

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJIMOKHTAR-ANNABAUNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat

Département de Génie des Procédés

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Master**

Etude et analyse de l'efficacité du traitement des eaux de refroidissement- Cas complexe **FERTIAL- Annaba**

Présenté par :

OTHMANI Khawla

DIRECTEUR DE MEMOIRE : M^{me} KHELLAF Nabila, Pr, Université Badji Mokhtar- Annaba

Devant le jury :

Président : KHERRAT Rochdi,

Pr, Université Badji Mokhtar-Annaba

Membre : ZABAT Nassira,

Dr, Université Badji Mokhtar-Annaba

Année : 2018

Remerciements

*Pour commencer, je remercie **Allah**, le tout puissant pour son aide, sa miséricorde et pour le courage qu'il m'a attribué afin de pouvoir réaliser ce présent travail de fin d'études.*

Ma première pensée va tout naturellement à mes parents, sans eux je ne serais pas en train d'écrire ces remerciements.

*Je remercie vivement Madame **KHELLAF Nabila**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba pour la confiance qu'elle m'a témoignée en décidant de prendre mon encadrement pour ce projet qui me tient énormément à cœur et je suis résignée, malgré tous les obstacles, à poursuivre jusqu'au bout si Dieu le veut.*

J'exprime ma vive reconnaissance à l'ensemble du membre des jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie tous mes enseignants du département en particulier ceux qui m'ont inspiré durant mon cursus de master.

*Je remercie Monsieur **Zadi Lakhder** de m'avoir accueillie au sein de Complexe de Fertial Annaba, j'ai profité de l'expérience des chercheurs et des ingénieurs et techniciens qui y travaillent. Je veux lui exprimer ici toute mon estime et ma profonde gratitude, pour ses compétences scientifiques et ses qualités humains.*

*J'adresse également ma profonde reconnaissance à Monsieur **Abada Kamel**, Monsieur **Atek Abdelkarim** et Monsieur **Zeouich Abdallah**, qui ont largement contribué au bon déroulement de ce projet en m'apportant toute l'aide dont j'avais besoin. Je les remercie vivement pour leurs grandes ouvertures d'esprit, leur écoute, leur disponibilité, leur extrême bienveillance. Il m'est particulièrement agréable de remercier aussi tous mes amis du Département de Génie des Procédés qui m'ont aidée et accompagnée tout le long de mon cursus universitaire.*

Dédicaces

Avant tous je dis « ALHAMDOU LI ALLAH »

Qui m'a aidée et donnée l'effort, la volonté et le

Courage de réaliser et permis de présenter mon

Modeste travail qui est les résultats de langues années d'étude

A mes très chers parents

A mon très cher père « Aissa » qui je dois le plus grand respect, qui a toujours fait preuve de générosité et de sacrifice, a qui mes études faisaient les grandes joies de sa vie et a je dis merci beaucoup.

A ma très chère mère « Fella » vous qui m'a faite qui avez forgée qui décidez de mon destin, qui avez essayé mes pleurs, éclairée mes veillées, encouragée mes efforts vous qui vous êtes sacrifiés pour que je dis merci beaucoup.

A mes frères : MOHAMMED, RAMZI, GHANI et sa femme ABADA HANANE

A mes sœurs : HOUDA, WAHIBA et son mari ABADA SOFIANE,

A mon fiancé GASMALLAH YOUSSEF, Et sa famille

A mes chers amis : Meriem, Zineb, Chahinne, Widad , Nour El yakine, Rim , Youssra, Houda.

A tous ceux qui n'ont encouragé durant la réalisation de ce travail je dis merci.

Othmani khawla

Liste des sigles et abréviations

CAN :	Calcium Ammonitrate d'azote
DO :	Densité optique
EDTA :	Ethylène Diamine Tétra Acétique
ECS :	Electrode au calomel saturé
ISO :	The international Organization for Standardization
MO :	Méthyl orange
NACE :	National Association of Corrosion Engineers
NET :	Noir d'ériochrome T
pH:	Potentiel hydrogène
PE :	Prise d'échantillon
φφ:	Phénophtaléine
PVC :	Polychlorure de Vinyle
R :	Symbolise la résine.
SIE :	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SN20 :	Solution azotée
TA :	Titre Alcalimétrique simple
TAC :	Titre alcalimétrique complet
TH :	Dureté totale de l'eau
TSP :	Engrais phosphatés simples
UAN :	Urée Ammonitrate d'azote
UFC :	Unités formant colonies
304L :	Acier inoxydable

Liste des symboles

β_a :	Coefficient de Tafel anodique (V)
β_c :	Coefficient de Tafel cathodique (V)
C_i :	Concentration de l'ion i (mol/L)
E_{corr} :	Potentiel de corrosion (mV)
η :	l'efficacité(%)
I_{corr} :	Courant global de la réaction (μA)
K_{ps} :	Appelé le produit de solubilité (g/L)
N :	Normalité (mol/m^3)
Q :	Débit de circulation (m^3/h)
R_p :	Résistance de Polarisation ($\text{K}\Omega$)
TA :	Titre alcalimétrique simple ($^{\circ}\text{F}$)
TAC :	Titre alcalimétrique complet ($^{\circ}\text{F}$)
TH :	Dureté totale de l'eau ($^{\circ}\text{F}$)
V :	Volume (m^3)
V_{corr} :	Vitesse de corrosion (mm/an)

Liste des tableaux

Tableau.II.1.	Inhibiteurs de corrosion employés pour isolé les régions cathodiques et anodiques
Tableau.III.1.	Composition chimique de l'acier inoxydable 304L
Tableau.III.2.	Produits chimiques utilisés pour la préparation des milieux électrolytiques
Tableau III.3.	Paramètres électrochimiques pour différentes concentrations d'inhibiteur de corrosion NALCO et inhibiteur de corrosion AKWACURE de l'acier inoxydable 304L

Listes des figures

- Figure II.1.** Principe de l'échange d'ions. (a) Adoucissement d'eau dure, (b) Régénération de résines
- Figure II.2.** Principe de l'osmose inverse
- Figure II.3.** Exemple de tartre dans un taureau
- Figure III.1.** Evolution temporel du pH
- Figure III.2.** Evolution temporel du TAC
- Figure III.3.** Evolution temporel du TH
- Figure III.4.** Evolution temporel de Fer
- Figure III.5.** Evolution temporel des chlorures
- Figure III.6.** Evolution temporel de conductivité
- Figure.III.7.** Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure
- Figure III.8.** Appareil EG/G (Potentiostat/Galvanostat)
- Figure III.9.** Cellule électrochimique
- Figure.III.10.** Courbe de polarisation de l'acier 304L sans et avec 1% inhibiteur AKWACURE, dans le milieu A(1% HCl)
- Figure.III.11.** Courbe de polarisation de l'acier 304L sans et avec 1% inhibiteur NALCO, dans le milieu A(1% HCl)
- Figure.III.12.** Courbe de polarisation de l'acier 304L sans et avec 5% inhibiteur NALCO, dans le milieu A (1% HCl)
- Figure.III.13.** Courbe de polarisation de l'acier 304L sans et avec 5% inhibiteur AKWACURE, dans le milieu A(1% HCl)

Résumé

Les eaux de refroidissement sont largement utilisées dans la plupart des industries des pays développés notamment dans les centrales électriques thermiques ou nucléaires, dans la sidérurgie et dans l'industrie chimique et pétrochimique. Le circuit de refroidissement du complexe Fertial Annaba de type semi fermé, sert à refroidir les produits et les machines de fabrication. La qualité des eaux alimentant le circuit de refroidissement semble médiocre car ces eaux sont caractérisées par une forte minéralisation, une dureté et alcalinité qui dépassent souvent les normes de refroidissement. Cette qualité a provoqué des problèmes dans le circuit de refroidissement tels que le dépôt de tartre, la corrosion des conduites et la prolifération des bactéries et des algues. Pour minimiser ses problèmes l'usage d'autres inhibiteurs de corrosion et de tartre s'avère nécessaire. Tester des inhibiteurs verts de corrosion est plus que jamais indispensable à cette industrie afin d'assurer un développement économique et environnemental durable.

Abstract

Cooling water is widely used in most industries in developed countries, especially in thermal and nuclear power plants, in the steel industry and in the chemical and petrochemical industry. The cooling circuit of the Fertial Annaba complex of semi-closed type, is used to cool products and manufacturing machinery. The quality of the water supplying the cooling system appears to be mediocre because these waters are characterized by high mineralization, hardness and alkalinity that often exceed the cooling standards. This quality has caused problems in the cooling circuit such as scale deposition, corrosion of the pipes and the proliferation of bacteria and algae. To minimize its problems the use of other corrosion and scale inhibitors is necessary. Testing green corrosion inhibitors is more than ever necessary for this industry to ensure sustainable economic and environmental development.

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Liste des sigles et abréviations

Liste des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé/Abstract

Introduction générale.....13

Chapitre I. Aperçu général sur le complexe Fertial

I.1. Préambule.....16

I.2. Différents sites de production.....16

 I.2.1. Site de production d'Annaba.....16

 I.2.2. Site de production d'Arzew17

I.3. Présentation de la centrale Utilités II.....17

 I.3.1. Section de dessalement d'eau de mer.....17

 I.3.2. Section de déminéralisation.....18

 I.3.3. Section de production de vapeur.....19

 I.3.4. Section de production de l'énergie électrique.....19

I.4. Nécessité et but des traitements de l'eau de refroidissement.....19

I.5. Laboratoire de contrôle de qualité.....20

I.6. Différents types de circuits.....20

 I.6.1. Circuits ouverts.....20

 I.6.2. Circuits fermés.....21

 I.6.3. Circuits semi-ouverts.....21

I.7. Description des tours de réfrigération.....	22
I.7.1. Différents types de tours.....	22
I.7.2. Ruissellement de l'eau.....	23

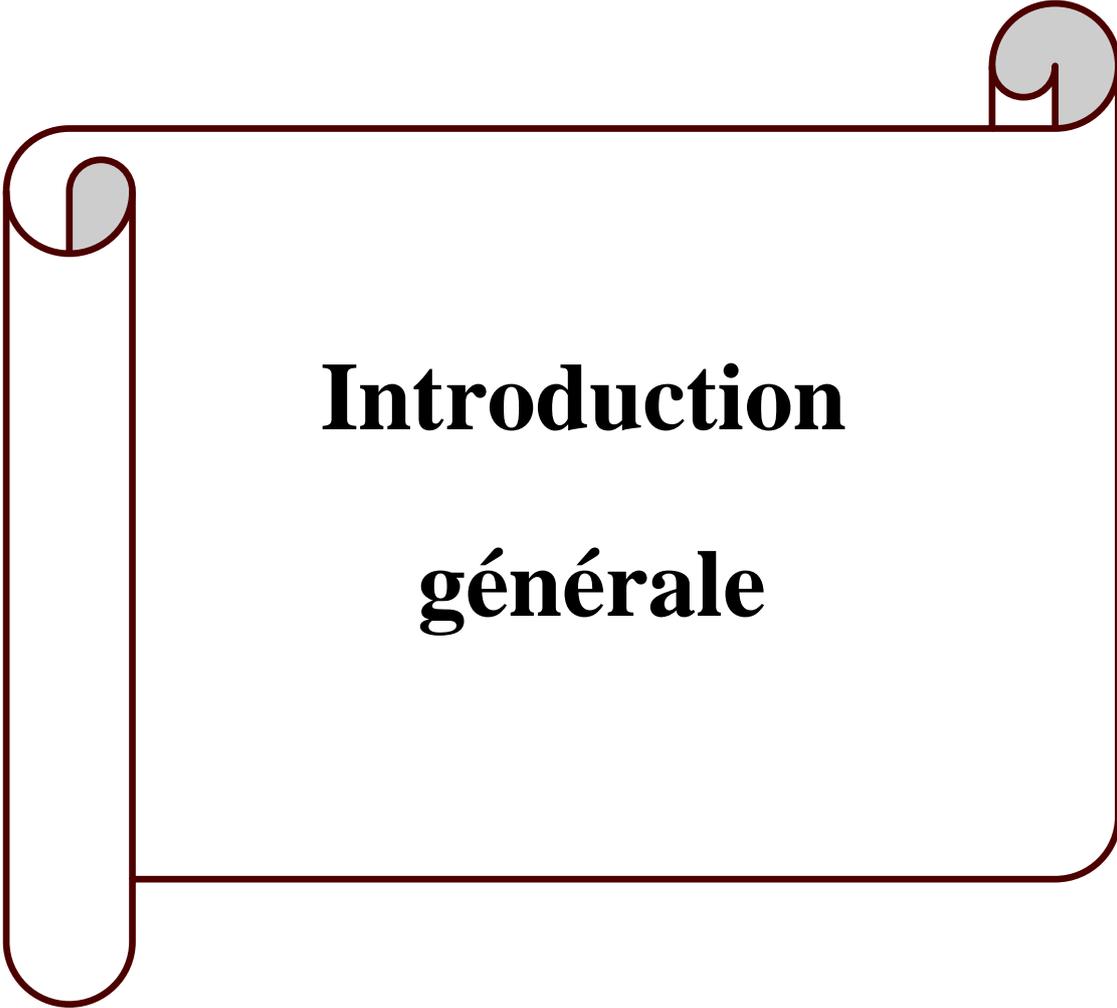
Chapitre II. Les eaux de réfrigération : Origine et traitements

II.1. Introduction.....	25
II.2. But du traitement des eaux de réfrigération.....	25
II.2.1. Eviter le dépôt de tartre sur les surfaces d'échanges.....	25
II.2.2. Eviter l'attaque des métaux en contact avec l'eau de refroidissement.....	25
II.2.3. Eviter l'encrassement des surfaces de refroidissement.....	26
II.2.4. Eviter la prolifération de légionnelles.....	26
II.3. Adoucissement par les résines échangeuses d'ions.....	26
II.3.1. Mécanisme de l'échange.....	26
II.3.2. Régénération d'une résine.....	27
II.3.3. Déminéralisation d'une eau minérale sur résine échangeuse d'ions.....	28
II.4. Dépôts et traitements.....	29
II.4.1. Tartre.....	29
II.4.2. Formation du tartre.....	30
II.4.3. Lutte contre le tartre.....	32
II.5. Phénomène de corrosion-Inhibition de la corrosion.....	32
II.5.1. Mesure et contrôle de la corrosion.....	34
II.5.2. Différents types de traitements.....	35

Chapitre III. Etude de l'efficacité du traitement des eaux de réfrigération

III.1. Introduction.....	40
III.2. Matériels et Méthodes.....	40
III.2.1. Description des équipements de réfrigération.....	40
III.2.2. Eau d'appoint.....	41

III.2.3. Inhibiteurs de corrosion et biocides.....	42
III.2.3. Inhibiteurs de tartre.....	43
III.2.4. Analyses chimiques de l'eau.....	43
III.3. Résultats et discussions.....	47
III.3.1. Variation du pH.....	47
III.3.2. Variation du TAC.....	48
III.3.3. Variation du TH.....	49
III.3.4. Variation du Fer.....	50
III.3.5. Variation des chlorures.....	50
III.3.6. Variation de la conductivité.....	51
III.4. Courbes de polarisation.....	52
III.4.1. Matériau et milieu d'étude.....	53
III.2. Dispositif expérimental et cellule électrochimique.....	54
III.4.3. Résultats et discussions	57
III.5. Etude comparative entre les inhibiteurs AKWACURE et NALCO.....	62
III.6. Conclusion.....	62
Conclusion générale.....	64
Références bibliographiques.....	66
Annexes.....	68



Introduction générale

Les problèmes qui affectent les circuits de refroidissement (canalisations, serpentins, ballons d'eau chaude, circuits de chauffage, échangeurs, etc.) sont divers et peuvent être causés par la présence de tartre, la corrosion et même la contamination par des légionnelles. Ces problèmes peuvent s'avérer très coûteux dès lors qu'ils entraînent des pertes de transfert de chaleur, des pannes d'équipements, voire des arrêts de production, sans parler des risques qu'ils génèrent en termes de santé et de sécurité. Les collectivités et les industriels sont contraints de surveiller ces problèmes afin de pouvoir les gérer et optimiser leurs coûts dans un de maîtrise des budgets de maintenance.

De façon globale, pour minimiser les problèmes survenant au niveau des circuits de refroidissement, on procède à des traitements physico-chimiques afin d'éviter :

- Le dépôt de tartre sur les surfaces d'échanges ;
- L'attaque des métaux en contact avec l'eau de refroidissement ;
- L'encrassement des surfaces de refroidissement ;
- La prolifération de légionnelles.

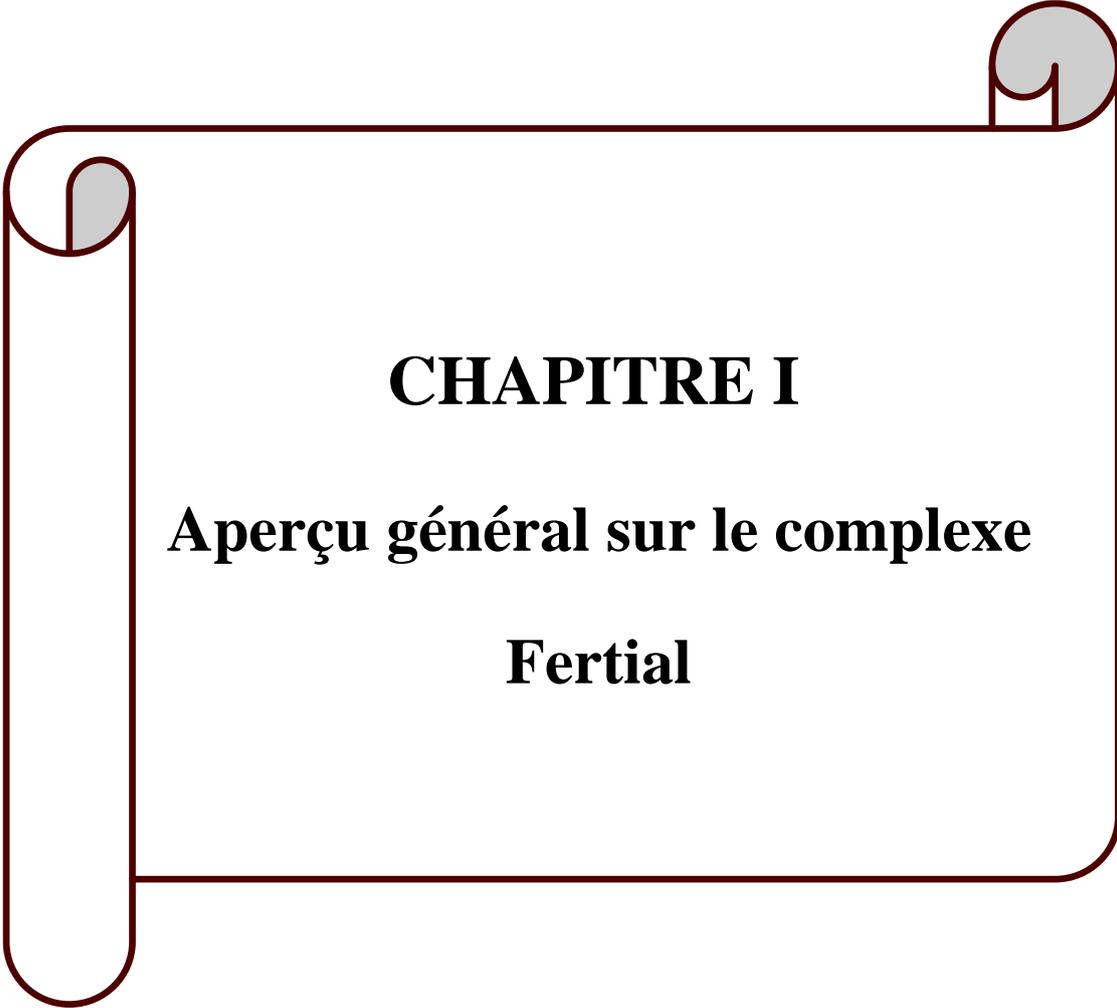
En particulier, dans le cas de la contamination par des légionnelles, tout exploitant d'une installation de refroidissement est tenu de réaliser une analyse mensuelle ou bimestrielle de concentrations en légionnelles. Tout dépassement d'une concentration de 100 000 UFC/L doit faire l'objet d'une information en urgence à l'inspection des installations classées et impose un arrêt immédiat de l'installation pour nettoyage et désinfection [1].

Le complexe Fertial de Annaba, producteur et exportateur d'engrais azotés et phosphatés, utilise dans ses différentes unités de production de grands circuits de refroidissement. Afin d'éviter les problèmes pouvant survenir dans ces systèmes, le complexe utilise des inhibiteurs et oxydants pour combattre l'entartrage, les problèmes de corrosion et la prolifération des légionnelles. Les inhibiteurs utilisés sont le AKWACURE et le NALCO importés d'Egypte et des Etats-Unis. Ainsi, l'objectif du présent projet est de tester l'efficacité de ces deux inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion et de la prolifération des légionnelles. Des analyses d'eau utilisée dans les circuits de refroidissement sont également effectuées afin de tester la qualité de l'eau utilisée pour le refroidissement et définir éventuellement certaines limites qui pourraient être corrigées par des traitements adaptés et fiables.

Ce mémoire se présente sous formes de chapitres contenant successivement :

- Un aperçu général sur le complexe Fertial de Annaba ;
- Un chapitre sur les eaux de réfrigération en précisant l'origine et les traitements habituellement mis en œuvre pour ces eaux ;
- Un dernier chapitre sur l'étude de l'efficacité des traitements de l'eau de réfrigération adoptés au niveau du complexe Fertial.

Le mémoire est terminé par une conclusion générale résumant les points essentiels auxquels nous avons abouti. De plus, une partie Annexe complètera les points qui n'ont leur place dans le texte principal du mémoire.



CHAPITRE I

Aperçu général sur le complexe

Fertial

I.1. Préambule

Fertial, Société des Fertilisants d'Algérie, est une entreprise issue d'un partenariat signé en août 2005 entre le Groupe algérien Asmidal et le Groupe espagnol Grupo Villar Mir. Ils détiennent respectivement 34% et 66% du capital. L'outil de production, installé dans les sites industriels d'Annaba et d'Arzew, a une capacité annuelle d'un million de tonnes d'ammoniac. Une partie de cette production est réutilisée pour la production d'une large gamme d'engrais azotés et phosphatés.

Après un investissement de plus de 170 millions de dollars ayant permis de rénover l'outil industriel, Fertial a gagné des parts de marché considérables tant à l'export que sur le marché intérieur. Ainsi, ses exportations de l'ordre de 74% de sa production, place Fertial comme leader dans le bassin méditerranéen et deuxième dans le monde arabe, derrière l'Arabie Saoudite. Elle occupe par ailleurs une confortable septième place au niveau mondial.

Si à l'export Fertial est dans le peloton de tête des entreprises productrices d'ammoniac, sur le marché intérieur elle n'est pas en reste, puisqu'elle est leader dans la production d'engrais fertilisants. Ainsi, elle pourvoit à tous les besoins de l'agriculture algérienne en la matière [2].

I.2. Différents sites de production

I.2.1. Site de production d'Annaba

Située dans la zone industrielle d'Annaba, l'usine s'étend sur une superficie de 103 hectares et emploie 700 personnes. Sa capacité de production annuelle est la suivante :

- Ammoniac : 330.000 tonnes ;
- Acide nitrique : 264.000 tonnes ;
- Urée Ammonitrate UAN à 32% d'azote : 240.000 tonnes et la Solution azoté (SN20) ; Engrais phosphatés simples (TSP), engrais complexes binaires et ternaires (NPK) et Sulfazote à 26% d'azote : 270.000 tonnes ;
- Engrais phosphatés simples SSP en poudre : 280.000 tonnes ;
- Calcium Ammonitrate CAN à 27% d'azote, NA 33,5% d'azote et NA 34,5 soluble à 34,5% d'azote : 220.000 tonnes.

I.2.2. Site de production d'Arzew

Située dans la zone industrielle d'Arzew (Oran), l'usine s'étend sur une superficie de 54 hectares et emploie 520 personnes. Sa capacité de production annuelle est la suivante :

- Ammoniac : 660.000 tonnes ;
- Acide Nitrique : 240.000 tonnes ;
- Nitrate d'Ammonium granulé à 34,5% d'azote à usage hospitalier et pour la fabrication des explosifs, ainsi que le CAN à 27% d'azote : 220.000 tonnes [3].

I.3. Présentation de la centrale Utilités II

La centrale Utilités II est une unité motrice et primordiale pour tout complexe de production. Elle a pour but de produire des matières d'utilités répandant aux besoins du complexe, comme l'eau dessalée, l'eau déminéralisée, la vapeur à haute et basse pression, l'énergie électrique et air comprimé. Elle comprend 4 sections principales et 2 sous sections qui sont :

- La section de dessalement d'eau de mer (SIDEM) ;
- La section de déminéralisation d'eau dessalée ;
- La section de production de vapeur ;
- La section de production de l'énergie électrique et de l'air comprimé.

I.3.1. Section de dessalement d'eau de mer

Le complexe dispose de deux procédés de distillation : La distillation par détentes successives et la distillation à effets multiples [2].

a) Distillation par détentes successives (procédé flash)

L'eau de mer prétraitée est introduite à une température T_0 dans les condensateurs placés en série dans une succession de chambres. Cette eau s'échauffe dans ces condensateurs jusqu'à une température T_1 puis elle est introduite dans un réchauffeur qui l'élève à une température T_{max} . Le réchauffeur est alimenté par de la vapeur d'une chaudière ou l'échappement ; l'eau de mer chaude est introduite dans le bas de la première chambre où règne une pression inférieure à celle de saturation de la vapeur. Il en résulte une vaporisation instantanée appelée « flash » : la vapeur produite va se condenser sur la surface du condenseur. Le condensat de cette vapeur va se condenser sous le condenseur et produit de l'eau douce de la 1ère chambre. Ce phénomène se produit jusqu'à la nième

chambre. Les températures des chambres vont en décroissant et par conséquent les pressions aussi. Ce sont les écarts de pression qui autorisent ce processus. L'installation fonctionne sous vide, tout au moins pour les chambres d'une température inférieure à 100 °C. Il y a toujours des entrées d'air inévitables ainsi que du CO₂ dû à la décomposition des ions bicarbonates qui se dégagent dans les chambres. Un système extrait en permanence les gaz incondensables.

b) Distillation à effets multiples

Une installation de distillation à effet multiple est constituée par la juxtaposition de n cellules. Le fluide de réchauffage porte à l'ébullition l'eau de mer admise dans la première cellule, qui est aussi la cellule où règne la température la plus haute. La vapeur émise par l'ébullition de l'eau de mer est transférée dans la cellule voisine, où on maintient une pression légèrement inférieure. La température d'ébullition diminuant avec la pression, on vaporise l'eau de mer présente dans la deuxième cellule. C'est le deuxième effet. On peut évidemment répéter l'opération plusieurs fois, la limite basse étant donnée par la température de l'eau de mer froide.

I.3.2. Section de déminéralisation

Ce procédé consiste en le passage de l'eau dessalée à travers des filtres de charbon actif et des résines échangeuses d'ions mixtes (cationique et anionique). L'eau dessalée passe premièrement par des filtres de charbon actif pour éliminer les matières chimiques en suspension par adsorption à la surface, puis à travers des résines échangeuses d'ions afin de la déminéraliser. L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (cations par exemple) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (échange d'ions) pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charges opposées ne sont pas affectés.

Lorsque la résine est épuisée ou saturée, la capacité d'échange de la résine est alors nulle. Il convient de remettre l'échange d'ions sous forme ionique originelle afin qu'il puisse être réutilisé par un nouveau cycle, c'est la séquence de régénération.

I.3.3. Section de production de vapeur

Il y a trois chaudières de capacité de production maximale 60 tonnes/h chacune. Cette section est une section de production de vapeur sèche à haute pression (42 bars et 420 °C) avec des chaudières à tube d'eau (circulation naturelle), où l'eau alimentaire subit un traitement physique et chimique puis entre dans la chaudière de température environ 105 °C pour qu'elle se transforme en une vapeur motrice qui va être utilisée dans les différentes unités. La vapeur produite est stockée dans un barillet afin de maintenir la température à environ 420 °C et la pression à 42 bars.

I.3.4. Section de production de l'énergie électrique

L'énergie électrique au niveau du complexe est produite dans deux turbines de différentes capacités :

- Une turbine à contre pression de capacité de production de 10 MW/h ;
- Une turbine à condensation de capacité de production de 18 MW/h.

I.4. Nécessité et but des traitements de l'eau de refroidissement

En plus du fait qu'elle refroidit l'unité en fonctionnement, l'eau en circulation peut aussi générer des actions, le plus souvent indésirables ; elle peut donc :

- Produire du tartre (colmatage) et corroder les échangeurs de chaleur, les revêtements intérieurs, les pompes, les vannes, etc. ;
- Attaquer les matériaux de construction de la tour de refroidissement et fournir un milieu favorable à la croissance de microorganismes ;
- Générer des aérosols contenant des bactéries de type légionnelles et contribuer aux problèmes de pollution.

Pour minimiser les dégâts causés dans les circuits de refroidissement, il est important de protéger les équipements contre la corrosion et prévenir la formation de dépôts entartrant qui diminuent les performances des échangeurs. Il faut aussi empêcher la croissance de micro-organismes et d'algues dont la prolifération peut conduire à des bouchages (fouling) et à l'apparition de bactéries sulfato-réductrices. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer des traitements de l'eau destinée au refroidissement. Ce traitement est assuré par une injection de produits spécifiques et est complété par une filtration totale ou partielle.

I.5. Laboratoire de contrôle de qualité

La mission du laboratoire est le suivi de la qualité des produits dans les unités de production (analyses des matières premières, produit intermédiaire dans la chaîne de production, produit fini et rejets). Les éléments analysés sont les suivants :

- Analyse des eaux (pH, conductivité, TH, TA, TAC, Cl^- , SiO_2 , PO_4^{3-}) ;
- Analyse des engrais (pH, dureté, granulométrie, H_2O , N_{tot} , N_{amm} , P_2O_5 , K_2O , Enrobant) ;
- Analyse des huiles ;
- Analyses des gaz de process (CH_4 , H_2 , N_2 , CO , CO_2 , Ar , NH_3);
- Analyse des matières premières ;
- Préparation des solutions et courbes d'étalonnage ;
- Analyses des rejets liquides (pH, N-Kjeldahl, NH_4^+ , MES, Huiles et graisses, P, F⁻, DCO, DBO_5) ;
- Analyse des rejets atmosphériques (NO_x , NH_3 , N_2O) ;

L'appareillage utilisé est indiqué en **Annexe A01**.

I.6. Différents types de circuits

Parmi les procédés de réfrigération utilisés dans le complexe industriel des engrais minéraux, on distingue trois types de circuits :

- Les circuits ouverts ;
- Les circuits fermés ;
- Les circuits semi-ouverts.

I.6.1. Circuits ouverts

Dans un circuit ouvert l'eau froide est prélevée dans une rivière, un forage, en mer ou dans un réseau de distribution ; elle ne passe qu'une seule fois dans l'appareil à refroidir puis est rejetée dans le milieu environnant. Les vitesses de circulation sont généralement élevées et de ce fait l'accroissement de température est faible. Il faut néanmoins lutter contre l'entartrage aux points chauds, lorsqu'on utilise des eaux fortement minéralisées.

Pour les eaux de rivières ou de forage, on injecte généralement une faible concentration en réactif à base de phosphates, et pour les eaux de mer ou d'étang fortement chargées en chlorures, on utilise uniquement du chlore pour éviter la prolifération des algues due à la chaleur et la lumière. Ce type de circuit admet des avantages dans la mesure où il est simple d'exploitation et le coût d'investissement est faible.

I.6.2. Circuits fermés

Dans un circuit fermé l'eau circule en boucle fermée ; une source froide, généralement un aéro-réfrigérant élimine la chaleur prise au procédé. Mis à part les fuites il n'y a pas de consommation autre que le remplissage du circuit. Pour éviter les risques de gel en hiver, de l'eau glycolée est souvent utilisée. Leurs avantages résident dans leur faible l'impact sur l'environnement et le coût de l'eau et des réactifs est également faible.

I.6.3. Circuits semi-ouverts

L'eau chaude à la sortie des échangeurs est refroidie dans une tour de réfrigération par contact direct avec l'air ambiant. L'eau ruisselle sur un corps d'échange (garnissage), pour être en contact avec l'air, puis est recueillie dans un bassin de récupération, reprise par des pompes de circulation et renvoyée dans le circuit.

Le transfert de chaleur de l'eau à l'air ambiant s'effectue par convection et par évaporation d'une partie de cette eau jusqu'à saturation de l'air en humidité. Selon la température et l'humidité de l'air à l'entrée du réfrigérant, 5 à 15% de la chaleur sont évacués par convection. La consommation d'eau représente une fraction du débit recyclé et correspond :

- À l'évaporation ;
- À l'entraînement de gouttelettes (entraînement vésiculaire) ;
- Aux purges de déconcentration ;
- À des prélèvements directs et aux fuites.

L'eau d'appoint doit généralement être traitée avant d'être admise dans le circuit. Les avantages des circuits semi-ouverts sont la possibilité de gros débits, une faible consommation d'eau d'appoint, une consommation réduite de réactifs, et une meilleure protection contre la corrosion et l'entartrage que dans le cas des circuits ouverts.

I.7. Description des tours de réfrigération

I.7.1. Différents types de tours

Les tours de réfrigération sont classées suivant le mode de circulation de l'air (tirage naturel, tirage mécanique) et la façon dont l'air est distribué (contre-courant, courants croisés). Le type de ruissellement de l'eau sur le garnissage (ruissellement à film et ruissellement à gouttes) est un autre critère de classement.

a) Tours à tirage naturel

Pour des débits d'eau recirculée supérieurs à 10000 m³/h on utilise des tours en béton à tirage naturel de structure hyperbolique. Leur hauteur peut atteindre 180 m et leur diamètre 160 m. Ce type de tours est utilisé dans les grosses centrales thermiques, les centrales nucléaires et certaines usines chimiques ou pétrochimiques.

L'air se réchauffe au contact de l'eau et par différence de pression (due à la différence de densité entre l'air chaud à l'intérieur de la tour et l'air froid à l'extérieur) circule naturellement du pied de la structure, vers le sommet. Le tirage est amélioré en augmentant la hauteur des tours au-dessus du garnissage.

b) Tours à tirage mécanique

Le tirage est assuré mécaniquement au moyen de ventilateurs. Il peut être forcé ou induit. Le tirage est forcé lorsque le ventilateur installé latéralement au pied de tour refoule l'air à l'intérieur de celle-ci. Le tirage est induit lorsque le ventilateur, disposé au sommet de la tour, aspire l'air à travers le garnissage. La circulation de l'air s'effectue à contre-courant ou à courants croisés avec l'eau. Dans le réfrigérant à contre-courant l'air froid entrant en partie basse est en contact avec de l'eau déjà refroidie et l'air réchauffé est en contact avec de l'eau chaude. Dans le réfrigérant à courant croisé, l'air froid entrant à la partie supérieure du garnissage est en contact avec l'eau chaude, à la partie inférieure l'air réchauffé est partiellement en contact avec de l'eau déjà refroidie. Il en résulte une meilleure utilisation de l'air dans l'échange à contre-courant ce qui entraîne dans la majorité des cas un moindre coût d'investissement.

Dans les tours à tirage mécanique, la vitesse de l'air à l'intérieur du garnissage est beaucoup plus importante qu'en tirage naturel. L'échange thermique est meilleur et permet une diminution importante des dimensions.

I.7.2. Ruissellement de l'eau

Le ruissellement de l'eau sur le garnissage est de type film et consiste à réaliser le contact air-eau sur des surfaces planes ou ondulées (striées, alvéolées, perforées) où l'eau ruisselle en film. Il peut également être de type à gouttes ("Splash", à éclaboussement). Dans ce cas, il consiste à diviser l'eau en fines gouttelettes sur des structures entrecroisées ou par pulvérisation dans des tuyères.



CHAPITRE II

Les eaux de réfrigération : Origine et traitements

II.1. Introduction

L'eau destinée à refroidir les équipements et installations des unités industrielles doit être judicieusement choisie car, une fois chauffée, elle peut causer des effets indésirables tels que les dépôts de tartre, la corrosion des matériaux et la contamination des installations par des micro-organismes notamment les légionnelles, les algues et les champignons.

Pour éviter ces dégâts, les eaux de réfrigération doivent être traitées en vue d'obtenir des eaux adoucies, déminéralisées et même dessalées. Avec ces eaux, on doit également injecter des produits anticorrosion (inhibiteurs de corrosion) et désinfectants (oxydants).

II.2. But du traitement des eaux de réfrigération

II.2.1. Eviter le dépôt de tartre sur les surfaces d'échanges

L'élimination se fait par un traitement externe des éléments producteurs de tartre ; il s'agit de procédés soustractifs qui peuvent être :

- Une décarbonatation à la chaux ;
- Un adoucissement par résines échangeuses d'ions.

Cette élimination peut également se faire par un procédé additif en maintenant en solution, par un traitement interne, les éléments producteurs de tartre ; ceci a lieu par :

- Un abaissement de pH au moyen d'acide ;
- Une formation de complexes au moyen de séquestrant ;

Des inhibiteurs de germination qui bloquent la croissance cristalline, une durée suffisante pour éviter la formation de dépôts minéraux [4,5].

II.2.2. Eviter l'attaque des métaux en contact avec l'eau de refroidissement

Cette attaque est possible au moyen de :

- Inhibiteurs de corrosion adaptés aux métaux présents ;
- Dispersants qui en évitent la formation de boues, suppriment la formation de piles de corrosion par aération différentielle.

II.2.3. Eviter l'encrassement des surfaces de refroidissement

Cette opération se fait généralement par :

- Contrôle biologique ;

- Filtration dérivée partielle du flux recerclé ;
- L'emploi d'agents dispersants.

II.2.4. Eviter la prolifération de légionnelles

Dans des zones où la température dépasse 50 °C, des micro-organismes de type légionnelles peuvent se développer ; il est donc impératif de les éviter par :

- La présence de dé vésiculaire les plus efficaces possibles.
- Des traitements bactéricides adaptés et fiables.

II.3. Adoucissement par les résines échangeuses d'ions

Une eau dure est une eau riche en ions calcium (Ca^{2+}) et/ou magnésium (Mg^{2+}). Elle peut être à l'origine de certains inconvénients tels que l'entartrage (dépôt de carbonate de calcium CaCO_3 ou de carbonate de magnésium MgCO_3) dans des appareils dans lesquels l'eau est chauffée.

De nombreux adoucisseurs contiennent des résines échangeuses d'ions, et plus précisément des résines échangeuses de cations (ou cationiques). Une résine échangeuse d'ions est un solide insoluble, qui, au contact d'une solution, peut échanger les ions qu'il contient avec d'autres ions de même signe provenant de la solution.

Les résines les plus courantes sont un copolymère tridimensionnel formé de styrène et de divinylbenzène.

La vitesse des échanges doit être aussi rapide que possible, la résine doit donc être finement divisée afin de présenter une grande surface de contact avec la solution ; c'est sous forme de perles très fines que la plupart des échangeurs d'ions sont généralement utilisés.

On distingue les résines cationiques pouvant échanger des cations et les résines anioniques échangeant des anions. Dans les résines cationiques, le groupement actif est un anion de type sulfonate, phosphate ou carboxylate. Les résines anioniques sont constituées de groupements ammoniums quaternaires [4].

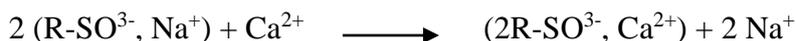
II.3.1. Mécanisme de l'échange

Lorsqu'on plonge une résine gorgée d'eau dans une solution contenant des ions, ceux-ci traversent les mailles du réseau et diffusent jusqu'aux centres actifs ; par suite, une quantité équivalente d'ions fixés initialement sur la résine passent dans la solution ; nous

pouvons représenter ce phénomène réversible, dans le cas d'une résine cationique sous forme acide et d'une solution de chlorure de sodium (par exemple) par l'équation :



Dans le cas d'une résine cationique sous forme sodique et d'une eau dure contenant des ions calcium sodium (**Figure II.1a**), on aura :



La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'échange, à une température donnée est élevée (supérieure à 104), on peut donc considérer que la réaction est totale, si bien que les ions Na^+ sont remplacés quantitativement par des ions H^+ dans la solution dans le premier cas et les ions Ca^{2+} sont remplacés quantitativement par des Na^+ dans le deuxième cas. Les ions sodium, contrairement aux ions calcium et magnésium, ne provoquent pas l'entartrage des canalisations [6].

II.3.2. Régénération d'une résine

L'ion initialement présent dans la résine et qui a été échangé, peut être à nouveau fixé dans la résine en utilisant une solution concentrée de cet ion, ce qui a pour conséquence d'inverser le sens de l'équilibre d'échange. Par exemple, si l'on veut régénérer une résine cationique initialement sous forme sodique ayant fixé des ions calcium, on plongera la résine dans une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium (**Figure II.1b**) ; la réaction sera :



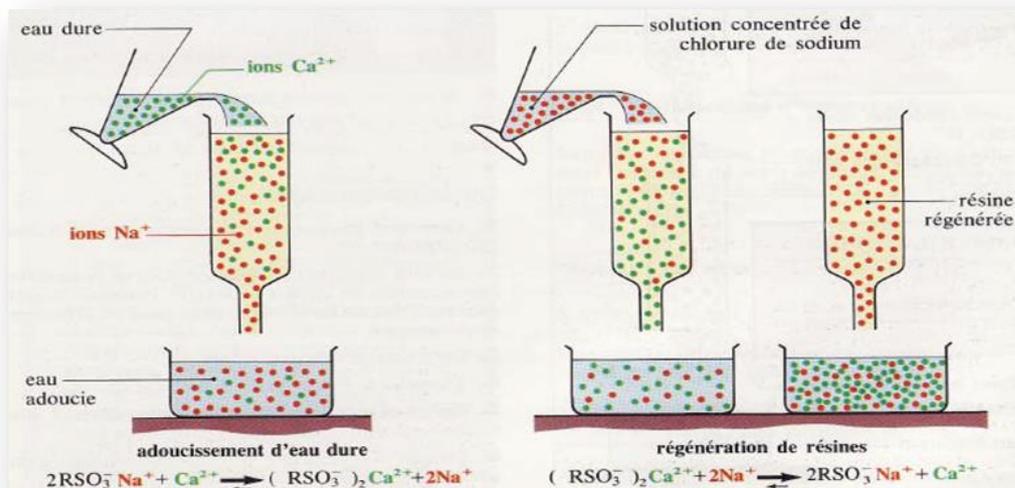
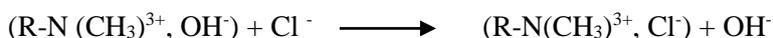
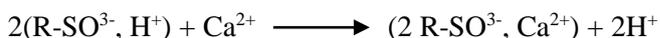
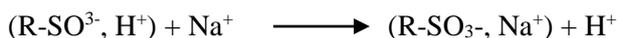


Figure II.1. Principe de l'échange d'ions. (a) Adoucissement d'eau dure, (b) Régénération de résines

II.3.3. Déminéralisation d'une eau minérale sur résine échangeuse d'ions

L'eau du robinet contient des ions tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , HCO_3^- ...

Déminéraliser une eau consiste à supprimer ces ions (cations et anions) en les fixant sur des résines. On passe l'eau sur une première résine sous forme acide qui cède alors des ions H^+ et fixe les cations par exemple :



Les ions OH^- cédés par la deuxième résine réagissent avec les ions H^+ cédés par la première : Il se forme de l'eau ! Et comme l'eau initiale est neutre, il y a autant de charges (+) que de charges (-) dans cette eau, donc les résines ont réagi autant de OH^- que de H^+ . Il y a donc neutralisation.

Remarque : On peut aussi déminéraliser ou ioniser l'eau par le procédé d'osmose inverse. Cette technique consiste à utiliser une membrane semi-perméable qui laisse passer les molécules d'eau mais pas la plupart des corps dissous (ions ou molécules organiques). En

exerçant dans le compartiment de l'eau à traiter une pression assez forte (supérieure à la pression osmotique), on force l'eau à traverser la membrane.

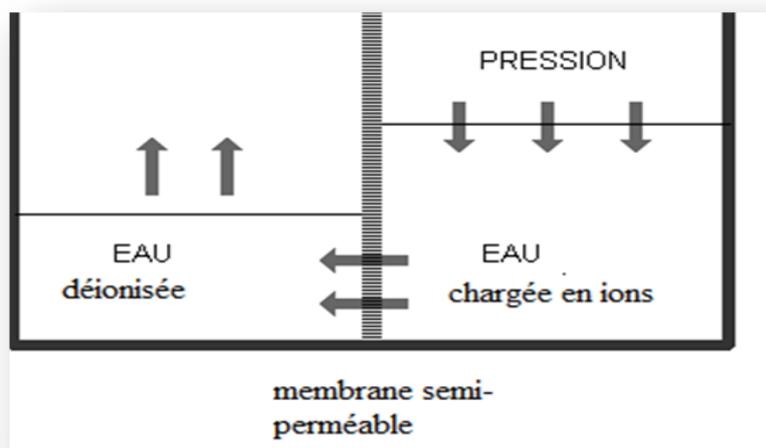


Figure II.2. Principe de l'osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé industriel efficace de dessalement. Avec une pression de 50 à 80 bars, environ 70% de l'eau d'une eau de mer peut être extraite, le sel se retrouvant concentré dans les 30% restant.

II.4. Dépôts et traitements

Les dépôts rencontrés dans les systèmes de refroidissement sont de deux types :

- Les dépôts durs et adhérents qui sont des tartres toujours d'origine minérale ;
- Les dépôts colmatants qui peuvent être poudreux et donner des vases ou des boues lorsque la vitesse de circulation de l'eau n'est pas suffisante pour les laisser en suspension.

Ces dépôts peuvent être plus ou moins adhérents, souvent d'origine minérale et plus ou moins mous lorsqu'ils sont d'origine biologique, ils peuvent prendre toute sorte d'aspect.

II.4.1. Tartre

Les tartres sont des dépôts minéraux cristallins provenant de la formation de cristaux dans une solution sursaturée. Ils sont généralement denses d'une grande cohésion, et d'une très bonne adhérence (**Figure II.3**). Toutes les fois que la concentration d'un sel est supérieure à sa limite de solubilité, il se dépose sous la forme de tartre, généralement sur une surface chaude (la solubilité étant plus faible à chaud qu'à froid) [5].



Figure II.3. Exemple de tartre dans un tuyeau

L'entartrage est un problème majeur dans l'industrie, même si le tartre n'est pas aussi dangereux à première vue que la corrosion, le tartre est isolant et ne fragilise pas les canalisations. Les problèmes apparaissent lorsque l'eau est chauffée : plus la température est importante et plus une eau tend à être entartrante : Ce qui a pour effet :

- La diminution de rendement calorifique d'un appareil ;
- La réduction de la section des tuyaux ;
- Le ralentissement sensible du débit d'eau ;
- Le métal en contact avec une source de chaleur s'échauffe anormalement et s'use ;
- L'augmentation de la consommation de gaz ou d'électricité ;
- La diminution de l'efficacité des tensioactifs.

Les sels produisant du tartre que l'on trouve le plus souvent dans les eaux de refroidissement sont la silice, le sulfate de calcium, le phosphate de calcium et le carbonate de calcium [5].

II.4.2. Formation du tartre

Un électrolyte légèrement soluble se dissout dans l'eau jusqu'à ce qu'une solution saturée de ses ions se forme.

Si une quantité de sulfate de calcium solide passe en solution, un nombre égal d'ions de calcium et de sulfate doit se former :



$$\text{Avec } [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = K_{\text{PS}}$$

K_{PS} est appelé produit de solubilité ; il diminue quand la température augmente. Le sulfate de calcium, comme la plupart des sels de calcium, est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide, le dépôt se fait donc sur la paroi chaude où il va adhérer et non au sein de l'eau qui est plus froide.

Certains constituants générateurs de tartre sont sensibles à la présence d'autres ions, en particulier à la présence d'hydrogène ou d'ions hydroxyles, qui sont liés au pH. Par exemple, la silice est plus soluble dans les eaux alcalines que dans les eaux acides.

Le phosphate de calcium est un tartre, sensible au pH. Etant donné que l'ion phosphate est rarement présent dans l'eau naturelle, mais qu'il est ajouté comme produit de traitement, sa concentration ne varie pas comme celle du calcium [5].

Remarque : Les conditions dans lesquelles le carbonate de calcium se dépose (tartre) sont très complexes. Cela dépend de la dureté en calcium, de l'alcalinité totale, de la quantité de matières solides dissoutes, de la température et du pH.

Ce problème a été étudié par Langelier. C'est l'étude de l'équilibre carbonique d'une eau calcaire ; il fait intervenir tous les équilibres qui existent à une température donnée entre les ions H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} et H_2CO_3 , ce qui ramène à établir une relation entre le pH, le titre hydrométrique calcaire, l'alcalinité et la température.

Langelier a développé une équation qui permet de calculer le pH d'équilibre (pH_s) d'une eau. Elle constitue une technique de prédiction permettant de savoir si une eau tend à dissoudre ou à précipiter du calcaire.

Si l'eau précipite du calcaire, elle est entartrante ($\text{pH de l'eau} > \text{pH}_s$), si au contraire elle dissout du calcaire ($\text{pH de l'eau} < \text{pH}_s$), elle est corrosive. Autrement dit, on a :

- $\text{pH} - \text{pH}_s > 0$ eau entartrante ;
- $\text{pH} - \text{pH}_s < 0$ eau corrosive ;
- $\text{pH} = \text{pH}_s$ eau neutre.

II.4.3. Lutte contre le tartre

Deux types de procédés peuvent être envisagés :

a) Procédés soustractifs

C'est l'élimination d'un ou plusieurs ions formateurs de tartre. Il s'agit de procédés d'adoucissement total ou partiel aux résines échangeuses d'ions ou la décarbonatation à la chaux. Ces méthodes impliquent des investissements accompagnés de dépenses de consommables nécessaires au procédé et de coûts de main-d'œuvre. Leur mise en œuvre se fera après une étude technico-économique.

b) Procédés additifs

Dans ce cas, il faut ajouter des substances qui vont faire reculer le produit de solubilité, ou altérer le processus de croissance des cristaux ou disperser les cristaux formés.

II.5. Phénomène de corrosion-Inhibition de la corrosion

La corrosion est causée par une pile constituée par deux métaux différents en contact, ou par deux régions dissemblables d'un même métal (appelées régions anodique et cathodique) entourées d'eau. Un courant électrique part de la région anodique du métal, traverse l'eau jusqu'à la région cathodique et traverse le métal pour rejoindre la région anodique. La corrosion apparaît à l'endroit où le courant quitte le métal (anode) (**Figure II.4.**). Le seul moyen pour arrêter ce genre de corrosion est d'arrêter l'écoulement du courant. Un procédé pour arrêter cet écoulement consiste à recouvrir le métal avec une matière isolante, pour former une barrière électrique [5].

Une couche de tartre adhérant fortement au métal peut former une telle barrière. Si l'indice de stabilité de l'eau en circulation est inférieur à 6,0 alors il y aura formation de tartre, ce qui aidera à empêcher la corrosion. Si l'indice de stabilité de l'eau en circulation est supérieur à 6,0, il n'y aura pas de formation de tartre et il pourra y avoir corrosion.

Au premier abord, il semblerait que la corrosion pourrait être évitée en fixant l'indice de stabilité à une valeur qui provoquerait le dépôt d'une très fine couche de tartre (entartrage contrôlé). Mais ceci n'est pas pratique, étant donné l'influence de la température sur l'indice de stabilité : à l'extrémité chaude d'un échangeur de chaleur se formerait du tartre,

alors que l'extrémité froide serait attaquée. De ce fait, cette méthode n'est d'aucune utilité pour les systèmes de refroidissement ou de réchauffage ; elle n'est plus utilisée.



Figure II.4. Corrosion (rouille) d'une pièce en acier

Un certain nombre de produits chimiques ont été testés pour recouvrir l'acier, ou pour permettre à l'acier de former un film isolant tellement fin qu'il ne puisse pas affecter les échanges de chaleur. Ces matériaux sont appelés inhibiteurs de corrosion ; les uns sont employés pour isoler les régions cathodiques, les autres pour recouvrir les régions anodiques (**Tableau II.1**).

Tableau II.1. Inhibiteurs de corrosion employés pour isoler les régions cathodiques et anodiques

Cathodiques	Anodiques
Polyphosphates	Ortho-phosphates
Zinc	Otho-silicates
Molybdates	Nitrites
Polysilicates	

Il existe deux méthodes de traitement efficaces [7] :

a) La première consiste à rendre corrosive, volontairement, l'eau de circulation de manière à éviter le tartre et ensuite ajouter un inhibiteur de corrosion pour éviter la corrosion. Cette

méthode consiste à ajouter assez d'acide (généralement de l'acide sulfurique) pour amener le pH aux alentours de 6,5. On choisit cette valeur parce qu'à pH inférieur, les inhibiteurs de corrosion deviennent inefficaces. L'expérience a prouvé qu'il faut ajouter environ 1 ppm d'acide sulfurique concentré pour éliminer chaque ppm d'alcalinité totale (exprimée en CaCO_3) dans l'eau d'alimentation. Il faut ensuite choisir un inhibiteur de corrosion ou un mélange pour assurer la protection des régions cathodiques et anodiques.

Actuellement, les mélanges chromates-zinc, très toxiques, ne sont plus utilisés. Les polyphosphates-zinc le sont de moins en moins en raison de l'action des phosphates sur l'eutrophisation des eaux. Actuellement, les mélanges les plus courants sont les mélanges zinc-phosphonate ou carboxy-phosphonate seul.

b) L'autre méthode consiste à se mettre volontairement dans des conditions entartrantes, en travaillant à pH dit libre dont la valeur est comprise entre 8,3 et 8,8. Le fonctionnement à pH alcalin limite naturellement les concentrations nécessaires en inhibiteur de corrosion. La quantité d'inhibiteur de corrosion nécessaire sera voisine de celle éliminée dans la purge, augmentée de quelque % nécessaire pour maintenir le film d'inhibiteur sur les surfaces métalliques.

Le pH libre de l'eau correspond au pH d'équilibre de l'eau après le départ du gaz carbonique équilibrant compte tenu de la composition physicochimique de l'eau. Pour éviter le dépôt de tartre il est indispensable d'introduire un produit destiné à empêcher ou retarder la formation du dépôt, il s'agit d'un inhibiteur d'entartrage.

Il existe deux familles : les phosphonates et les polyacrylates. Ils ont pour effet de retarder la précipitation des sels de calcium et de les rendre moins incrustants [5].

II.5.1. Mesure et contrôle de la corrosion

Des coupons de métal sont immergés dans l'eau du circuit à contrôler et retirés périodiquement pour être pesés. La perte de poids est rapportée à l'unité de surface. Les coupons peuvent être placés en by-pass sur le réseau. Un certain nombre de précautions doivent être prises dans la conception, la préparation, la disposition, l'examen des éprouvettes de corrosion et leur nettoyage.

II.5. 2. Différents types de traitements

a) Inhibiteurs de corrosion

- **Définition** : Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux. L'originalité vient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif". La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique. Celle retenue par la "National Association of Corrosion Engineers (NACE)" est la suivante : "un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration".

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage, ...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage, ... [8].

- **Classes d'inhibiteurs** : Il existe plusieurs possibilités de classer les inhibiteurs, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières :

- La formulation des produits (inhibiteurs organiques ou minéraux) ;
- Les mécanismes d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) ;
- Les mécanismes d'interface et principes d'action (adsorption et/ou formation d'un film).

- **Mise au point bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion utilisés dans les circuits de refroidissement** : Afin d'optimiser les propriétés nécessaires au conditionnement de l'eau, de nombreuses études ont été réalisées depuis les années 50. Différentes formulations inhibitrices ont été testées pour différents métaux comme le cuivre, le laiton, l'acier au carbone, l'acier galvanisé, l'aluminium et ses alliages. Cependant, l'utilisation de certains inhibiteurs efficaces a été interdite ou limitée par les nouvelles réglementations concernant la santé et l'environnement. Avant 1960, la prévention de la corrosion et de l'entartrage dans les systèmes de refroidissement a été faite par l'addition de composés tels que les nitrites, les chromates, les sels de zinc et les phosphates. Le critère principal de sélection de ces inhibiteurs était leur efficacité. Ce sont tout d'abord les chromates qui ont fait leur apparition sur le marché du conditionnement des eaux. Ces inhibiteurs de type anodique sont très efficaces contre la corrosion de nombreux métaux en milieu aqueux dans un large domaine de pH (5 à 10). Ils réagissent avec la surface métallique pour former une couche de passivation composée de Fe_2O_3 et Cr_2O_3 . Leur caractère cancérigène a freiné leur emploi [7]. Les doses de chromate utilisées pour la protection de métaux ferreux sont allées en décroissant au fil des années. Postérieurement, la nécessité de diminuer la quantité de chromate pour atteindre quelques ppm a conduit à l'associer avec le sulfate de zinc, les ortho phosphates ou les polyphosphates.

b) Traitement bactéricide

Un traitement bactéricide et anti-légionnelle par injection de produits biocides adaptés doit être mis en œuvre également sous forme d'un traitement permanent. Le meilleur résultat pratique est obtenu par l'utilisation combinée de 2 principes actifs de biocide, oxydant et organique ou d'un biocide et d'un bio-dispersant. Vu sa faible efficacité dans l'eau à pH élevé, typiquement rencontré dans un circuit de refroidissement évaporatif, et son caractère corrosif, le chlore doit être évité en traitement de base [9].

- **Suivi du traitement** : Afin de maintenir l'efficacité et la sécurité du système, il est nécessaire de mettre en œuvre un suivi du traitement d'eau approprié ainsi que des actions de maintenance mécanique suivant les recommandations du constructeur ou de la société de services présente sur le site. Ainsi, la philosophie du suivi préventif est fondée sur un entretien régulier et particulièrement, le contrôle des conditions de fonctionnement du

système, de manière à ce que les bactéries *Légionella* ne puissent pas proliférer et atteindre des niveaux dangereux. Ceci peut être atteint par les mesures suivantes :

- Un dénombrement de flore viable (ou germes totaux) doit être fait régulièrement ;
- Il faut éviter toute corrosion et tout dépôt de tartre (le tartre constitue un habitat et la corrosion peut être un nutriment pour les bactéries) ;
- Tout biofilm existant doit être réduit à un strict minimum et il faut prévenir la formation de tout nouveau biofilm ;
- Le système de refroidissement ne doit pas contenir des matières organiques qui favorisent la prolifération bactérienne [8,9].

En résumé, un programme de suivi préventif devrait être établi et il est composé des cinq éléments suivants :

- Exigences générales pour le système ;
- Paramètres de contrôle de la qualité d'eau ;
- Maintenance et entretien ;
- Activités de contrôle ;
- Concentration en germes totaux et actions recommandées.

d) Traitement algicide

Le traitement anti-algues (les algues rouges, grises, etc.) est simple d'utilisation et s'applique sur tout support. Ses emplois sont divers :

- Produit anticryptogamique : anti-algues et fongicide ;
- Préventif et curatif ;
- Traite en profondeur et détruit les germes ;
- Respecte le support ;
- Convient sur tous types de matériaux ;
- Ne modifie pas l'aspect des matériaux traités ;
- La surface traitée peut être peinte après destruction des végétaux ;
- Sans rinçage [8].

e) Traitement fongicide

Le terme « fongicide » signifie littéralement « tuer » (caedo) le champignon (fungus). Il qualifie de nombreuses méthodes permettant d'exterminer les cryptogames inférieures, parmi lesquelles on peut citer la chaleur, le feu, les rayons ultra-violets ou infrarouges, les ultra-sons, etc. Seule la méthode chimique sera retenue ici. Le mot « fongicide » désignera donc un produit chimique capable de tuer un champignon. Au terme fongicide il faut adjoindre les termes de fongistatique et d'anti-sporulant. Le terme de fongistatique qualifie l'effet d'un produit qui inhibe le développement d'un champignon, soit sous sa forme végétative, soit sous sa forme de conservation.

Le sulfate de cuivre est préconisé par Schulthess en 1761. Ce produit est encore utilisé de nos jours pour cet usage. On ne tarde pas à associer le sulfate de cuivre avec la chaux vive. Les organo-mercuriques s'ajouteront à la gamme des fongicides en 1913 par l'intermédiaire de Riehm. Ce n'est qu'à partir de 1934 que Tisdale et Williams ouvriront une nouvelle voie dans la recherche des fongicides en démontrant que des composés organiques de synthèse pouvaient être doués de telles propriétés. On sait combien les fongicides organiques de synthèse sont aujourd'hui nombreux et combien ils rendent service à l'agriculture mondiale [9].

- **Traitements** : On nomme traitements les modes d'application qui permettent la mise en contact du fongicide avec le champignon. Les traitements peuvent se faire par immersion des végétaux ou parties de végétaux dans le liquide fongicide, par pulvérisation de celui-ci sur le végétal, par poudrage, si le fongicide est présenté à l'état pulvérulent, par voie gazeuse si le fongicide est gazeux. On qualifie également le traitement en fonction de l'époque à laquelle il est effectué par rapport au développement du champignon.

On parle de traitement préventif lorsque le fongicide est épandu avant que le végétal soit inoculé par le premier germe contaminateur. Si ce traitement est effectué pendant la période d'incubation, on effectue un traitement curatif. Pour ces deux traitements, le fongicide ne pénètre pas ou très peu dans le végétal. Il arrive que des fongicides puissent pénétrer dans le végétal. Dans ce cas, on donne aux traitements le qualificatif de chimiothérapeutiques.



CHAPITRE III

**Etude de l'efficacité du
traitement des eaux de
réfrigération**

III.1. Introduction

Lors de notre stage au complexe FERTIEL, nous nous sommes fixés comme objectif du projet, l'étude de l'efficacité des eaux destinées à alimenter les circuits de refroidissement. La démarche que nous avons adoptée dans la présente étude repose sur deux étapes distinctes :

- L'analyse de certains paramètres physico-chimiques indicateurs de la qualité de l'eau comme la concentration en P_2O_5 et en fer, le pH, la dureté, le titre alcalimétrique (TA), le titre alcalimétrique complet (TAC) et les chlorures.
- L'étude des inhibiteurs de corrosion AKWACURE et NALCO additionnés à l'eau. Parmi les trois inhibiteurs AKWACURE disponibles au niveau du complexe, nous avons sélectionné l'AKWACURE mixte pour mener les tests d'inhibition de corrosion. Les techniques servant à la détermination de ces paramètres sont détaillées ci-dessous et complétées par des précisions données en annexe.

Dans les deux étapes, les techniques d'analyse (et les méthodes de calcul, éventuellement) sont expliquées et mises au point. L'observation et l'interprétation des résultats accompagnent évidemment cette démarche qui sera finalement résumée par une conclusion.

III.2. Matériels et Méthodes pour les analyses chimiques de l'eau

III.2.1. Description des équipements de réfrigération

La réfrigération de l'eau de refroidissement s'effectue en circuit semi-fermé dans des réfrigérants atmosphériques à tirage induit. Les réfrigérants sont composés d'une enveloppe à l'intérieur de laquelle sont disposées des surfaces de ruissellement. Un système de répartition, placé à la partie supérieure pulvérise l'eau en fines gouttelettes sur les surfaces d'échange où elle ruisselle en lames minces, tandis que le flux d'air arrivant en sens inverse provoque l'évaporation partielle qui assurera le refroidissement. Les ventilateurs placés à la partie supérieure aspirent l'air frais à l'intérieur du réfrigérant ; des séparateurs de gouttelettes placés en haut de l'appareil, évitent les entrainements vésiculaires [5].

Le refroidissement dans les réfrigérants s'opère au moyen de l'air atmosphérique qui fait circuler à contre-courant avec l'eau à refroidir. L'air, au contact de l'eau, s'échauffe et passe de l'humidité ambiante à la saturation en évaporant une partie de l'eau à refroidir.

La température de l'eau refroidie est le seul critère qui permette de savoir si un réfrigérant fonctionne bien ou mal. Mais cette température dépend de nombreux facteurs et en particulier du débit d'eau, de la quantité de chaleur apportée dans le circuit et de la température et l'humidité de l'air ambiant.

Les caractéristiques du circuit sont les suivants :

Débit de circulation : $Q = 240 \text{ m}^3/\text{h}$;

Différence de température : $T = 9 \text{ }^\circ\text{C}$;

Evaporation E : $E = \frac{Q \cdot T}{550}$;

Volume du circuit : $V = 19 \text{ m}^3$.

Les principaux inconvénients susceptibles d'apparaître dans les circuits de ce type sont :

- Le tartre et la corrosion ;
- Les salissures organiques (matières colloïdales, coagulables, algues et bactéries) ;
- Les salissures provenant de dépôts de matière diverses en suspension.

III.2.2. Eau d'appoint

L'eau d'appoint est une eau ayant les caractéristiques suivantes :

- TH: $0,055 \text{ }^\circ\text{F}$;
- TAC: $0,023 \text{ }^\circ\text{F}$;
- Cl: $0,23 \text{ ppm}$;
- SO_4^{2-} : $0,025 \text{ ppm}$;
- Fe: $0,05 \text{ ppm}$;
- Cu^{2+} : $0,05 \text{ ppm}$;
- SiO_2 : traces;
- pH : $6,2 \text{ à } 7$;
- Salinité totale : $3,3 \text{ ppm}$.

L'eau d'appoint prévue pour ce circuit ayant pratiquement les caractéristiques d'une eau déminéralisée, le caractère dominant de l'eau en circulation serait fortement corrosif. De plus, il serait nécessaire de corriger le pH et la dureté calcique afin de réaliser les conditions normales d'efficacité des inhibiteurs de corrosion dans des conditions économiques acceptables. Pour pallier ces inconvénients, un mélange d'eau d'appoint

déminéralisée et d'eau brute (eau de la ville d'Annaba) est réalisé. Le mélange comprend 90% d'eau déminéralisée et 10% d'eau de la ville d'Annaba.

Les caractéristiques de l'eau de la ville d'Annaba sont :

- pH : 7,9;
- TH: 31 °F;
- TAC: 16 °F;
- TCa; 21,5 °F;
- SO₄: 13,7 °F ;
- Cl⁻ : 25,5 °F.

III.2.3. Inhibiteurs de corrosion et biocides

a) AKWACURE 353

AKWACURE 353 est un produit à base de dérivés organo-phosphorique, de polymères organiques et d'inhibiteur de corrosion métallique (Zinc). AKWACURE 353 est efficace dans une plage de pH comprise entre 6,5 et 9,0. Il a une forte résistance à l'hydrolyse jusqu'à 150 °C et peut être utilisé dans des équipements conçus en acier et en cuivre [10]. L'inhibiteur de corrosion contenu dans l'AKWACURE 353 est un inhibiteur cathodique ; ses caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

- Aspect : Liquide limpide légèrement jaune ;
- pH (produit pur) : 7 (environ) ;
- Densité à 20 °C : 1,20 (environ) ;
- Point de cristallisation : - 5 °C.

b) AKWACURE 392

AKWACURE 392 est un mélange d'isothiazoline-3-1. Il est utilisé pour prévenir la croissance microbologique dans les systèmes de refroidissement ; ses caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

- Etat physique : Liquide jaune et clair ;
- Densité à 20 °C : 1,0-1,1 ;
- pH : 3-4 ;

- Point d'éclair : sans.

c) AKWACURE 395

AKWACURE 395 est un produit à base de glutaraldéhyde spécialement actif pour lutter contre le développement des bactéries et des algues. Il est particulièrement efficace contre *Legionella pneumophila*, bactérie responsable de la maladie du légionnaire.

AKWACURE 395 a un comportement moyen vis-à-vis des champignons. Il est parfaitement compatible avec les phosphates, les phosphonates et les chromates mais ne doit pas être utilisé dans les circuits contenant de l'ammoniaque, des sels d'ammonium ou amines primaires. Il est compatible avec des amines secondaires, tertiaires ou quaternaires ; ses caractéristiques physico-chimiques sont les suivantes :

- Aspect : Liquide limpide clair ;
- Densité 20 °C : 1,06 (environ) ;
- pH : 4 (environ) ;
- Point de congélation : -4 °C (environ).

III.2.3. Inhibiteurs de tartre

NALCO3D TRASAR 3DT222 empêche la formation de carbonate de calcium et/ou sulfate de calcium. C'est un excellent dispersant du phosphate de calcium et des oxydes de fer. Stable à hautes températures, il ne se dégrade par lors de longs temps de séjour ou de l'utilisation de biocides oxydants. Il aide à maintenir un transfert de chaleur optimum et un système efficace. Il augmente la durée de vie du faisceau de tube et des équipements grâce à une corrosion réduite des alliages en acier et en cuivre.

Ce produit est conçu pour les systèmes de refroidissement ouverts avec stress élevé. C'est un inhibiteur de tartre et de corrosion dans un seul produit, utilisé comme programme intégré pour des systèmes de refroidissement ouverts avec des eaux corrosives et une dureté faible à moyenne [5].

III.2.4. Analyses chimiques de l'eau

Les paramètres physico-chimiques à analyser sont la concentration en P_2O_5 et en fer, le pH, la conductivité, la dureté, le titre alcalimétrique (TA), le titre alcalimétrique complet

(TAC) et le chlore. Les techniques servant à la détermination de ces paramètres sont détaillées en annexe.

a) Détermination du potentiel hydrogène (pH)

Le pH est mesuré par la méthode potentiométrique par l'intermédiaire d'un pH-mètre digital (OP211). L'étalonnage de l'appareil est effectué avant chaque série d'essais en utilisant les solutions tampons de pH 4 et 9.

b) Détermination de la conductivité

La conductivité est mesurée avec un conductimètre électrique de type WTW LF 315 qui donne des mesures en $\mu\text{S}/\text{cm}$ et en mS/cm . L'étalonnage de cet appareil est effectué avant chaque série d'essais à l'aide de solutions tampons de conductivités connues.

c) Détermination de TA et TAC

Le protocole est indiqué dans l'Annexe A02.

Les formules de calcul de ces 2 paramètres sont exprimées comme suit :

$$\text{TA } (^{\circ}\text{F}) = \frac{\mathbf{A} \times \mathbf{N} \times \mathbf{50} \times \mathbf{1000}}{\mathbf{1000}} \frac{\mathbf{1000}}{\mathbf{V}} \times \mathbf{100}$$

$$\text{TAC } (^{\circ}\text{F}) = \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{N} \times \mathbf{50} \times \mathbf{1000}}{\mathbf{1000}} \frac{\mathbf{1000}}{\mathbf{V}} \times \mathbf{100}$$

A : Volume d'acide jusqu'au virage de la Phénolphtaléine($\phi\phi$) ;

B : Volume d'acide jusqu'au virage du Méthyl orange(MO) ;

V : Volume d'échantillon ;

N : Normalité d'acide.

Remarque

- Par le TA on mesure les hydroxydes OH^- , CO_3^{2-} , et HCO_3^- mais aussi les silicates.
- Par le TAC on mesure l'ensemble des anions faibles qui sont : les hydroxydes OH^- , les carbonates CO_3^{2-} et les bicarbonates HCO_3^- .

d) Détermination de TH

La dureté de l'eau est due la présence des sels solubles de Ca^{2+} et Mg^{2+} . Suivant la nature de ces sels on distingue deux types de duretés : La dureté temporaire et la dureté permanente.

La **dureté temporaire** est due à présence dans l'eau des sels solubles de $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ et de $[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$ si l'on fait bouillir l'eau contenant les sels indiqués.

Les hydrogénocarbonates passent aux carbonates insolubles qui précipitent :



La dureté temporaire de l'eau est entièrement supprimée par ébullition de l'eau. La dureté temporaire est appelée souvent dureté supprimable.

La **dureté permanente** de l'eau est influencée par la présence de SO_4^{2-} , de CaCl_2 et de Mg^{2+} . Ces sels, lors de l'ébullition restent dans la solution, c'est pourquoi cette dureté s'appelle dureté permanente. Lorsqu'on fait l'analyse de l'eau on détermine ordinairement la dureté totale de l'eau et la dureté temporaire.

Ce titre est mesuré en °F. La dureté ou TH représente la somme des Ca^{2+} et Mg^{2+} essentiellement ; on a :

$$\text{TH total} = \text{TH calcique} + \text{TH Magnésien}$$

- Les eaux douces ont un TH inférieur à 10 °F ;
- Les eaux potables ont un TH compris entre 10 et 30 °F ;
- Les eaux dures ont un TH supérieur à 30 °F.

Le protocole de mesure de la dureté de l'eau est indiqué dans l'**Annexe A03**. La formule de calcul est :

$$\text{TH}(\text{°F}) = \frac{\mathbf{V} \times \mathbf{N} \times \mathbf{Eg} \mathbf{CaCo3}}{\mathbf{1000}} \times \frac{\mathbf{1000}}{\mathbf{PE}} \times \mathbf{100}$$

V : volume chuté ;

N : Normalité de l'EDTA ;

Eg: Equivalent-gramme ;

PE : Prise d'essai.

e) Détermination des chlorures dans l'eau

La détermination des chlorures dans l'eau peut se faire avec deux méthodes. Le protocole est indiqué dans l'**Annexe A04**.

- Méthode au mercure

$$\text{Cl}^- (\text{mg/l}) = \frac{\text{V} \times \text{N} \times \text{Eg Cl}^-}{1000} + \frac{1000}{\text{PE}} \times 1000$$

V: Volume de Hg (NO₃)₂;

N: Normalité Hg (NO₃)₂;

Eg: Equivalent gramme (Cl⁻) ;

PE : Prise d'échantillon.

- Méthode argentimétrique

$$\text{Cl}^- (\text{mg/l}) = \frac{\text{V} \times \text{N} \times \text{Eg Cl}^-}{1000} + \frac{1000}{\text{PE}} \times 1000$$

V : volume de AgNO₃ ;

N : normalité de AgNO₃ ;

Eg: Equivalent gramme (Cl⁻) ;

PE : prise d'échantillon.

f) Dosage de P₂O₅ dans les eaux

Cette méthode est basée sur la mesure spectrophotométrique de la couleur jaune développée par l'acide vanado-molybdique. La densité optique DO est proportionnelle à la concentration d'ions ortho-phosphoriques présents dans l'échantillon.

Cette méthode est appliquée dans le travail de routinier pour le dosage des Ortho-phosphates dissous dans les eaux industrielles contenant de 2 à 25 mg/L de P₂O₅. Le taux de dosage peut être étendu par dilution. Elle est cependant inapplicable pour les

échantillons colorés, il faut le Décolorer à l'avance ; la haute concentration de l'ion du fer interfère.

Le protocole est indiqué dans l'**Annexe A05**. La relation de calcul de la concentration en P_2O_5 est donnée par :

$$P_2O_5 \text{ (mg/L)} = L \times \Delta \times \frac{50}{PE}$$

L : Lecture ;

Δ : Pente ;

PE : Prise d'essai.

III.3. Résultats et discussions

Les résultats des analyses journalières des différents paramètres effectuées antérieurement au niveau du laboratoire du complexe Fertial sont regroupés dans les figures ci-après. Elles ont pour but de démontrer la qualité des inhibiteurs AKWACURE et NALCO utilisés au niveau des circuits de refroidissement.

III.3.1. Variation du pH

L'influence du pH sur la corrosion des métaux détermine le comportement des oxydes métalliques et du fer en contact avec un liquide.

D'après les normes, le pH de l'eau de refroidissement doit varier entre 6,5 et 8. On peut remarquer que le pH dans le cas de l'inhibiteur AKWACURE est presque dans les normes à l'exception du cinquième jour où l'on mesure un pH de 4,80. Dans le cas de l'inhibiteur NALCO, on remarque que le pH diminue jusqu'à 4,63 et 5,39 pendant les premier et deuxième jours ; il demeure dans les normes durant les autres jours (**Figure III.1**).

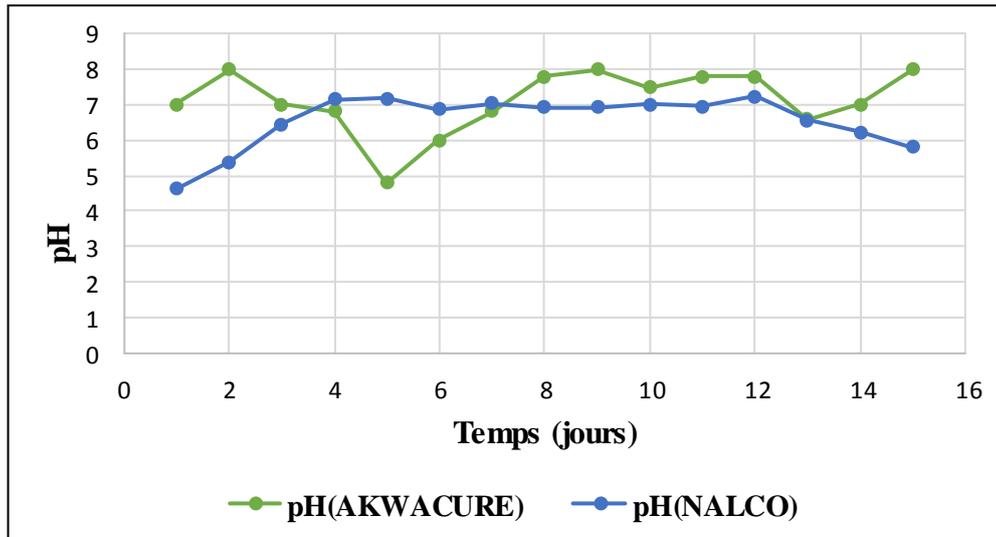


Figure III.1. Evolution temporel du pH

III.3.2. Variation du TAC

Le titre TAC exprime l'alcalinité totale de l'eau, il a une importance fondamentale dans la connaissance de la capacité d'entartrage de l'eau dans le traitement des eaux de refroidissement.

Les valeurs du TAC enregistrées pendant la période d'analyse (**Figure III.2**) sont dans les normes correspondant à l'eau de refroidissement en présence de l'inhibiteur AKWACURE ; une exception est cependant notée au treizième jour où l'on observe un titre alcalimétrique complet de 5,50 (°F). Avec l'inhibiteur NALCO, les valeurs analysées du TAC dépassent légèrement les normes préconisées par la législation.

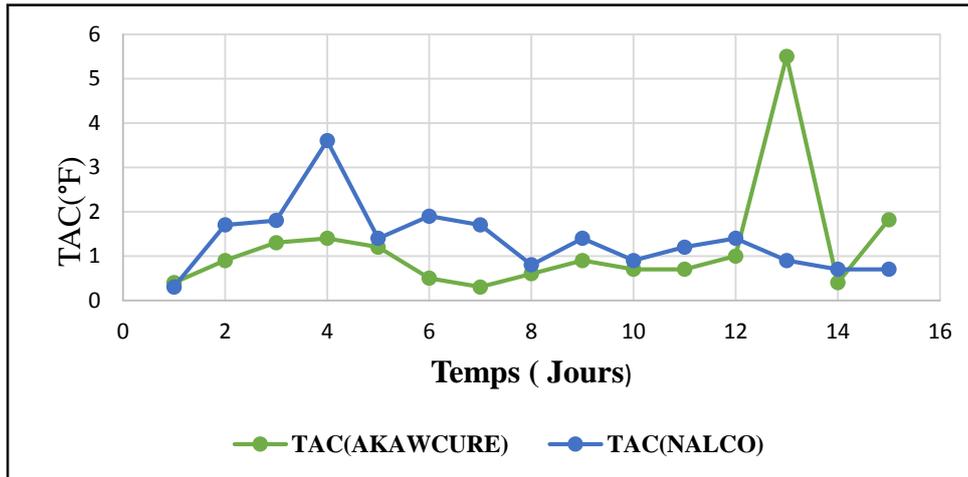


Figure III.2. Evolution temporelle du TAC

III.3.3. Variation du TH

Le TH devra être maintenu vers 5 (°F) au minimum ; on remarque pour les deux cas, c'est-à-dire en présence de l'AKWACURE et du NALCO que le TH varie de 0 à 4,80 (°F) (Figure III.3). Toutes les valeurs mesurées sont inférieures à la norme à savoir 5 (°F).

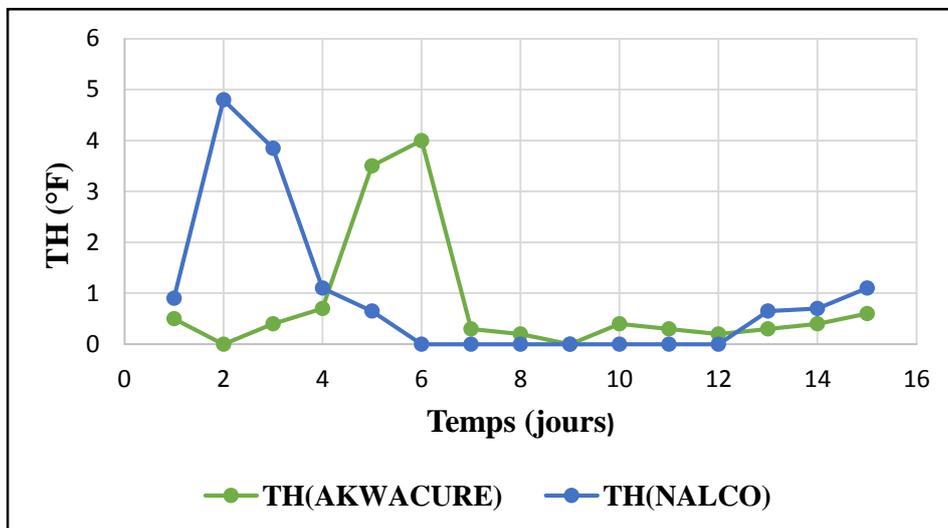


Figure III.3. Evolution temporelle du TH

Pour un TH élevé et sous l'action d'une élévation de température aux points chauds des circuits de refroidissement, les bicarbonates de calcium et de magnésium se décomposent en carbonate correspondants, insolubles qui se fixent aux parois pour former un dépôt

cristallin d'épaisseur croissante, appelé tartre ou incrustation. Les deux inhibiteurs interfèrent dans le processus de cristallisation des principaux sels de calcium et de magnésium, empêchant ainsi la formation de tartre adhérent qui réduit l'échange thermique.

III.3.4. Variation du Fer

On remarque que les valeurs des concentrations de fer dans l'eau analysée sont très faibles en présence notamment de l'inhibiteur AKWACURE. Dans le cas de l'inhibiteur NALCO, on enregistre également de faibles concentrations de fer à l'exception du deuxième et sixième jour où l'on mesure des concentrations de 1,27 et 1,82 mg/L, successivement (**Figure III.4**). On peut dire que l'agent AKWACURE 353 est capable de maintenir dispersées les fines particules en suspension et séquestrer les oxydes de fer, qui peuvent ainsi être évacués au niveau des purges.

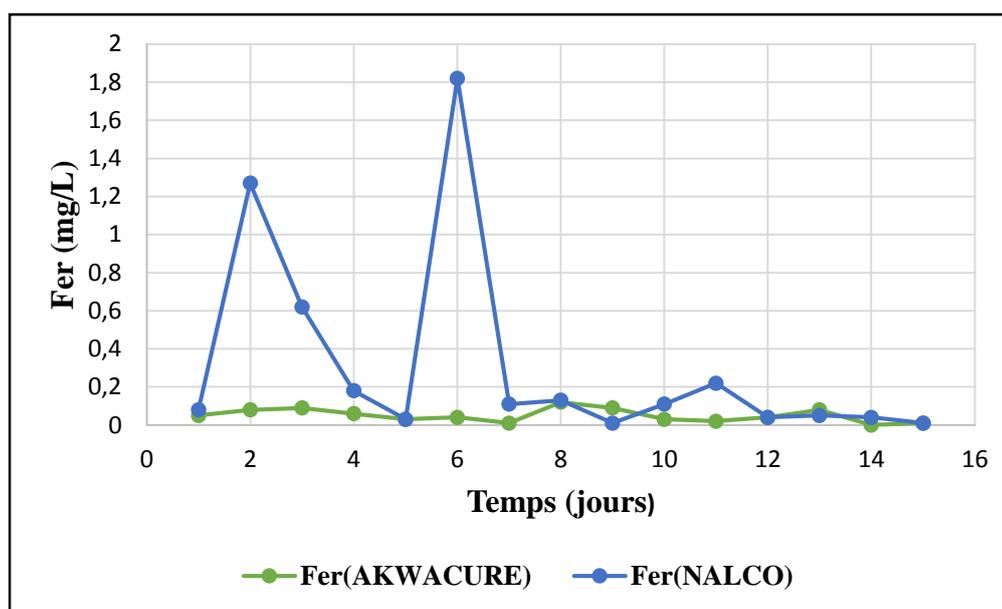


Figure III.4. Evolution temporelle du Fer

III.3.5. Variation des chlorures

Le chlorure est un élément très agressif et est susceptible de provoquer une corrosion localisée. D'après les différentes analyses effectuées sur l'eau de refroidissement, on constate qu'en présence de l'inhibiteur AKWACURE, les chlorures sont présents dans

l'eau mais à de faibles concentrations. Dans le cas de l'inhibiteur NALCO par contre, on a mesuré de faibles concentrations de chlorures qui ont atteint 72,65 et 21,71 (mg/L) au troisième et quatrième jour, respectivement (**Figure III.5**). Ceci peut être expliqué par un traitement limité qui pourrait facilement conduire à une corrosion par piqûres. En effet, l'ion chlorure s'hydrolyse dans l'eau pour former HClO et HCl provoquant localement de fortes chutes de pH et conséquemment une forte corrosion localisée.

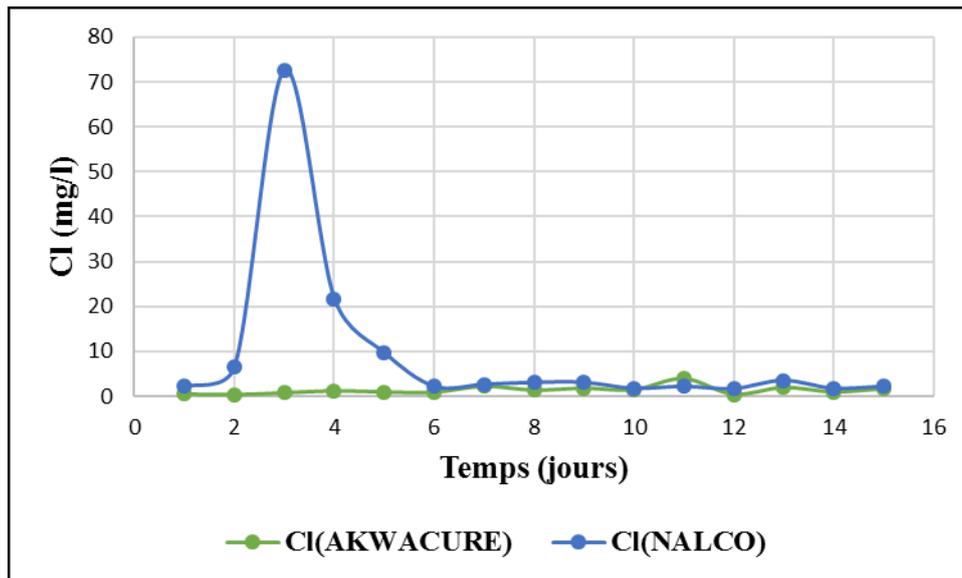


Figure III.5. Evolution temporelle des chlorures

III.3.6. Variation de la conductivité

La conductivité est un paramètre de mesure globale de la qualité d'une eau de refroidissement. Une eau douce admet généralement une conductivité basse et au contraire une eau dite dure affiche une conductivité élevée. Cette mesure est en relation avec la quantité des ions liés contenue dans cette solution.

Les valeurs de la conductivité dans l'eau analysée sont dans les normes 500 à 800 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) correspondant aux eaux de refroidissement (**Figure III.6**) et ce dans le cas des deux inhibiteurs AKWACURE et NALCO.

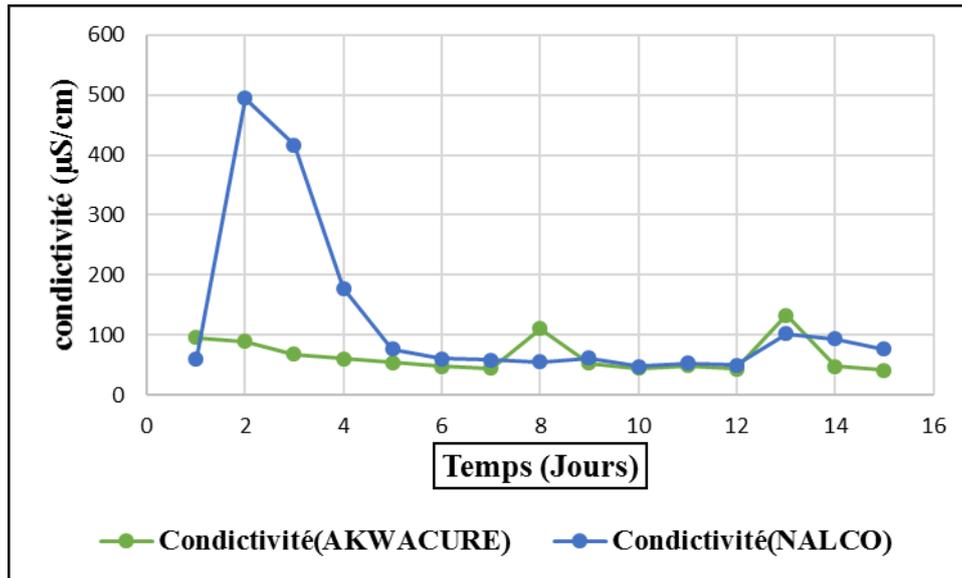


Figure III.6. Evolution temporelle de conductivité

III.4. Courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à charger électriquement avec la création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Ce potentiel ne peut être connu qu'en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/ électrolyte et permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques à savoir, la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel, la résistance de polarisation (R_p) et les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise en œuvre est relativement simple [11].

La méthode consiste à imposer à l'échantillon une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail. Les courbes $E=f(I)$ représentent les courbes de polarisation. La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique.

Les courbes courant-tension stationnaires permettent aussi d'appréhender la formation de couches protectrices et/ou de films inhibiteurs. Ce dernier peut se caractériser sur ces couches par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique-cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence d'inhibiteur. Si l'inhibiteur à un caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation du potentiel.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable (**Figure III.7**), car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

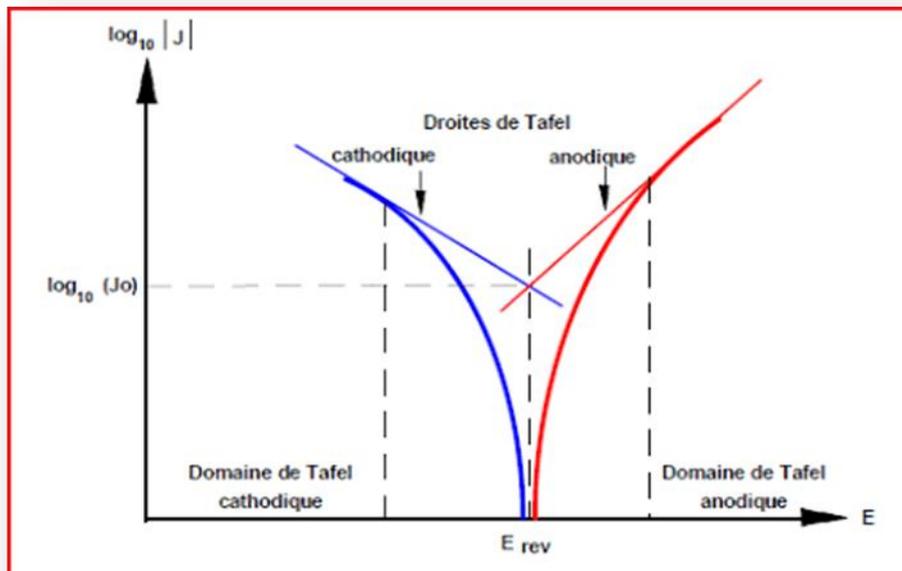


Figure III.7. Représentation schématique linéaire et semi-logarithmique des courbes courant-tension caractéristique d'une cinétique d'activation pure

III.4.1. Matériau et milieu d'étude

a) Analyse chimique et structurale du matériau

Le matériau étudié est l'acier inoxydable qui est un alliage de fer comportant au moins 10,5% de chrome (Cr) et au plus 1,2% de Carbone (C) nécessaire pour garantir la formation d'une couche de surface auto-régénératrice (couche passive) qui apporte la

résistance à la corrosion. Le processus peut prendre quelques heures après une altération de la surface.

INOX 304L : Possède les mêmes propriétés que le 304, mais est plus faible en carbone (Low carbone).

Tableau III.1. Composition chimique de l'acier inoxydable 304L

Élément	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo
(%) Massique	0,13	1,47	0,07	0,017	0,020	0,068	0,101	0,108	0,015

La solution électrolytique utilisée dans la présente étude est 1% HCl. Le **Tableau III.2** donne quelques propriétés physicochimiques des produits chimiques utilisés pour la préparation des milieux électrolytiques.

Tableau III.2. Produits chimiques utilisés pour la préparation des milieux électrolytiques

Produit	Densité (g/mL)	Pureté (%)	Conductivité électrique (μ S/cm)	pH
Acide Chlorhydrique	1,19	35,37	/	<1
Eau Distillée	0,998	Vacant au sel	< 20	6,69

Avec les solutions électrolytiques, nous avons utilisé divers milieux de travail : milieux sans inhibiteurs et milieux avec inhibiteurs. Les concentrations d'inhibiteur sélectionnées dans cette étude sont égales à 1,0 et 5,0%.

III.4.2. Dispositif expérimental et cellule électrochimique

Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique (et tracer les courbes de polarisation) est l'ensemble

potentiostat/Galvanostat associé au logiciel «VoltaMaster 4». Ce dispositif est composé de :

- **Un Potentiostat-Galvanostat** dans lequel la cellule électrochimique placée dans une cage de Faraday pour les mesures d'impédances. Cet appareil sert à la fois à générer le signal sinusoïdal avec l'amplitude et la fréquence désirée et à extraire les parties réelles et imaginaires de l'impédance du système étudié (**Figure III.8**).



Figure III.8. Appareil EG/G (Potentiostat/Galvanostat)

L'analyse d'impédance est pilotée par un ordinateur à l'aide du logiciel Volta Master ; qui permet l'acquisition et le traitement des données.

- **Cellule électrochimique à trois électrodes** : La cellule utilisée est cylindrique, en verre et a une contenance de 250 ml ; avant chaque expérience, la cellule est nettoyée à l'alcool, rincée à l'eau distillée et séchée avec du papier absorbant ; elle est constituée de trois électrodes (**Figure III.9**) :

- **Une électrode de travail** sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer.
- **Une électrode de référence au calomel saturée par KCl (ECS)** : Cette électrode possède un potentiel spécifique, connu et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes.

- Une **électrode auxiliaire** appelée aussi contre électrode qui permet de fermer le circuit électrique dans la cellule électrochimique.

Afin de pouvoir traiter les propriétés des différents systèmes, les diagrammes de SIE sont généralement normés par la surface analysée afin de ramener les valeurs à l'unité de surface à 1cm^2 . Les diagrammes d'impédance sont traités à l'aide du logiciel Zview (Scribner Associates Inc) qui permet la construction du circuit électrique équivalent et l'ajustement des spectres à l'aide de ces circuits.

La détermination de la résistance de polarisation R_p , s'est faite dans les mêmes conditions que le tracé des courbes intensité- potentiel. La mesure est réalisée dans un intervalle de potentiel de $\pm 10\text{MV}$ centré au potentiel d'abandon.

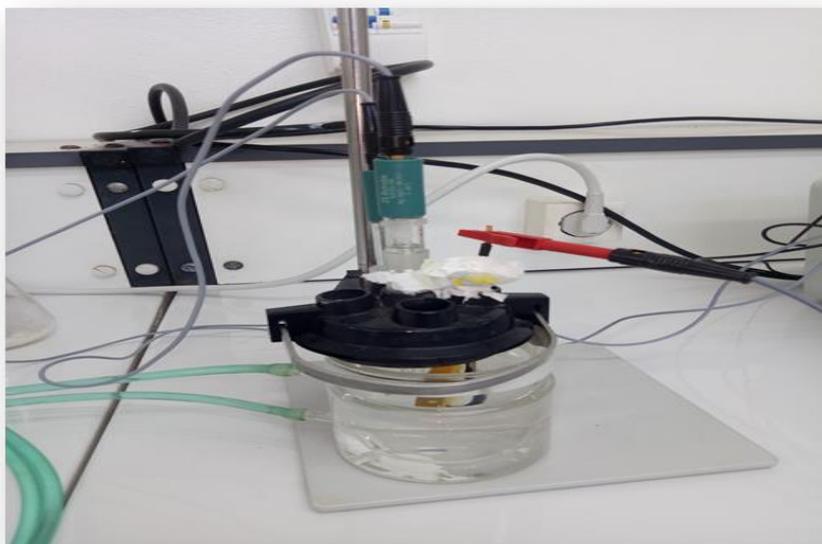


Figure III.9. Cellule électrochimique

a) Préparation de l'échantillon

Les échantillons d'acier inoxydable utilisés dans les différentes expériences se présentent sous forme parallélépipède de surface active égale à 1cm^2 . Ils sont préparés en appliquant un polissage avec une polisseuse sous eau avec papier abrasif au carbure de silicium de granulométrie décroissante allant de P50 à P2400. Le finissage se fait à l'aide d'un papier drap en ajoutant de la pâte diamantée pour obtenir une surface miroir. Les échantillons

obtenus sont ensuite nettoyés avec de l'acétone et rincés à l'eau distillée puis séchés. Le polissage doit de préférence être effectué juste avant les essais électrochimiques [12].

b) Conditions et paramètres d'essais

Pour tous les essais électrochimiques réalisés, nous avons suivi les étapes suivantes :

- Tester l'inhibiteur dans le milieu utilisé en immersion à différents temps ;
- Immersion de l'électrode de travail dans le milieu utilisé en absence puis en présence d'inhibiteur ;
- Etablissement du diagramme d'impédance en mode potentiostatique au potentiel d'abondant, pour conserver une réponse linéaire de l'électrode ;
- Etablissement du diagramme de polarisation (courbe de Tafel) pour la détermination de la vitesse de corrosion de l'échantillon dans chaque milieu. Tous les essais ont été conduits dans des milieux non agités et à température ambiante.

III.4.3. Résultats et discussions

Quelque soit le mécanisme avec lequel agit l'inhibiteur, l'efficacité de ce dernier caractérise le ralentissement de corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou la vitesse de corrosion) (V_{corr}), la densité du courant (I_{corr}) et la résistance de polarisation (R_p).

$$\eta (\%) = \frac{i_{\text{Corr}} - i_{\text{Corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{Corr}}} \times 100$$

i_{Corr} et $i_{\text{Corr}}^{\text{inh}}$, représentent respectivement les courants de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur. Il est possible d'accéder à la valeur des courants de corrosion de manière expérimentale, en utilisant les techniques électrochimiques [13]. Les résultats sont obtenus par l'exploitation des courbes de polarisation schématisées sur les **Figures III.10, III.11, III.12 et III.13**.

L'allure générale des courbes de polarisation obtenues pour différentes concentrations d'inhibiteur (AKWACURE ou NALCO) permettent de distinguer deux domaines :

- Le domaine cathodique correspondant à une réaction de réduction des ions H^+ avec dégagement d'hydrogène ;
- Le domaine anodique dû à la dissolution du métal.

L'action des inhibiteurs AKWACURE et NALO se traduit par une diminution des courants de corrosion. En effet, ce courant passe de 5,055 μA (en absence d'inhibiteur) à 2,829 et 3,792 μA en présence d'AKWACURE et NALCO, respectivement (**Tableau III.3**).

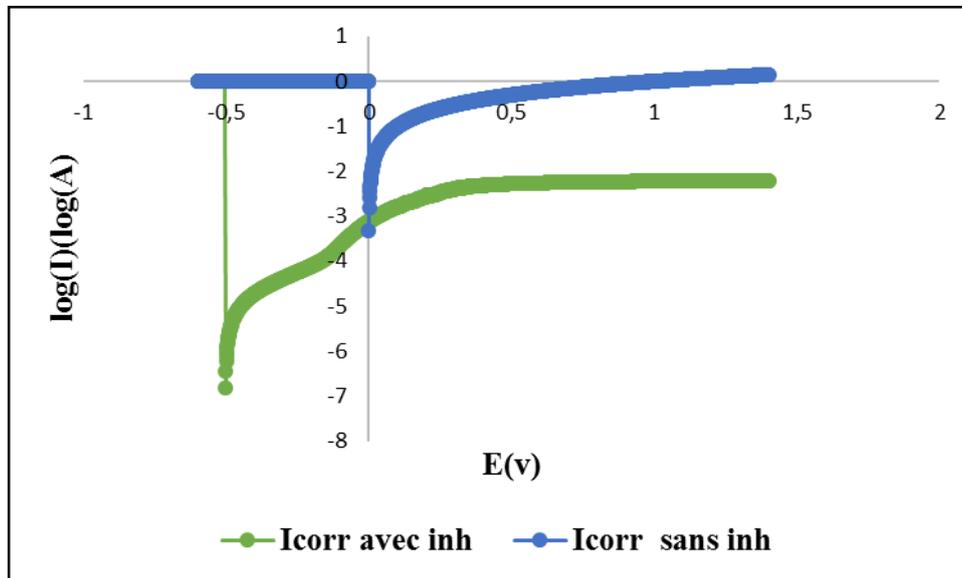


Figure III.10. Courbe de polarisation de l'acier 304L sans et avec 1% d'inhibiteur AKWACURE, dans 1% HCl

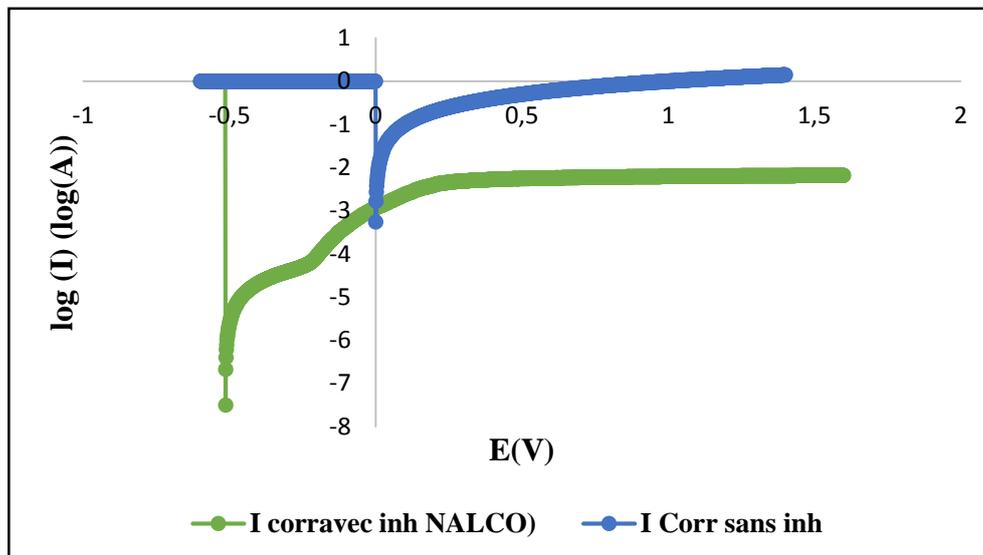


Figure III.11. Courbe de polarisation de l'acier 304L sans et avec 1% inhibiteur NALCO, dans 1% HCl

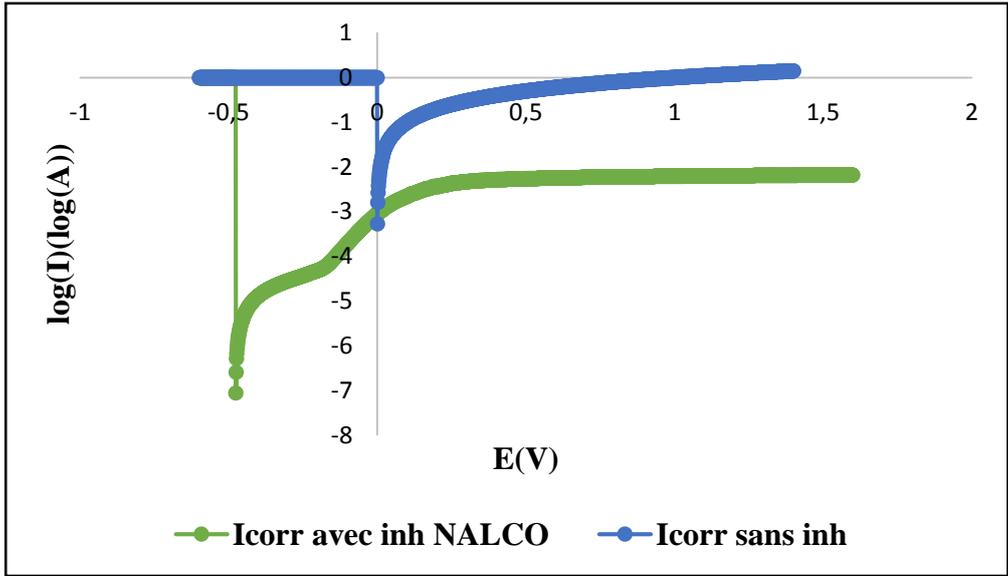


Figure III.12. Courbe de polarisation de l'acier 304L sans et avec 5% inhibiteur NALCO, dans 1% HCl

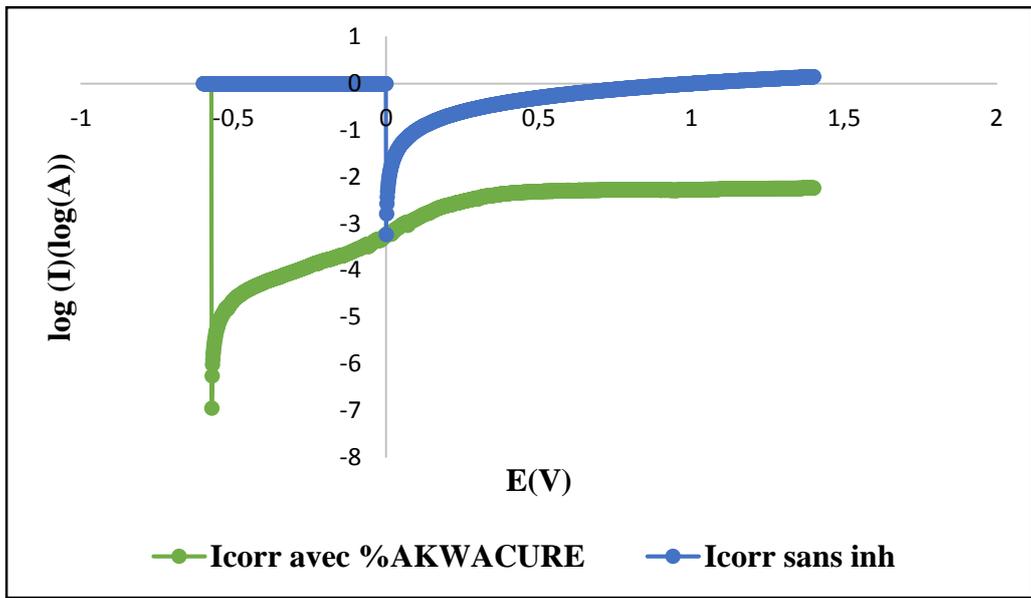


Figure III.13. Courbe de polarisation de l'acier 304L sans et avec 5% inhibiteur AKWACURE dans 1% HCl

- L'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur AKWACURE et l'inhibiteur NALCO augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de l'ordre 44,036 % à 5% AKWACURE et d'ordre 24,985% à 5% NALCO.
- Lorsque le potentiel prend des valeurs supérieures à celle valeur dans le blanc, on parlera d'inhibiteur cathodique comme c'est le cas de AKWACURE à 5%. Par contre, l'inhibiteur est anodique lorsque les potentiels sont inférieurs au potentiel du blanc. Ceci a lieu dans le cas des deux inhibiteurs AKWACURE à 1% et NALCO à 1 et 5%.
- Les densités de courant de corrosion diminuent au fur et à mesure que la concentration en l'inhibiteur AKWACURE ou NALCO croît. Il est en même pour les vitesses de corrosion.

Tableau III.3. Paramètres électrochimiques pour différentes concentrations d'inhibiteur de corrosion AKWACURE et NALCO de l'acier inoxydable 304L

Milieu (%)	β_a (V/decade)	β_c (V/decade)	$-E_{corr}$ Calc (V)	$-E_{corr}$ Obs (V)	I_{corr} (μA)	R_p ($K\Omega$)	V_{corr} (mm/an)	η (%)
1%HCl	0,094	0,086	0,550	0,548	5,055	7,882	0,029	/
1%HCl+1% Inhibiteur AKWACURE	0,141	0,115	0,507	0,503	3,840	7,201	0,044	24,036
1%HCl+1% Inhibiteur NALCO	0,180	0,124	0,528	0,513	4,377	7,305	0,050	13,410
1%HCl+5% Inhibiteur AKWACURE	0,064	0,048	0,575	0,571	2,829	4,274	0,032	44,036
1%HCl+5% Inhibiteur NALCO	0,164	0,111	0,487	0,476	3,792	7,599	0,044	24,985

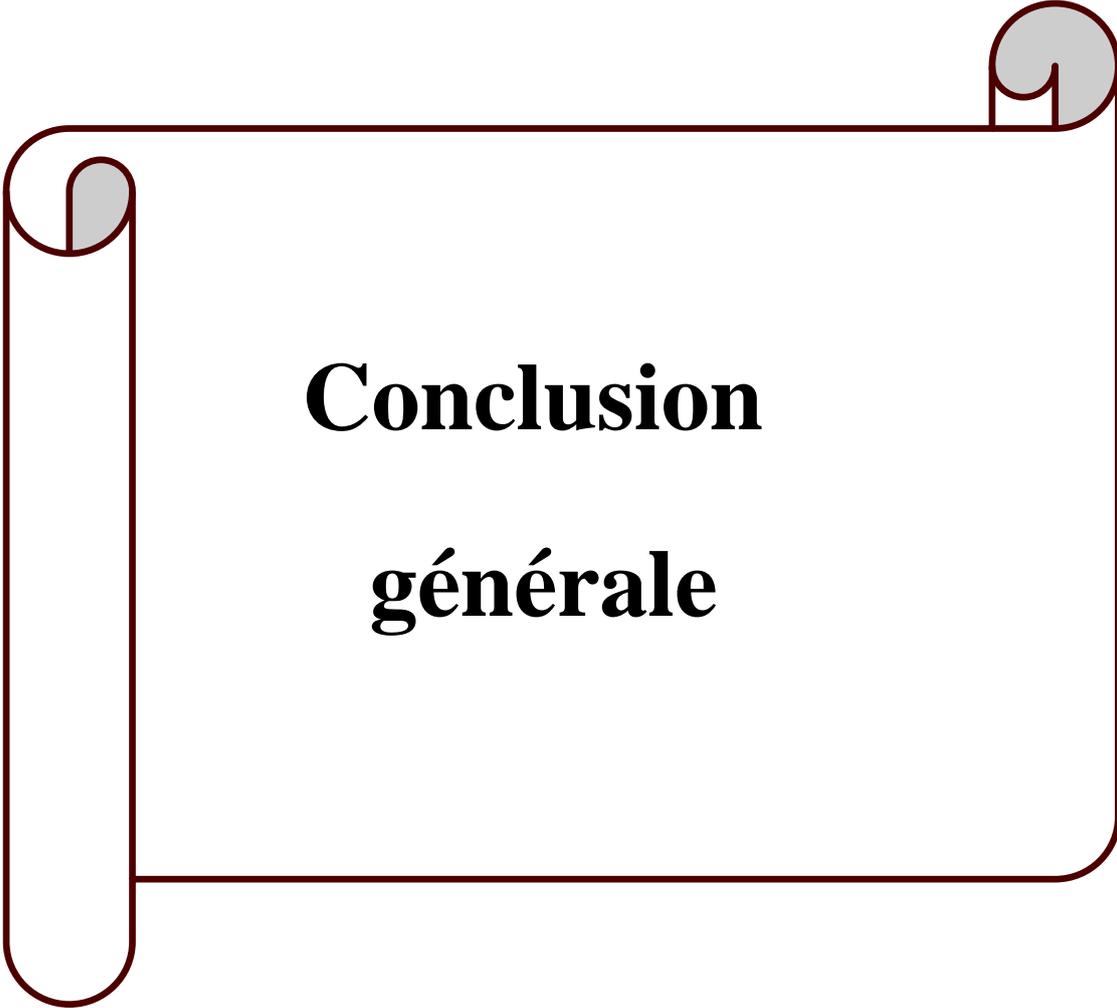
III.5. Etude comparative entre les inhibiteurs AKWACURE et NALCO

AKWACURE et NALCO sont les deux inhibiteurs utilisés au niveau de l'unité Utilités de Ferial dans les circuits de refroidissement afin d'éviter les dégâts de corrosion causés suite à l'élévation de la température dans ces circuits. D'après notre étude, on peut dire que l'inhibiteur AKWACURE admet une capacité inhibitrice considérable. Il en est de même pour l'inhibiteur NALCO mais à un degré moindre. Cependant, ce qui est important de préciser c'est que l'inhibiteur AKWACURE est corrosif vis-à-vis des matériaux les plus usuels : acier galvanisé, aluminium, étain et zinc. Tous les instruments métalliques destinés à manipuler ou contenir cet inhibiteur (bac de préparation, tuyauteries d'injection, etc.) doivent être en polypropylène ou acier inoxydable.

III.6. Conclusion

Le présent chapitre a été consacré à l'étude de l'efficacité du traitement des eaux de réfrigération et l'étude de l'efficacité inhibitrice de deux inhibiteurs de corrosion qui sont AKWACURE et NALCO sur l'acier inoxydable 304L immergée dans l'acide chlorhydrique à 1% et 5%. A l'issue de ce travail expérimental, nous pouvons émettre les conclusions suivantes :

- La qualité des eaux destinées aux eaux de refroidissement est médiocre qui influe négativement sur le circuit et provoque les dépôts de tartre, la corrosion des conduites et la prolifération algale et bactérienne. Des inhibiteurs chimiques tels que l'AKWACURE et le NALCO ajoutés dans le circuit de refroidissement, peuvent réduire ces dégâts. Toutefois, les eaux d'appoint doivent être déminéralisées pour les rendre conformes aux normes de refroidissement.
- L'inhibiteur AKWACURE est un bon inhibiteur de corrosion vis-à-vis de l'acier inoxydable 304L en milieu acide. Le pouvoir protecteur de cet inhibiteur augmente avec le temps d'immersion dans le milieu agressif. L'efficacité atteint une valeur maximale de 24,036% pour une concentration de 5% en AKWACURE et ce pour 1% en HCl. Cette efficacité augmente encore plus et atteint 44,036% si le produit est ajouté à une concentration de 5% au milieu acide.
- Par comparaison avec NALCO comme inhibiteur de corrosion, l'AKWACURE donne une efficacité assez bonne.



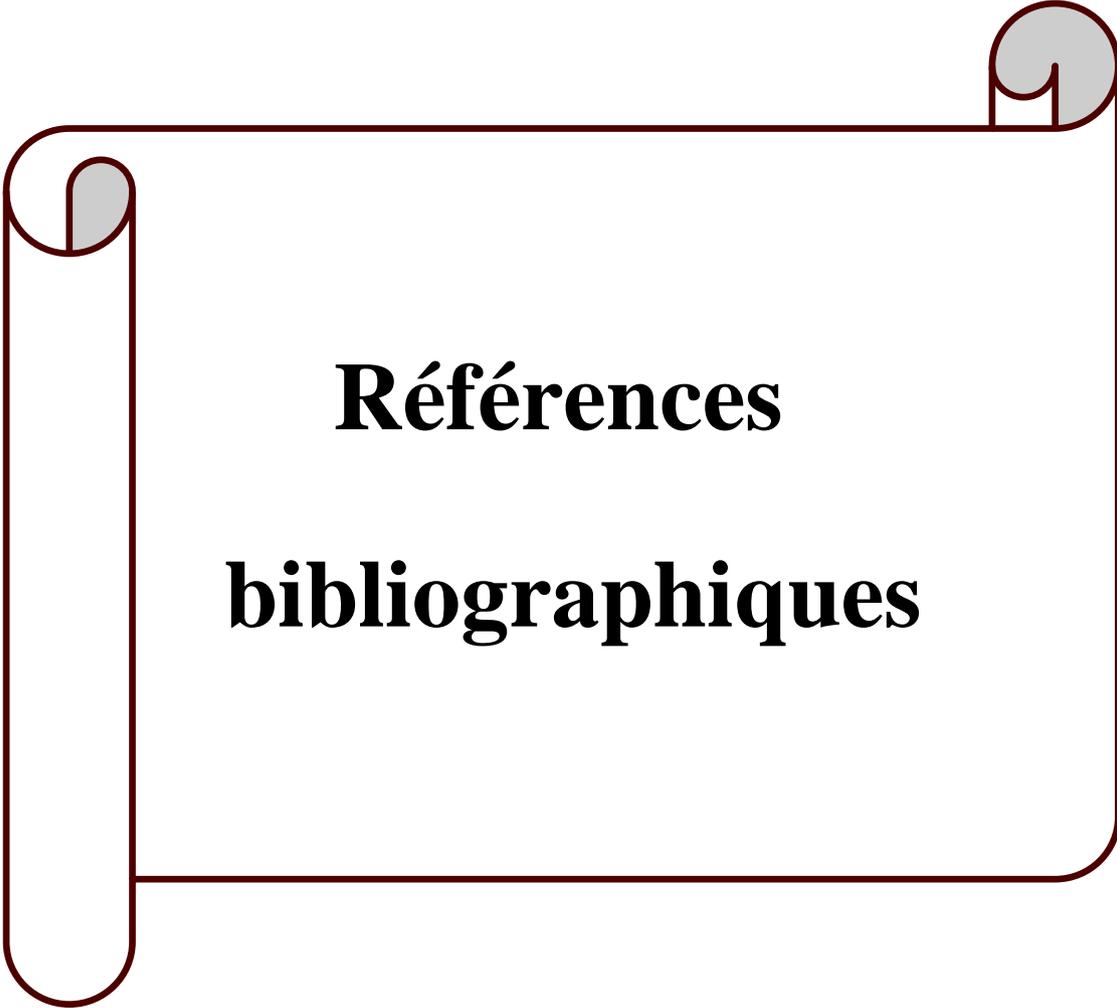
Conclusion
générale

Les bonnes pratiques de traitement et recommandations sont en général applicables à la plupart des installations industrielles. Il est toutefois possible que, dans certains cas particuliers, liés par exemple à la conception de l'installation ou à la nature du procédé refroidi, ces bonnes pratiques ou recommandations ne puissent être mises en œuvre. Dans ce cas, l'exploitant se rapportera à l'analyse méthodique des risques de l'installation pour définir non seulement les traitements adaptés à son installation, mais également les conditions particulières de mise en œuvre de ces traitements.

L'objectif de notre étude a consisté à la présentation du système de refroidissement, l'étude de l'efficacité du traitement des eaux de réfrigération, ainsi que l'analyse de l'efficacité inhibitrice de deux inhibiteurs de corrosion qui sont AKWACURE et NALCO. La qualité des eaux destinées aux eaux de refroidissement est relativement médiocre ce qui influe négativement sur les composants du circuit et par conséquent sur le rendement du procédé de façon global. Cet effet provoque les dépôts de tartre, la corrosion des conduites et la prolifération algale et bactérienne. Des inhibiteurs chimiques tels que l'AKWACURE et le NALCO sont ajoutés dans le circuit de refroidissement afin de réduire ces dégâts. Toutefois, les eaux d'appoint doivent être déminéralisées pour être conformes et répondre aux normes des eaux de refroidissement.

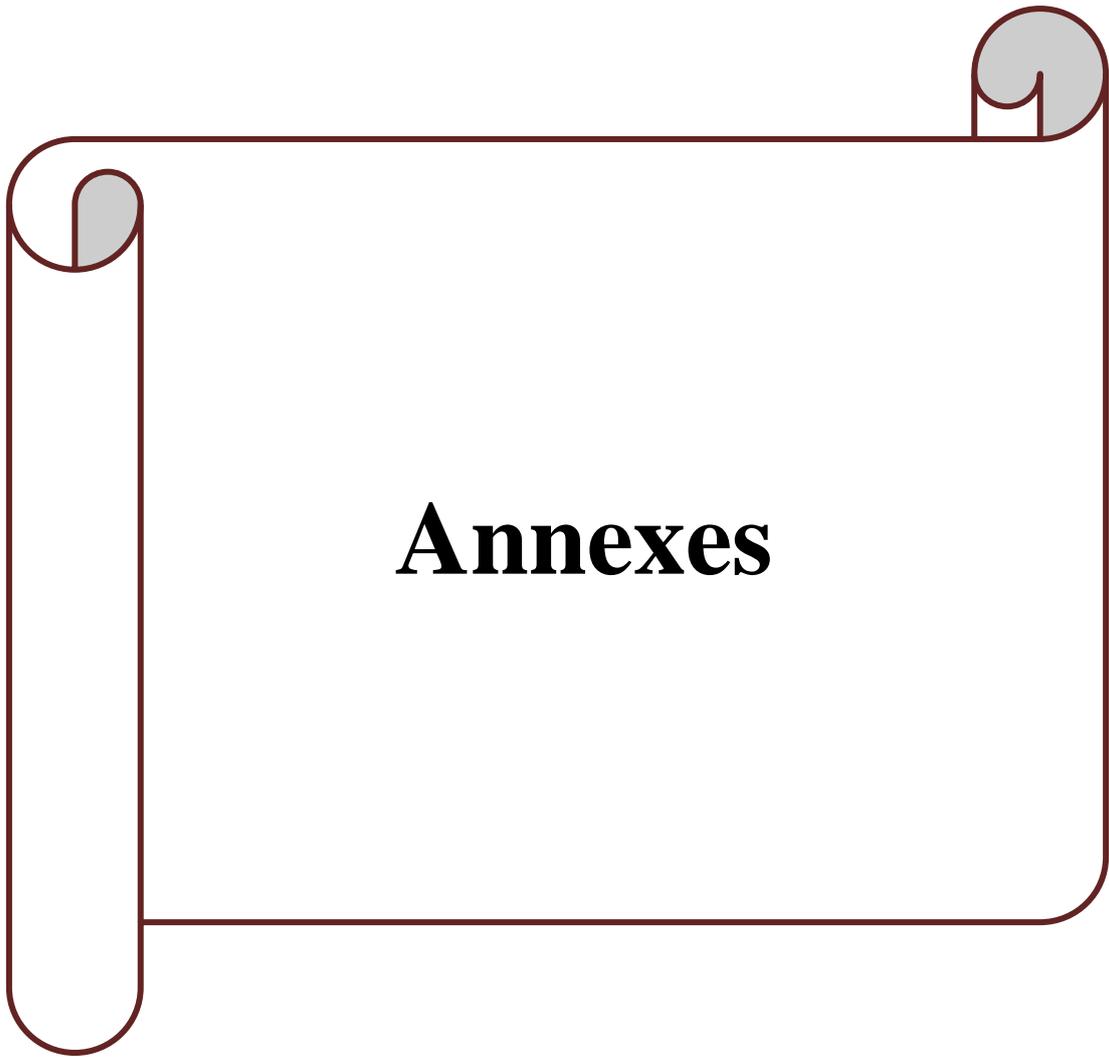
L'inhibiteur AKWACURE est un bon inhibiteur de corrosion vis-à-vis de l'acier inoxydable 304L en milieu acide. Son efficacité atteint une valeur maximale de 24,036% pour une concentration de 1% en AKWACURE dans un milieu acide chlorhydrique concentré à 1%. Cette efficacité augmente encore plus et atteint 44,036% pour une concentration de 5% dans le même milieu agressif.

Nous recommandons cependant aux responsables du complexe Fertial de voir avec d'autres inhibiteurs de corrosion et tester par exemple des inhibiteurs verts de corrosion devenus de nos jours des agents attrayants. Si leur efficacité est prouvée, ces inhibiteurs pourraient être des substituts par excellence aux inhibiteurs de corrosion de nature chimique.



Références
bibliographiques

- [01] Guide de traitement des circuits tour a ror frig rentes, Technical Report, 2006.
- [02] S. TOUATI, Le precoa, Fertial news, 14, 2006.
- [03] I.SENHADJI, Le precoa. Fertial news, 14, 2013.
- [04] MA.BEKHADOUA, Amélioration de la qualité d'eau de refroidissement au sein de CP1/Z, Mémoire de Master, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf d'Oran, 2014.
- [05] Manuel de Fertial, Traitement des eaux de refroidissement, 72 pages, 2010.
- [06] Site internet, www.1grd.fr/douuments.htm, Le 16/04/2018.
- [07] Site internet, www.Cefracor.org/doc/cours-05.pdf, Le 10/05/2018.
- [08] N. SRISUWAN, Propriétés inhibitrices d'un mélange d'amines grasses et de s ba ate de sodium vis-à-vis de la corrosion d'un acier au carbone, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [09] Guide des bonnes pratiques, Legionella aéroréfrigérantes, 2001.
- [10] F. BEN ACHOUR, Caractérisation électrochimique d'inhibiteur de corrosion (AKWACURE 353, AKWACURE 360) et biocide (AKWACURE 395) destinés au circuit de refroidissement, Mémoire de fin d'étude, Université de Annaba, 2009.
- [11] R. Halimi, Comportement électrochimique de l'acier A37 dans l'eau d'alimentation de chaudière, Mémoire de Master, Université de Annaba, 2017.
- [12] M. BOURAOUI, Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un inhibiteur vert de corrosion : l'huile de cannelle, Mémoire de Master, Université de Annaba, 2017.
- [13] A. HABCHI, Etude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier xc52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondant dans un milieu H₂SO₄ 20%, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2013.



Annexes

ANNEXEA01

Appareillage de laboratoire de contrôle de qualité



Figure.A01.1. Chromatographe en phase gazeuse pour la détermination de la composition du gaz (gaz naturel ou gaz procès)



Figure.A01.2. Incubateur et oxymètre pour la détermination de la Demande biochimique en oxygène (DBO5)



Figure.A01.3. Titrimétrie automatique pour le dosage du calcium et du magnésium



Figure.A01.4. Appareil de distillation Kjeldahl pour le dosage de l'azote

ANNEXE A02

Détermination de TA et TAC

- Principe

L'alcalinité d'une eau correspond à présence de bicarbonate, carbonate et hydroxydes. Le titre Alcalimétrique ou TA est égal à l'alcalinité à la phénophtaléine.

Il mesure la totalité des alcalines libres plus le ½ de l'alcaline combinée en carbonates (dans le cas des eaux traitées par le Phosphate).

Le titrage a lieu en présence de PP, le virage se produisant dès que le pH est inférieur à 8.30.

Soit = Phph

Le titre alcalimétrique complet ou TAC est égal à l'alcalinité au méthyle orange.

Il mesure la totalité des alcalies libres et le carbonate.

Le titrage a lieu en présence de MO, le virage se produise à pH 4.5.

Soit = Mo

- Matériels et verreries

- ✓ Balance analytique de précision.
- ✓ Matériel de pesées.
- ✓ Four.
- ✓ Agitateur magnétique plus barreaux aimanté.
- ✓ Burette de précision de 25ml.
- ✓ Support pour burette.
- ✓ vases de 250ml.
- ✓ Fioles jaugés de 1litre.
- ✓ Fiole de 100ml.
- ✓ Entonnoirs.
- ✓ Pipette de 2ml.
- ✓ Pissette.
- ✓ Pro pipette.

- Réactifs

a)- Indicateur phénophtaléine 1%

10g de phénophtaléine [C₂₀H₁₄O₄] dans 1 litre d'Ethanol 95%, [C₂H₆O].

b)- Méthyl orange 1g/L

Dissoudre 1g dans un litre d'eau.

c)-H₂SO₄ ou HNO₃ N/50

H₂SO₄

Mesure 0.55ml d'acide sulfurique à 98% (d=1.84) dans une fiole d'un litre contenant 600ml eau. Jauger.

HNO₃

Mesure 1.44 ml d'acide nitrique à 63% (d=1.39) dans une fiole de un litre contenant 600ml eau. Jauger.

Etalonnage de l'acide

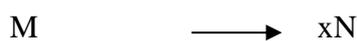
Calciner environ 5g de carbonate de sodium pur à 250°C P/4heures.

Prendre 0.088g de carbonate de sodium et le transférer dans erlèn de 250ml.

Ajouter 50ml Eau. Ajouter 2 gouttes OM et titrer avec l'acide jusqu'au virage rouge.



2moles HNO₃ neutralisent une mole Na₂CO₃



N : Normalité d'acide ;

M : gramme de Na₂CO₃ ;

V : ml d'acide ;

- Dosage

Dans un erlèn de 250ml, introduire 100ml d'eau à analyser à la pipette.

Ajouter 3 gouttes de PP.

Si l'échantillon reste incolore TA=0. (Ce qui se produit en général pour les eaux dont le pH est inférieure à 8.3).

Si l'échantillon se colore en rouge, verser doucement l'acide dans l'erylèn jusqu'à décoloration.

Noter le volume utilisé (cela correspond à P). Ajouter 2 gouttes de MO.

Continuer à verser la solution acide jusqu'à virage du jaune au rouge (PH=4.5).

Noter le volume versé depuis le début du dosage (celui-ci correspond à M).

ANNEXEA03

Détermination de TH

- Principe

Formation des complexes des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} avec une solution titrée de sel di sodique de l'acide éthylène diamine - acétique (EDTA), en milieu tamponné à pH=10.

La fin de la réaction est indiquée par le noir erriochrome T.

- Matériels et verreries

- ✓ Balance analytique de précision.
- ✓ Agitateur magnétique plus barreaux aimantés.
- ✓ Matériels de pesées.
- ✓ Burette de précision de 25ml.
- ✓ Support pour burette.
- ✓ Ph mètre.
- ✓ Plaque chauffante.
- ✓ Verre de montre.
- ✓ Entonnoirs.
- ✓ Fioles jaugées de 1000ml.
- ✓ Fioles jaugées de 100ml.
- ✓ Béchers de 250ml.
- ✓ Pipettes à 2 traits de 25ml et 50ml.
- ✓ Pipettes de 5ml, 10ml.
- ✓ Eprouvette de 200ml et 500ml.
- ✓ Pissette.
- ✓ Pro pipette.
- ✓ Mortier.

- Réactifs

a)- Solution tampon PH=10

- ✓ Dissoudre 67.5g de $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ dans 570ml $[\text{NH}_4\text{OH}]$.
- ✓ Ajouter 10g potassium sodium tartrate $[\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, jauger à un litre avec H_2O .

b)- Indicateur noir eriochrome T

- ✓ Peser 1g de l'indicateur $[\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}]$ dans un mortier.
- ✓ Ajouter 9g d'Hydroxylammonium Chlorure $[\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}]$.
- ✓ Ajouter 9g de Sodium diéthylthiocarbamate $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$
- ✓ Ajouter 200ml thriétanolamine $[(\text{CH}_2\text{OHCH}_2)_3\text{N}]$, bien mélanger.

c)- Ethylène diamine tetracétique acide dis sodium N/50

- ✓ Dissoudre 3.7224g d'EDTA $\{[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{COONa}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ dans 700ml H_2O .
- ✓ Ajouter 0.1g NaOH, vérifier le pH et justifier à l'aide de HCl ou NH_4OH de façon qu'on obtienne une solution de pH entre 4.50 et 5.00, jaugé à un litre avec de l'eau.

Etalonnage de l'EDTA N/50

- ✓ Peser 1g de CaCO_3 dans un bécher de 500ml.
- ✓ Ajouter 5ml HCl 20%, couvrir le bécher avec verre de montre lorsque tout le contenu de CaCO_3 est dissout évaporer à sec.
- ✓ Répéter cette opération 4 fois, mettre le résidu final dans une fiole d'un litre et jauger avec de l'eau.
- ✓ Pipeter 25 ml de solution dans un bécher de 250ml, ajouter 75ml eau et 1ml solution tampon pH=10 et 4 gouttes NET.
- ✓ Titrer avec EDTA N/50 de violet au bleu. V_1 .

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$\text{Normalité(EDTA)} = \frac{N_2 \times V_2}{V_1}$$

N_2 : normalité de CaCO_3 ;

V_2 : volume de CaCO_3 ;

V_1 : volume de l'EADTA.

- **Dosage**

- ✓ Dans un bécher de 250ml mettre 100ml d'échantillon, ajouter 1ml solution tampon et 4 gouttes d'indicateur NET.
- ✓ Titrer avec EDTE N/50 de violet au bleu, V.

ANNEXE A04

Détermination des chlorures dans l'eau

- **Principe**

On utilise la propriété des chlorures de réagir les sels d'argent pour former un chlorure insoluble, on utilise pratiquement une solution de nitrate d'argent en présence de K_2CrO_4 , lorsque tous les chlorures ont été précipités sous forme de chlorure d'argent, le premier excès d' $AgNO_3$ réagit avec le K_2CrO_4 pour former un chromate insoluble fortement coloré au rouge brique.

- **Matériels et verreries**

- ✓ Balance analytique de précision.
- ✓ Matériels de pesées.
- ✓ Four.
- ✓ Agitateur magnétique avec barreaux aimantés.
- ✓ Dessiccateur.
- ✓ Burettes de précision de 25ml.
- ✓ Supports pour burettes.
- ✓ Entonnoirs.
- ✓ Fioles jaugées de 1000ml.
- ✓ Fioles jaugées de 100ml.
- ✓ Béchers de 250ml.
- ✓ Pipette de 5ml à 2 traits.
- ✓ Pipettes graduées de : 1ml, 5ml.
- ✓ Pro pipette.
- ✓ Pissette.

- Réactifs

a)- Nitrate mercurique N/80

Dissoudre 2,1414g de $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pur + 0.25ml HNO_3 Concentré et diluer à un litre avec de l'eau.

b)- Nitrate d'argent N/10

Dissoudre 16,987g d' AgNO_3 pur dans un litre de solution.

c)-Nitrate d'argent N/40

Dissoudre 4,2468g d' AgNO_3 pur dans un litre de solution.

Etalonnage de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ N/80

- ✓ Sécher 5g NaCl à 600°C P/1heure, refroidir et peser exactement 1.4613g (100%) dans un litre de Solution d'eau. ($\text{NaCl} = 0.025\text{N}$).
- ✓ Prendre 5ml de NaCl 0.025N dans un bécher de 250ml + 50ml eau, ajouter 3 gouttes diphénylcarbazonne et neutralisé avec HNO_3 N/40 jusqu'au jaune et titrer avec $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ N/80 de Jaune au violet. V

$$N_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{V_1 \times N_1}{V}$$

V_1 : Volume de NaCl ;

N_1 : Normalité de NaCl ;

V : Volume d' $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Etalonnage d' AgNO_3 N/10 ET N/40

- ✓ Sécher 5g de NaCl à 105°C P/2heures, refroidir.
- ✓ Peser 0.07g pour (étalonnage d' AgNO_3 N/40).
- ✓ Peser 0.25g pour (étalonnage d' AgNO_3 N/10).
- ✓ Transvaser dans bécher de 250ml + 50ml eau.
- ✓ Ajouter 1ml de K_2CrO_4 à 5% et titrer avec AgNO_3 jusqu'à une coloration de jaune au nuance brunâtre (rouge brique). V

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{M}{0,05845 \times V}$$

M : La masse en g utilisés de NaCl (g)

0.05845 g : La masse M de NaCl/10

V : Volume d'AgNO₃

d)-HNO₃ N/40

Prendre 2,10ml de HNO₃ à 63% et mettre dans une fiole d'un litre et diluer.

e)- Indicateur diphényle carbazone

- ✓ Dissoudre 5g de diphenyl carbazone [C₁₃H₁₂N₄O] dans 500ml éthanol pur.
- ✓ Ajouter 0.5g de bleu de bromophénol [C₁₉H₁₀Br₄O₅S] et volumer à un litre avec l'éthanol.

f)-Indicateur phénolphtaléine 1%

Dissoudre 1g dans 66ml éthanol pur jaugé avec de l'eau à 100ml.

g)- Chromate de potassium 5%

5g de K₂CrO₄ + 95ml eau.

Méthode mercumétrique

- Dosage

- ✓ Dans bécher de 250ml mettre 100ml d'échantillon + 3 gouttes d'indicateur Diphenylcarbazon et neutraliser avec HNO₃ N/40 jusqu'à coloration jaune + 1ml en excès, si la coloration est orange ajouter NaOH 0.1N goutte à goutte jusqu'au bleu + HNO₃ jusqu'au jaune + 1ml en excès.
- ✓ Titrer avec Hg (NO₃)₂ jusqu'à coloration violet.

Méthode argentimétrique

- Dosage

- ✓ Prendre 100ml d'échantillon dans un bécher de 250ml.
- ✓ Ajouter la Phénolphtaléine et neutralisé avec HNO₃ N/40 Ou NaOH N/10 (solution neutre), ajouter 6 gouttes (3ml) de K₂CrO₄.
- ✓ Titrer avec AgNO₃ jusqu'au rouge brique.

ANNEXEA0 5

Dosage de P₂O₅ dans les eaux

- Principe

Cette méthode couvre la détermination du PO₄⁻² dissout dans les eaux Industrielles.

Si le phosphate total est désiré la filtration de l'échantillon est à éliminer.

- Matériels et verreries

- ✓ Balance analytique de précision.
- ✓ Matériels de pesées.
- ✓ Agitateur magnétique plus barreaux aimantés.
- ✓ Burette de précision de 25ml.
- ✓ Four.
- ✓ Spectrophotomètre.
- ✓ Fioles de 1 litre.
- ✓ Fioles de 100ml.
- ✓ Fioles de 50ml.
- ✓ Bécher de 600ml.
- ✓ Eprouvette de 250ml.
- ✓ Entonnnoirs.
- ✓ Pipette de deux traits de 25ml et 50ml.
- ✓ Pro pipette.

- Réactifs

a)- Réactif vanadomolybdique

- Dissoudre 40g molybdate d'ammonium [(NH₄)₂Mo₇O₂₄, 4H₂O] dans 400 ml eau.
- Dissoudre 1g metavanadate d'ammonium [NH₄VO₃] dans 300 ml eau, ajouter 200 ml HNO₃ à 63%.

Mélanger la solution (1) dans la solution (2), et volumer avec de l'eau à 01litre.

b)- Solution mère

- ✓ Sécher [KH₂PO₄] à 105°C pendant 2heures.
- ✓ Dissoudre 0.1937g dans une fiole de 01litre, volume avec de l'eau.

1 ml = 0.1 mg P₂O₅.

- ✓ Prélever de chaque fiole 50ml y mettre dans des fioles de 100 ml
- ✓ Ajouter 25 ml vanadomolybdique, agité.
- ✓ Laisser reposer 10 min et faire passer au spectrophotomètre à $\lambda=400$ nm.

- **Mode opératoire**

- ✓ Transvaser 50ml de l'échantillon (filtrer à l'avance), dans un erlen de 250ml.

Si l'échantillon contient plus de 25mg/l, on procède à une dilution intermédiaire en complétant à 50ml.

- ✓ Ajouter 25ml de solution vanado molybdique. Bien mélanger et laisser reposer 2mn, puis effectuer la lecture au colorimètre $\lambda=400$ nm.

ANNEXE A06:

a) Cas de l'inhibiteur AKWACURE

Tableau.A06.1. Valeurs des paramètres de l'eau de refroidissement-AKWACURE

<i>Date</i>	PH	TA (°F)	TAC (°F)	TH (°F)	CL (mg/l)	Fer (mg/l)	P2O5 (mg/l)	Conductivité (μS/cm)
<i>Le :14/03/2018</i>	7,00	0,00	0,40	0,50	0,45	0,05	trace	95,34
<i>Le :15/03/2018</i>	8,00	0,00	0,90	0,00	0,32	0,08	trace	88,74
<i>Le :17/03/2018</i>	7,00	0,00	1,30	0,40	0,74	0,09	trace	67,48
<i>Le :18/03/2018</i>	6,80	0,00	1,40	0,70	1,21	0,06	trace	59,90
<i>Le :19/03/2018</i>	4,80	0,00	1,20	3,50	0,93	0,03	trace	53,60
<i>Le :20/03/2018</i>	6,00	0,00	0,50	4,00	0,88	0,04	trace	48,10
<i>Le :21/03/2018</i>	6,80	0,00	0,30	0,30	2,21	0,01	trace	44,80
<i>Le :22/03/2018</i>	7,80	0,00	0,60	0,20	1,35	0,12	trace	110,30
<i>Le :25/03/2018</i>	8,00	0,00	0,90	0,00	1,78	0,09	trace	52,40
<i>Le :26/03/2018</i>	7,50	0,00	0,70	0,40	1,43	0,03	trace	44,70
<i>Le :27/03/2018</i>	7,80	0,00	0,70	0,30	3,96	0,02	trace	48,50
<i>Le :28/03/2018</i>	7,80	0,00	1,00	0,20	0,44	0,04	trace	43,10
<i>Le :29/03/2018</i>	6,60	0,50	5,50	0,30	1,95	0,08	trace	132,70
<i>Le :30/03/2018</i>	7,00	0,00	0,40	0,40	0,97	0,00	trace	47,10
<i>Le :31/03/2018</i>	8,00	0,00	1,82	0,60	1,68	0,01	trace	41,50

b) Cas de l'inhibiteur NALCO

Tableau.A06.2. Valeurs des paramètres de l'eau de refroidissement-NALCO

<i>Date</i>	PH	TA (°F)	TAC (°F)	TH (°F)	CL (mg/l)	Fer (mg/l)	P2O5 (mg/l)	Conductivité (µS/cm)
<i>Le :01/04/2018</i>	4,63	0,00	0,30	0,9	2,22	0,08	46,33	58,90
<i>Le :02/04/2018</i>	5,39	0,00	1,70	4,8	6,65	1,27	56,55	495,00
<i>Le :03/04/2018</i>	6,45	0,00	1,80	3,85	72,65	0,62	53,28	417,00
<i>Le :04/04/2018</i>	7,15	0,00	3,60	1,10	21,71	0,18	167,95	177,40
<i>Le :05/04/2108</i>	7,18	0,00	1,40	0,65	9,74	0,03	6,95	76,00
<i>Le :08/04/2018</i>	6,88	0,00	1,90	0,00	2,22	1,82	8,34	60,40
<i>Le :09/04/2018</i>	7,05	0,00	1,70	0,00	2,66	0,11	5,60	58,40
<i>Le :10/04/2018</i>	6,93	0,00	0,80	0,00	3,10	0,13	38,61	55,50
<i>Le :11/04/2018</i>	6,93	0,00	1,40	0,00	3,10	0,01	35,71	61,30
<i>Le :12/04/2018</i>	7,00	0,00	0,90	0,00	1,77	0,11	71,43	47,10
<i>Le :15/04/2018</i>	6,96	0,00	1,20	0,00	2,21	0,22	Trace	52,80
<i>Le :16/04/2018</i>	7,24	0,00	1,40	0,00	1,70	0,04	Trace	49,60
<i>Le :17/04/2018</i>	6,57	0,00	0,90	0,65	3,54	0,05	Trace	102
<i>Le :18/04/2018</i>	6,23	0,00	0,7	0,7	1,77	0,04	Trace	93,7
<i>Le :19/04/2018</i>	5,80	0,00	0,7	1,10	2,21	0,01	Trace	76,00

c) Cas de l'eau Déminéralisé

Tableau.A06.3. Valeurs des paramètres de l'eau déminéralisé

<i>Date</i>	PH	TA (°F)	TAC (°F)	TH (°F)	CL (mg/l)	Fer (mg/l)	P2O5 (mg/l)	Conductivité (µS/cm)
<i>Le :14/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,68
<i>Le :15/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,74
<i>Le :17/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82
<i>Le :18/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,96
<i>Le :19/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,78
<i>Le :20/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75
<i>Le :21/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76
<i>Le :22/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,8
<i>Le :25/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76
<i>Le :26/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85
<i>Le :27/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,78
<i>Le :28/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,78
<i>Le :29/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,79
<i>Le :30/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59
<i>Le :31/03/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,8
<i>Le :01/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,75
<i>Le :02/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,77
<i>Le :03/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,68
<i>Le :04/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,7
<i>Le :05/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,79
<i>Le :08/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,77
<i>Le :09/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,76
<i>Le :10/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86
<i>Le :11/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,69
<i>Le :12/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,66
<i>Le :15/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,81
<i>Le :16/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,84
<i>Le :17/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,69
<i>Le :18/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,82
<i>Le :19/04/2018</i>	7,00	0,00	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,77