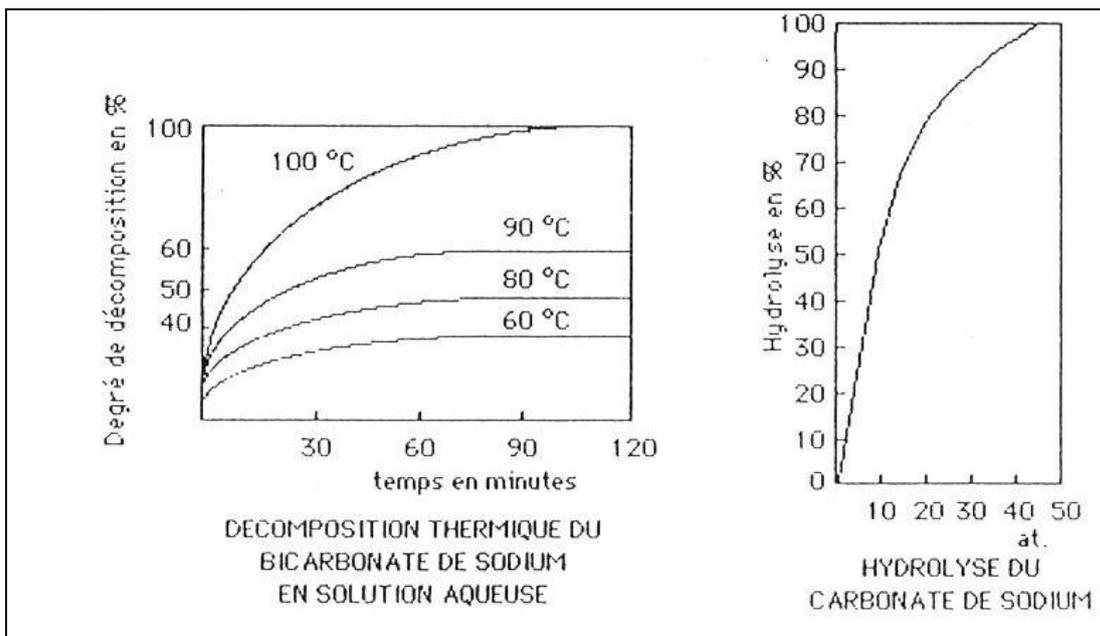


Figure II.8. Décomposition thermique et hydrolyse des sels de sodium

II.2.2. Dégazage

Selon le schéma ci-dessous, l'eau à traiter est pulvérisée à la partie supérieure du dôme et rencontre la vapeur qui, après avoir barboté dans la bêche, pénètre dans le dôme. Au contact de l'eau la vapeur se condense et cédant sa chaleur latente de vaporisation à l'eau dont la température monte rapidement à 100°C. L'eau pulvérisé est recueillie à la base du dôme sur un plateau perforé qui provoque son écoulement en pluie dans la bêche. Cette eau est ainsi mise une seconde fois avec la vapeur.

A la sortie du dôme, l'eau est à la température de dégazage qui est alors effectué en presque totalité.

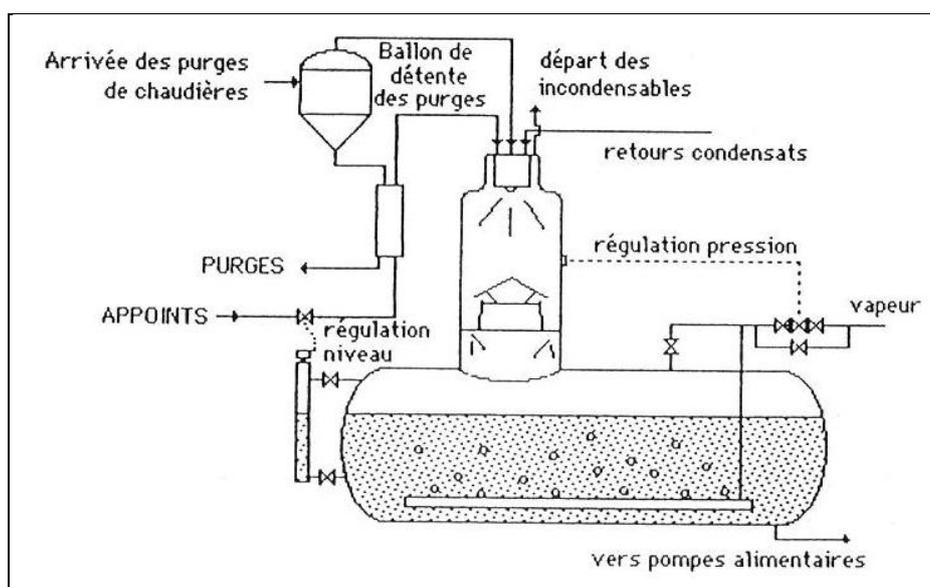


Figure II.9. Dégazage thermique dans une chaudière

Le système représenté ci-dessus possède un dispositif de détente des purges continues de chaudières, permettant de récupérer de la vapeur et de réchauffer l'eau d'appoint par récupération de l'enthalpie des dites purges.

II.2.3 Emploi des phosphates

- Le phosphate tri sodique : en réalisant une alcalinité sans l'aide des OH⁻ (causticité nulle), on évite les dangers de corrosion caustique
- Les Phosphates d'ammoniums libèrent l'ammoniac qui neutralise le CO₂ formé par décomposition des bicarbonates et des carbonates, en même temps, ils produisent de l'acide phosphorique qui réduit le TAC en chaudière et forme des phosphates sodiques en réagissant avec la soude libre.

Soient les réactions suivantes :

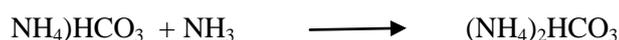
- Sur l'eau alimentaire : 2.6 g de phosphate triammonique neutralisent 1 g de CO₂.



- En Chaudière



- Dans les condensats



Les polyphosphates les plus utilisés sont les polymétaphosphates de structure $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$, jamais utilisé seul, en général utilisé avec le phosphate bi sodique.

Les phosphates forment des complexes solubles avec les alcalino-terreux et les ions ferriques. Ils évitent le dépôt de tartre dans les circuits d'eau alimentaire et dans les économiseurs. Ils ont une réaction acide et peuvent baisser le pH de l'eau alimentaire.

Les dispersants - complexants

De nombreux composés ayant des propriétés antitartres peuvent être utilisés en chaudières comme :

- Les acides et sels d'acides carboxyliques ou polycarboxyliques, EDTA, NTA, Polymères acryliques et méthacryliques.
- Sulfoniques, polymères sulfonés
- Phosphonates (ATMP, HEDP)
- Amine (polyacrylamides, polyamines grasses, amino-phosphonates).

Ces produits peuvent agir d'une ou plusieurs façons :

- Par complexation des ions calcium et magnésium, ce qui repousse leur seuil de précipitation
- Par adsorption sur les germes et modification des cristaux qui deviennent non adhérents : formation de boues

Par blocage de la croissance cristalline, il y a également formation de boues.

Par effet dispersantes matières en suspension.

II.2.4. Inhibiteurs de corrosion

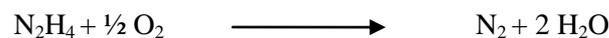
- **Les réducteurs:** plusieurs composés réducteurs sont utilisés pour le conditionnement des chaudières on cite :

- Le sulfite de sodium : Na_2SO_3 qui réagit avec l'oxygène pour se transformer en sulfate, selon la réaction suivante :



La réduction de l'oxygène par le sulfite augmente la salinité totale de l'eau de chaudière. Il ne pourra pas être utilisé pour le traitement des chaudières à haute pression.

- L'hydrazine : N_2H_4 : la réduction de l'oxygène dissous par l'hydrazine se fait selon la réaction suivante



- Les tannins : sont des composés phénoliques utilisés dans le traitement des eaux sont généralement les tannins hydrolysables du type pyrogalliques, dérivés de l'acide pyrogallique $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$. Les tannins sont extraits des végétaux : chêne, châtaigner. Les propriétés réductrices et colloïdales en font des produits utilisés en traitement des eaux de chaudières.
- Les amines volatiles : ce sont des bases organiques utilisés pour neutraliser le gaz carbonique dans les condensats de vapeur et pour alcaliniser l'eau alimentaire et l'eau de chaudière.

II.2.5. Conditionnement anti primage

Consiste à utiliser des produits qui permettent de diminuer la formation de la mousse à la surface de l'eau du ballon de chaudière. Ils ont donc une incidence directe sur le primage, se sont pratiquement des produits organiques qui sont utilisés.

Les produits anti primage provoquent la coalescence des bulles de vapeur dans le liquide et facilitent la rupture des bulles de vapeur en surface.

Le conditionnement anti primage est actuellement assuré par deux classes de réactifs :

Les polyamides à longue chaîne et haut poids moléculaires

Les polyéthylènes et propylène glycols.

II.3. Contrôle des eaux de chaudières

Pour une meilleure compréhension et un bon suivi de l'évolution de l'eau dans une chaudière il est nécessaire d'effectuer les analyses sur :

- L'eau brute avant épuration
 - L'eau épurée ou eau d'appoint
 - L'eau alimentaire
 - Les eaux de chaudières
 - La vapeur condensée et les retours de condensats.
- Exemple d'analyse des eaux de chaudières

Tableau .II.3 Analyse des eaux de chaudières

		Eau brute	Eau appoint	Eau bâche	Eau chaudière	Vapeur condensée
pH		7,5	7,6	8,5	11,5	8,0
TH	°f	32	0	0	0	0
TA	°f	0	0	traces	0	traces
TAC	°f	20	20	10	120	1
Cl	°f	3	3	1,5	18	0
SiO ₂	mg/l	7	7	3,5	42	0
Fe	mg/l	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
PO ₄	mg/l.	-	-	-	50	-
SO ₃	mg/l	-	-	-	30	-
C	µS/cm	450	460	230	5000	< 10

La fréquence des analyses dépend essentiellement de l'installation et du régime de marche.

Chapitre III: Traitement des eaux de refroidissements

III.1. Les Circuits de refroidissement

Dans un processus industriel de refroidissement, on peut distinguer deux étapes :

- transfert de la chaleur à évacuer vers un fluide de refroidissement par contact direct ou plus généralement indirect grâce à des équipements d'échange thermique ;
- transfert des calories du fluide de refroidissement vers le milieu environnant.

Les principaux équipements à refroidir sont les :

- condenseurs et échangeurs thermiques ;
- réfrigérants d'huile, d'air, de gaz, de liquides ;
- moteurs, compresseurs ;
- hauts-fourneaux, fours, laminoirs, coulées continues, convertisseurs ;
- réacteurs chimiques ;

Le comportement de ces appareils dépend :

- de leur type de construction (tubulaire, à plaques...) ;
- du mode de circulation de l'eau (interne, externe, vitesse...) ;
- des métaux en contact avec l'eau (acier, inox, cuivre et alliages, aluminium...)
- des matériaux utilisés (béton, bois...) dans l'équipement du circuit.

Trois cas peuvent se présenter (figure III.1) ; l'eau chaude :

- est rejetée directement en mer, en rivière ou à l'égout : c'est le **circuit ouvert** ;
- est refroidie par contact avec un fluide secondaire (air ou eau) et retourne sans contact avec l'air aux appareils à refroidir : c'est le **circuit fermé** ;
- est refroidie par une évaporation partielle dans un réfrigérant atmosphérique, puis retourne aux appareils : c'est le circuit **semi-ouvert**.

Les circuits ouverts qui nécessitent de grandes quantités d'eau et génèrent une « pollution thermique » importante sont aujourd'hui souvent limités à des systèmes anciens ou à l'utilisation d'eau de mer.

Dans les circuits fermés, c'est-à-dire clos et sans évaporation, l'appoint d'eau est très faible (fuites) mais l'efficacité thermique est limitée. C'est pourquoi ils sont surtout utilisés pour de petits circuits ou des applications spéciales.

Les circuits semi-ouverts sont donc les plus utilisés car ils ont un impact environnemental moindre que les circuits ouverts et ils sont plus économiques que les circuits fermés.

Il existe aussi des circuits semi-ouverts dits mixtes (figure II.1), où l'eau peut avoir aussi un contact direct avec des éléments polluants provenant des procédés (par exemple, lavage de gaz).

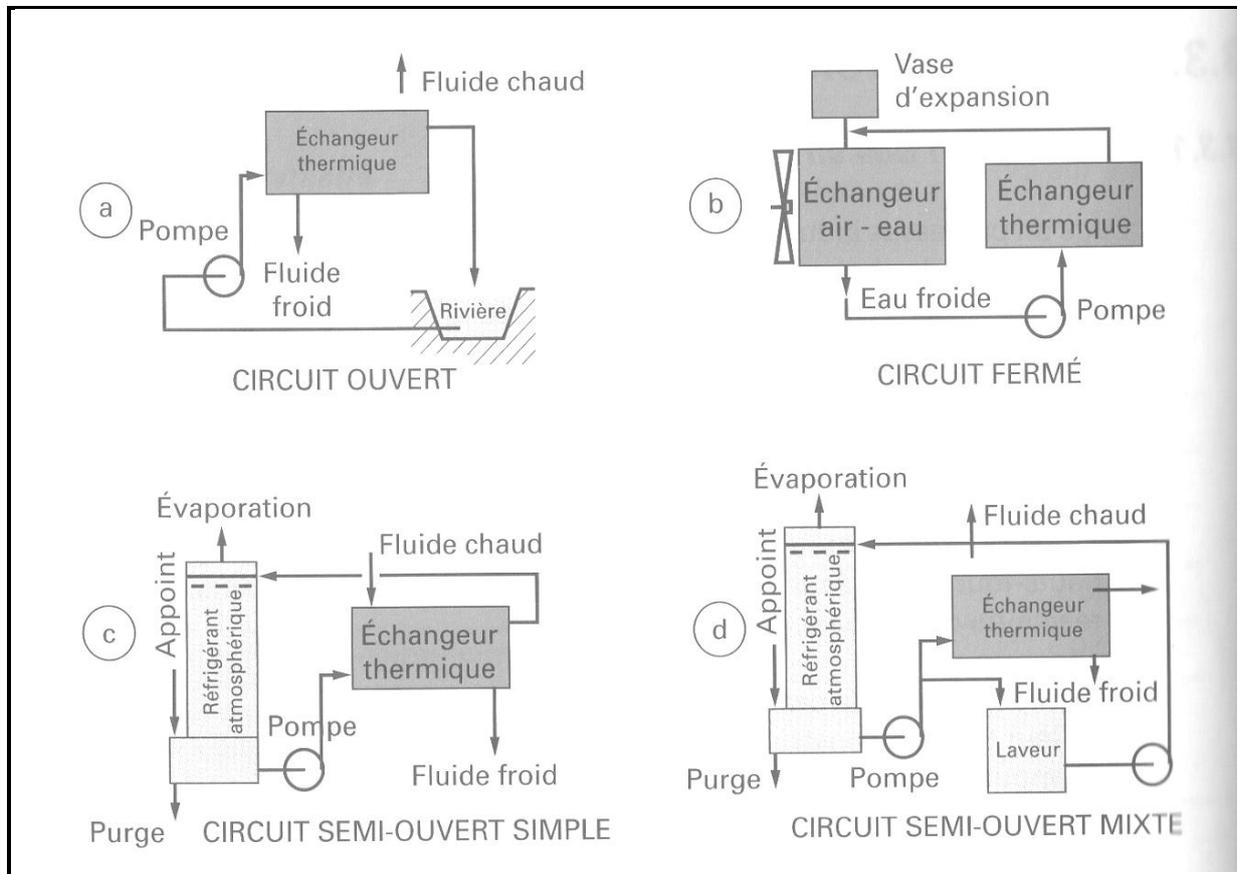


Figure. III.1. Les différents circuits de refroidissement

III.1. Les Circuits ouverts

Les circuits de distribution ouverts sont, en règle générale, des circuits dans lesquels le fluide en circulation n'est pas totalement recyclé. Les circuits de distribution d'eau de ville sont des circuits ouverts.

III.2. Les Circuits semi-ouverts

Un circuit de refroidissement semi-ouvert avec les différents dispositifs de traitement et d'injection de produits de conditionnement est représenté dans la figure ci-dessous.

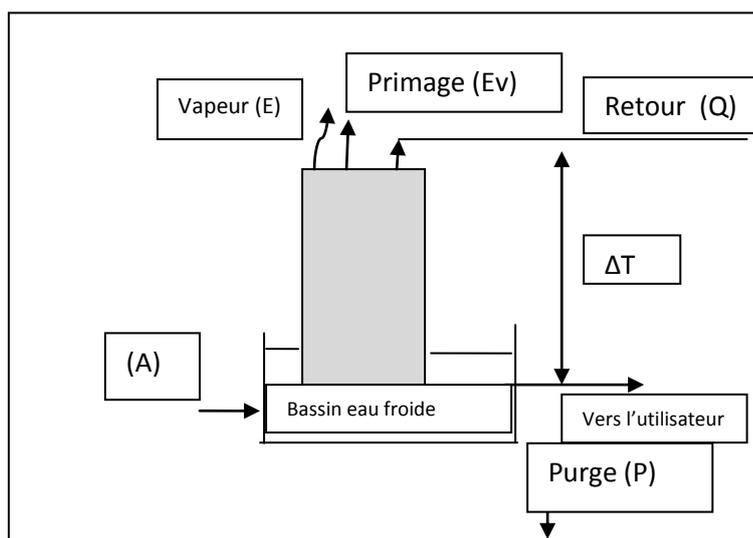


Figure.III.2.Schéma général d'un circuit de refroidissement semi-ouvert

Q ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), débit de circulation d'eau chaude retournée au réfrigérant.

ΔT ($^{\circ}\text{C}$), différence entre les températures de l'eau entrant et sortant du réfrigérant.

T_{max} ($^{\circ}\text{C}$), température du film d'eau (température de « peau ») au contact de la paroi la plus chaude du circuit.

$$W = 1000 \cdot Q \cdot \Delta T \quad (\text{III.1})$$

W ($\text{kcal} \cdot \text{h}^{-1}$), puissance du réfrigérant atmosphérique ; elle s'exprime par le produit des deux valeurs précédentes :

E ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), débit d'évaporation, c'est-à-dire la quantité d'eau évaporée pour assurer le refroidissement du débit Q .

Ce débit d'évaporation est constitué par de l'eau pure qui n'entraîne aucun sel dissous. En admettant une chaleur latente de vaporisation de $560 \text{ th} \cdot \text{m}^{-3}$ ($2\,340 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$), on a la relation théorique :

$$E = \frac{Q \cdot \Delta T}{560} \quad (\text{III.2})$$

L'air admis au réfrigérant atmosphérique (de 700 à 1 000 fois le débit d'eau) en se réchauffant au contact de l'eau, participe aussi à l'évacuation des calories. De ce fait, la formule :

Est plus proche de la réalité.
$$E = \frac{Q \cdot \Delta T}{600} \quad (\text{III.3})$$

E_v ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) : débit d'entraînement vésiculaire. C'est l'eau entraînée dans le courant d'air sous forme de gouttelettes. Il est donc constitué par une eau dont l'analyse est la même que celle de l'eau en circulation.

Les constructeurs s'attachent à réduire de plus en plus cet entraînement vésiculaire. Il se situe aujourd'hui autour de 0,005 % Q, mais en pratique, on considère souvent la relation suivante, qui tient compte d'un défaut d'entretien des séparateurs de gouttelettes :

$$E_v = 0.01\% \cdot Q \quad (\text{III.4})$$

$D(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$: débit de déconcentration totale, calculé pour maintenir une concentration maximale admissible en sels dissous. En l'absence de toute fuite, pour éviter les précipitations et/ou corrosion on doit donc purger une partie P de l'eau en circulation, en plus de la perte d'eau E_v , telle que :

$$P + E_v = D \quad (\text{III.5})$$

$A(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})$: débit d'appoint.

Il doit compenser l'ensemble des pertes d'eau dans le circuit : évaporation et déconcentration totale.

$$A = E + D = E + E_v + P \quad (\text{III.6})$$

$t(\text{h})$: temps de résidence t au bout duquel la concentration d'un réactif injecté diminue de moitié, sous l'effet de la purge :

$$t = \frac{V}{D} \ln 2 = 0.7 \frac{V}{D} \quad (\text{III.7})$$

C : taux de concentration. C'est le rapport des concentrations en sels dissous de l'eau du circuit S et de l'eau d'appoint s (mais aussi le rapport du débit d'appoint sur le débit de déconcentration total comme déjà vu).

De même $sA = CsD$ d'où $A = CD$ soit :

$$E + D = CD \quad \text{et} \quad D = \frac{E}{C-1} \quad (\text{III.8})$$

Quantités d'eau mises en œuvre

Refroidissement de condenseurs de centrales électriques

Exemples : Débits de circulation

- 16-17 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une centrale thermique conventionnelle à pleine charge (500 MW), $T = 8,4 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 46-47 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour une centrale nucléaire à pleine charge (1,300 MW), $DT = 12,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Appoints en circuits semi-ouverts : avec un taux de concentration de 3 à 4 et suivant l'hygrométrie de l'air : 2,4 à 3,6 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ par MW.

Refroidissements divers dans l'industrie

Des ordres de grandeur de volumes en circulation peuvent être donnés pour quelques procédés (hors lavage de gaz) (tableau 21).

Tableau.III.1.Refroidissement divers dans l'industrie

NH3	250 à 350 m ² .t-1
Urée	65 à 100 m ³ par t NH4NO3 80 à 100 m ³ par t
méthanol (ex. produit pétroliers)	100 à 250 m ³ par t
Cokeries	0.8 à 10 ³ par t de coke
Convertisseurs	2-3 à 10 m ³ par t acier, selon ou non production de vapeur
Trains à fil	2 à 8 m ³ par t acier

III.3. Les Circuits totalement fermés

Un circuit fermé est un circuit dans lequel le fluide distribué « tourne en rond » sans contact direct avec l'atmosphère. Les circuits de chauffage à eau chaude et de climatisation à eau glacée sont des circuits fermés.

Ils sont dits **fermés** au regard d'une consommation quasi-nulle d'eau d'appoint, mais ils peuvent être en contact avec l'air (cas des **circuits** d'eau glacée) ou au contraire à l'abri **de** l'air et ... cas particulier des **circuits fermés**...

III.2 Problèmes posés par circuits de refroidissements

III.2.1. Entartrage

L'entartrage, ou la précipitation des sels sous forme solide, formant des dépôts, intervient principalement lors de l'élévation de température et lorsque la concentration en sel augmente (évaporations de l'eau). Le pH joue également un rôle important (voir chapitre II : précipitation des sels de calcium).

- **Aspect thermodynamique et cinétique de l'entartrage**

La précipitation d'un sel met en œuvre plusieurs conditions qui sont :

La sursaturation (condition thermodynamique)

La germination ou nucléation

La croissance cristalline

- **Forme de dépôt**

L'aspect du dépôt et ses facultés d'adhérence sur les surfaces chaudes peuvent être prévus en examinant la courbe de solubilité $S = f(T)$.

- Si dS/dT est négative, il se forme généralement des incrustations dures qui adhèrent très fortement aux surfaces chaudes.
- Si dS/dT est positif, les dépôts ne seront généralement pas adhérents et les sels correspondants formeront des boues et des matières en suspension en précipitant.

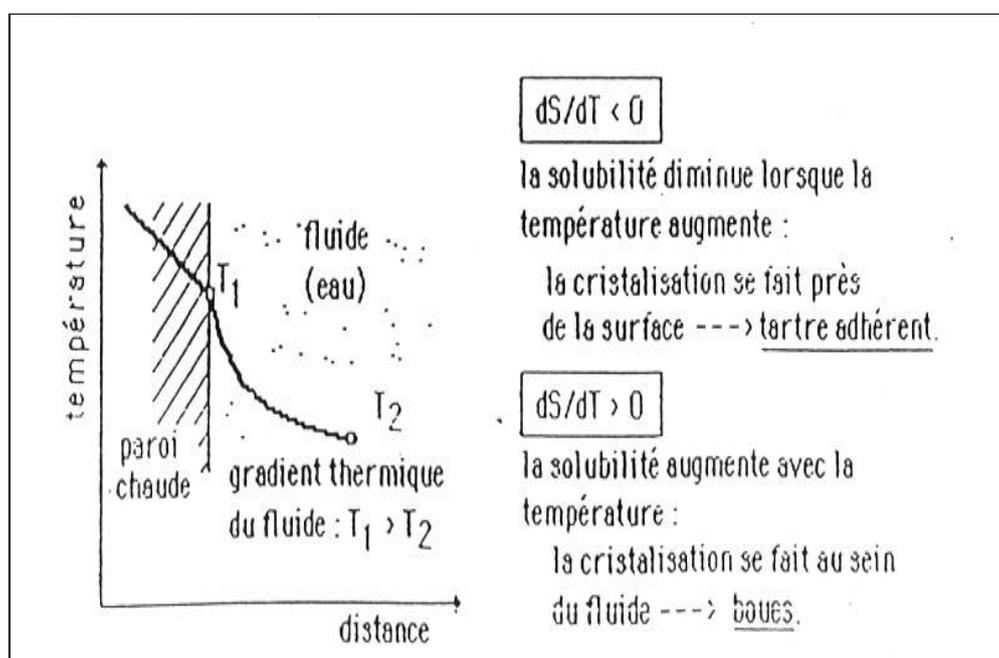


Figure III.3. Courbe de solubilité [2]

- **Influence des dépôts**

La transmission de chaleur par conduction, à travers une paroi, est directement proportionnelle au coefficient de conductibilité total K .

$$\Phi = K.S.\Delta T \quad (\text{III.9})$$

S : la surface et ΔT est l'écart de température

$1/K$ représente la résistance de passage du flux thermique, il dépend du matériau utilisé. En présence de dépôt les résistances s'ajoutent.

Pour un matériau de conductibilité thermique μ et d'épaisseur e , sa résistance thermique sera $R = \mu.e$

Tableau III.2.Exemple de coefficient μ en Kcal/hom°C

cuivre	335	CaCO ₃	2,3 à 2,4
aluminium	173	CaSO ₄	1 à 2
laiton	82	SiO ₂	0,2 à 0,5
fonte	48	CuO _x	2,8
acier	40	Fe ₃ O ₄	1,1

III.2.2 corrosion

Le processus de corrosion est toujours le même (voir chapitre II), dans le cas d'une corrosion généralisée, les anodes et les cathodes changent en permanence de place au fur et à mesure que la corrosion progresse.

Dans les circuits de refroidissement, on peut considérer que l'eau est toujours à saturation d'oxygène, du fait de l'aération violente au niveau de la tour. Il sera donc impératif de maintenir propres les surfaces métalliques pour éviter la corrosion par aération différentielle.

- **Inconvénients dus au tartre**

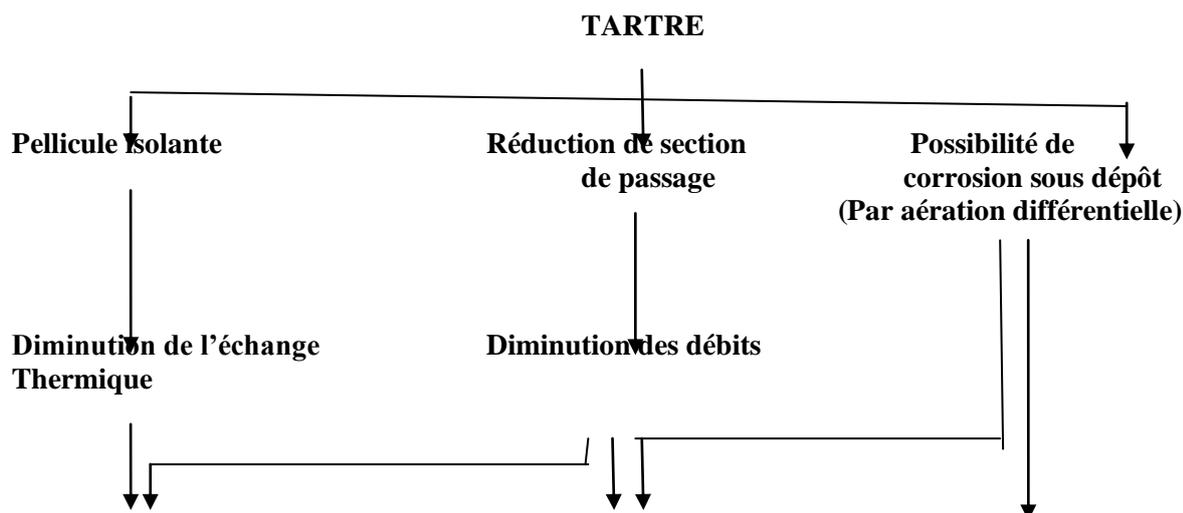


Figure III.10. Inconvénients dus au tartre

- **Inconvénients dus à la corrosion:** sont donnés dans le tableau ci-dessous

Tableau III.3. Inconvénients dus au tartre

Amincissement	Dépôt d'oxydes	Dépôts et bouchage
		Nutriments pour bactéries du fer
Fuites		Echange thermique perturbé

Le circuit semi-ouvert est le couramment utilisé, mais l'évaporation dans le circuit provoque un phénomène de concentration de l'eau, concentrant ainsi la potentielle pollution de l'eau d'appoint (matières en suspension, colloïdales ou dissoutes, microorganismes, pollution atmosphérique) ainsi que les sels dissous qui présentent un risque d'entartrage.

III.2.3. Encrassement biologiques des circuits

On estime qu'au moins 1/3 de l'ensemble des phénomènes de corrosion peuvent être attribué au rôle destructif joué par les microorganismes.

Les organismes susceptibles de se développer dans les circuits de refroidissement sont principalement : les algues, les bactéries et les champignons.

Leur développement causé par l'apparition de conditions favorables, forme des dépôts et provoque l'encrassement. Ces dépôts favorisent la corrosion par aération différentielle et certains produits de leur métabolisme accélèrent la corrosion (pH, synthèse d'acides très corrosifs).

III.3. Traitement et Conditionnement des eaux de refroidissements

Les eaux d'appoint des circuits de refroidissement sont normalement traitées. Les traitements les plus courants sont :

- La clarification ou filtration
- La décarbonatation à la chaux
- La décarbonatation sous résins
- La décarbonatation acide
- L'adoucissement
- Et plus rarement la déminéralisation

C'est l'analyse de l'eau d'appoint traitée qui sera prise en considération pour déterminer le taux de concentration admissible et les consignes d'exploitation.

Quel que soit le traitement de l'eau d'appoint, l'addition de produits chimiques est souvent nécessaire dans l'eau des circuits de refroidissement. Les produits les plus couramment utilisés sont :

- Des antitartres et des dispersants
- Des inhibiteurs de corrosion
- Des biocides

III.3.1 Protection contre les risques d'entartage et de corrosion

Cette protection combinée dépend évidemment des températures atteintes par l'eau et de la « chimie » de l'eau du circuit, mais aussi de tous les matériaux en contact avec l'eau (échangeurs, pompes, tuyauteries...). Trois grands types de procédé sont pratiqués.

III.3.2. Procédé dit d'« équilibre naturel »

Ce procédé consiste à régler **pH** et **TAC** de l'eau en circulation, de façon à ce qu'elle soit à l'équilibre calco-carbonique : indice de Langelier voisin de zéro. Ce réglage se fait par introduction de réactifs, acides ou alcalins, et par limitation du taux de concentration.

- il existe un équilibre de l'eau pour chaque température alors que, dans un circuit de refroidissement, la température de l'eau varie constamment ;
- la concentration en sels dissous de l'eau en circulation doit être limitée, ce qui entraîne des purges importantes et donc de fortes consommations d'eau d'appoint ;
- l'eau se trouve en état d'équilibre instable : le seul passage au réfrigérant atmosphérique peut abaisser sensiblement le **pH** (absorption excessive de CO_2 ...).

Ce procédé est encore appliqué dans des circuits de centrale fonctionnant pratiquement en circuit ouvert (très faible concentration) avec des écarts de température faibles et disposant de systèmes de nettoyage avec circulation de boules.

Par ailleurs il ne faut pas oublier que même à l'équilibre, une eau reste corrosive vis-à-vis de l'acier, ce qui limite l'application de ce procédé aux circuits conçus à l'origine avec des matériaux résistants : acier revêtu, laiton, cupro-nickel, bétons spéciaux.

III.3.3. Procédés avec inhibiteurs d'entartrage

Ils constituent une amélioration du procédé précédent et s'adressent à des eaux à tendance entartrant. Ils consistent à introduire dans le circuit des produits chimiques qui retardent la précipitation du carbonate de calcium, notamment aux points chauds. On détermine alors les pH, TH et TAC de l'eau de telle sorte qu'elle soit à l'équilibre, voire légèrement entartrant, pour les températures froides.

Les retardateurs utilisés, la plupart du temps en combinaison, sont les polyphosphates, phosphonates et surtout les polymères organiques à pouvoir dispersant renforcé.

Ces inhibiteurs d'entartrage élargissent la « plage d'équilibre » et donc le domaine de température où l'eau peut être considérée à l'équilibre, en autorisant un fonctionnement avec des indices de Ryznar qui peuvent parfois descendre jusqu'à 3.

III.3.4. Avantages et limites des procédés retardateurs de précipitation

Les utilisations à « pH libre » limitent en réalité le TAC de l'eau en circulation entre 15 et 30 °F soit des pH de 8,5 à 9,3 avec des risques accrus de corrosion vers TAC 10 °F et d'entartrage vers TAC 30 °F. Le taux de concentration s'en trouve lui aussi limité.

Le recours à l'addition d'acide sulfurique ou chlorhydrique peut abaisser le TAC ; mais alors, le pH n'est plus libre et le SAF est accru.

Le pH de l'eau et la formation d'un film de carbonate de calcium limitent ces risques de corrosion, mais le rôle du SAF est prépondérant : chlorures et sulfates accélèrent la dé passivation des films protecteurs (voir aussi corrosion des métaux et bétons).

D'une manière générale en régime entartrant contrôlé, on peut espérer des vitesses de corrosion sur l'acier :

- inférieures à 100 μm par an si SAF < 50 °F ;
- Inférieures à 150 μm par an si SAF < 75 °F.

III.3.5. Améliorations obtenues par l'apport d'inhibiteurs complémentaires

Pour réduire les vitesses de corrosion, des éléments complémentaires peuvent être incorporés dans les formulations antitartre :

- zinc: le Zn est un inhibiteur de corrosion cathodique. Aux doses usuelles d'antitartre et à des pH supérieurs à 8,5, la teneur en Zn du circuit reste inférieure à 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; la présence d'un dispersant a une incidence favorable sur la teneur en zinc. L'amélioration globale observée dans ces conditions est de 20 à 50 % sur la vitesse de corrosion, en particulier avec des eaux à SAF peu élevé. De plus, le zinc améliore aussi l'action de certains biocides ;
- inhibiteurs de corrosion du cuivre (dérivés azotés, leur usage s'impose en cas de dosage de biocides oxydants ou en présence de phosphonates car ces derniers accélèrent l'attaque des métaux cuivreux ;

- chromates : ils sont efficaces à des concentrations de quelques mg L^{-1} , mais leur inconvénient est la toxicité des Cr (VI) qu'il faut réduire en Cr (III) et éliminer de la purge avant son rejet.

III.3.6 Procédés avec inhibiteurs de corrosion

Le principe de ce procédé consiste à :

- supprimer les risques d'entartrage en abaissant le pH de l'eau au voisinage de 7 (pH contrôlé) ou en supprimant la dureté (adoucissement ou déminéralisation) ;
- Introduire simultanément dans le circuit un inhibiteur qui s'oppose à la corrosion par formation d'un film protecteur adhérent, homogène, non poreux, et ne perturbant pas l'échange thermique ;
- Travailler avec des inhibiteurs mixtes antitartre-anticorrosion pour les eaux présentant une faible dureté calcique ou un faible TAC, avec, éventuellement, une acidification partielle.

La plupart des inhibiteurs de corrosion en circuits semi-ouverts sont de type composite, avec protection anodique et cathodique à des doses en circuit de quelques dizaines de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

III.3.7. Protection contre les salissures et les développements biologiques

L'action doit être préventive, ceci dans un triple but d'efficacité, d'écologie et de moindre coût.

Les matières colloïdales ont un rôle particulièrement nocif dans ce processus car elles coagulent sur les surfaces chaudes en créant un film isolant qui sert de support et de nutriment aux développements biologiques. Ces actions sont renforcées en présence de matière organique. Par ailleurs, elles provoquent des dépôts dans toutes les zones du circuit où la vitesse d'eau est faible.

REFERENCES

1. RODIER.J, L'analyse de l'eau, 9^{ème} Edition, DUNOD, PARIS, 2009
2. MORAN.F, Traitement des eaux des circuits de refroidissements, Société Concorde Chimie France, Editions Parisiennes.
3. MORAN.F, Traitement des eaux de chaudières, Société Concorde Chimie France, Editions Parisiennes.
4. DEGREMONT SUEZ, Mémento technique de l'eau, Tome1, 10^{ème} édition Lavoisier.
5. DEGREMONT SUEZ, Mémento technique de l'eau, Tome2, 10^{ème} édition Lavoisier.
6. SIGG.L, BEHRA.P,STUMM .W, Chimie des milieux aquatiques, 5^{ème} édition , DUNOD,2014.
7. Commission Européenne, document de référence sur les meilleures techniques disponibles, Systèmes de refroidissement industriels, Décembre 2001,