

Introduction

Tous les circuits alimentés par des eaux chaudes sont confrontés au problème de formation de dépôts cristallins au niveau de parois en contact avec l'eau. Le tartre est le nom donné à un dépôt cristallin adhérent, constitué de carbonate de calcium (CaCO_3) et d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$, qui se forme à partir d'une température de chauffage supérieure à 50°C .

La corrosion dans les circuits d'eau industriels est la cause de dépenses importantes de maintenance.

Une étude de lutte contre ces problèmes doit commencer dès le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Etude qui doit préciser la façon dont on doit prévenir et protéger les installations des risques produits par la corrosion et la précipitation des dépôts minéraux. Cette lutte, peut se limiter à d'addition de produits chimiques pour diminuer ou stopper ce danger, et préserver ainsi une durée de travail aux installations dans des conditions convenables. Ces produits chimiques sont appelés <<inhibiteurs de corrosion>> et <<inhibiteurs d'entartrage>>

III.1. La corrosion par l'eau

III.1.1. Phénomène de formation des dépôts minéraux

Dans le puits, les minéraux des eaux d'injection sont dissous et en équilibre avec ceux qui constituent la chaudière. Ce n'est qu'au moment de l'exploitation du puits qu'ils risquent de précipiter dans la chaudière (sous forme des dépôts ou tartre) du fait des modifications des conditions thermodynamiques (T, P et PH).

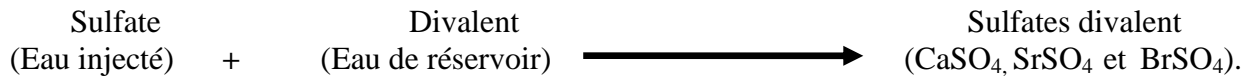
La précipitation est considérée comme production par réaction chimique, d'une espèce peu soluble dans le solvant ou se produit que si la sursaturation (la concentration en soluté supérieure à sa solubilité) est très importante.

III.1.2. La source et conditions de formation des dépôts

La formation des dépôts est due à :

- Les dépôts se forment à cause de l'incompatibilité entre les eaux de chaudière et celle d'injection lorsque la sursaturation est générée. Les eaux de chaudière sont chargées de cations (Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}) tandis que les eaux d'injections sont chargées en (SO_4^{2-}).

le mélange de ces eaux conduit à la formation des dépôts (CaSO_4 , SrSO_4 et BrSO_4).



- Changement des conditions thermodynamique :

La pression et la température diminuent le long du tuyau de production (de la chaudière jusqu'au l'atelier de production), ce qui conduit à des changements des conditions thermodynamiques. Celles-ci favorisent la formation des dépôts. Par exemple la diminution de pression et/ou augmentation de la température conduit à la réduction de la solubilité des sels le plus souvent le (CaCO_3).



- L'évaporation : elle augmente la concentration des solides dissous ; ce qui conduit à la saturation.
- La saturation est accélérée par la présence des points spécifiques (impuretés sur les parois de la chaudière) permettant d'initier la précipitation des dépôts : formation de premier germe solide dans la solution, suivant alors les étapes de la production puis la croissance de dépôts tant que les conditions thermodynamiques sont favorables.

III.1.3. Les types de dépôts minéraux

Les dépôts les plus couramment rencontrés sont :

- Le carbonate de calcium (CaCO_3) dû à l'augmentation du (PH) (fuite du (CO_2) lors de l'exploitation) qui induit la baisse de la solubilité de (CO_3^{2-}) qui complexe avec les ions (Ca^{2+}) puis précipitent.
- Les composés ferreux (FeS , FeCO_3 , Fe(OH)_3): ce type est rencontré généralement dans le cas où un acide est utilisé pour le traitement de l'eau ; la corrosion des composants ferreux de l'installation, amène souvent des oxydes de fer à se former dans les tuyaux (tubes).
- Les sulfates de (baryum / strontium / calcium) : selon la composition de la chaudière, ils peuvent se former lors de l'injection des eaux de production, riches en ions SO_4^{2-} qui s'associent avec les minéraux de l'eau de formation (Ca^{2+} , Ba^{2+} et/ou Sr^{2+}).

a) Le sulfate de strontium (SrSO₄)

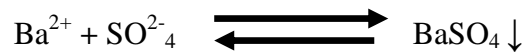
Sa précipitation peut se produire par évaporation de l'eau, l'élévation, ou mélange d'eau non compatible selon la réaction :



Il est beaucoup moins soluble que le sulfate de calcium est présente comme lui une diminution de la solubilité en fonction de la température.

b) Le sulfate de barium (BaSO₄)

C'est le dépôt le plus gênant car il est dur et compact ainsi que ses limites de solubilité sont très basses. Sa formation se déroule selon la réaction :

**c) Le sulfate de calcium (CaSO₄)**

La cause principale de la formation de (CaSO₄) est la baisse de pression des effluents au cours de la remontée en surface, qui en provoquant une évaporation partielle de l'eau, conduit à la sursaturation de sulfate de calcium donc une précipitation rapide par la suite selon la réaction :



Il commence à apparaître d'une façon nette à partir de 100°C. le sulfate de calcium peut se présenter sous plusieurs formes :

- ✓ Anhydride (CaSO₄) ;
- ✓ Hymydraté (CaSO₄. ½ H₂O) ;
- ✓ Dihydraté(CaSO₄.2H₂O).

Les trois formes sont beaucoup plus solubles que le (CaCO₃). Ces tartres ne se forment que si la solution serait sursaturée en sulfate de calcium à des températures élevées.

III.1.4. L'influences de certains paramètres sur la formation des dépôts

Il y a plusieurs variables qui influent sur la solubilité des dépôts minéraux :

III.1.4.1. L'influence de la température

Elle a une action très importante sur la solubilité et la croissance cristalline de calcium, barium et strontium de sulfates. Une augmentation de la température réduit la solubilité de (CaCO_3) , (SrSO_4) , mais au contraire, elle provoque une grande dissolution de (BaSO_4) .

III.1.4.2. L'influence de la pression

Les variations de pression provoquent des variations de concentration des gaz dissout, et dans ce cas, des déplacements d'équilibre susceptibles de modifier les conditions de précipitation. En effet les grandes variations de pression ont lieu au cours de la remontée des effluents en surface des chaudières, ce qui provoque une évaporation partielle de l'eau conduisant a une précipitation rapide de (BaSO_4) et (CaSO_4) , par contre la diminution de la pression favorise la formation des dépôts de (CaCO_3) .

III.1.4.3. L'influence de PH

En effet, quand on est en présence d'un (PH) acide, l'activité de (H^+) (qui a pour origine la dissociation des acides faibles comme le (H_2SO_4) , est très forte, elle attaque facilement le dépôt, par contre la présence d'un (PH) basique provoque la formation des oxydes qui augmente la masse du dépôt et diminue la solubilité.

III.1.4.4. L'influence de la salinité

Une augmentation de la concentration des électrolytes, accélère la vitesse de formation des dépôts. Dans le cas des solutions diluées, les activités des différents ions présence peuvent être assimilées à leurs concentrations. Pour les eaux chargées en sels, ces ions sont assez rapprochés pour exercer entre eux des interactions électrostatiques non négligeables ; l'effet est d'autant plus prononcé que le nombre et les charges des ions en présence sont importantes, il est caractérisé par la force ionique qui est la demi somme des concentrations de chacun des ions multipliées par les carrés de leurs charges. Les ions sont d'autant plus marqués que la force ionique de solution

est importante, il résulte de ceci que la solubilité d'un sel est augmentée par addition d'un autre sel pour peu que les deux cohabitent ne comportent pas d'ions communs.

III.1.5. Conséquences de la formation des dépôts dans les chaudières

Les conséquences de l'entartrage sont :

- Possibilité de la corrosion sous dépôts des chaudières (conduites, vannes et les parois)
- Diminution de section de passage donc une diminution de la production et accroissement des pertes de charge
- Diminution d'échange thermique ce qui implique une augmentation de la température.

III.2. Les analyse d'eau

Les dépôts qui se forment à partir de sels peu solubles (tartre) ne doivent pas être confondue avec les accumulations d'oxydes de fer, variant du rouge arrangé au noir. Ces dernières révèlent le caractère corrosif de l'eau de refroidissement utilisées dans les tours de refroidissement et l'eau des chaudières.

Le tartre supprime, au moins en partie le contact entre métal et eau, donc la corrosion en évitant la formation de tartre, on révèle souvent la corrosion.

En corrigeant l'eau de la chaudière on peut la placer à l'équilibre entre ces deux extrêmes, c'est un premier procédé de protection dit :

• Procédé d'équilibre

En fonction d'un certain nombre d'indices, par l'introduction de réactifs acides, ou alcalins, on règle le (PH, TH et TAC) de l'eau de la chaudière et non de l'eau d'appointe c'est-à-dire que l'on tient compte du taux de concentration, de façon à la placer à l'équilibre entre tartre et corrosion.

➤ L'indice de langelier :

$I_L = PH - PH_S$ avec (PH_S) c'est le (PH) de saturation ;

Si $I_L > 0$ veut dire l'eau est incrustante ;

Si $I_L < 0$ veut dire l'eau est agressive.

Le calcul de (PH) d'équilibre ou de saturation fait à partir de quatre paramètres :

- Teneur en calcium (Ca^{2+})
- La concentration totale en alcalinité (HCO_3^-)
- La salinité totale sous forme de l'influence de la force ionique sur les coefficients apparents de dissociation
- La température influente.

Il existe un autre indice empirique :

$$I_R = 2\text{PH}_S - \text{PH}$$

Si $I_R < 6$ = eau entartrant

Si $I_R > 6$ = eau proche à l'équilibre

Et si $I_R > 7$ = eau corrosive.

• Procédés inhibiteurs d'entartrage

Ils constituent une amélioration du procédé précédent en ce sens que l'on introduit des produits chimiques pour retarder la précipitation du carbonate de calcium. Donc pour protéger les points chauds de circuit, on détermine alors le (PH, TH et TAC) de l'eau de telle sorte qu'elle soit à l'équilibre, voire même entartrant pour les températures froides, le produit retardateur ayant pour effet d'éviter toute formation de tartre.

Les produits utilisés la plus part du temps en combinaison sont d'une part :

Les polyphosphates (les phosphates) qui agissent à l'échelle moléculaire d'une part les dispersants qui a l'échelle microscopique.

• Procédés inhibiteurs de corrosion

On examinera, sous cette rubrique, les principaux produits chimiques susceptibles d'être ajouté à une eau pour supprimer son effet corrosif vis-à-vis des métaux, on les appelle aussi passivants.

Les inhibiteurs de corrosion n'agissent pas sur les composantes chimiques de l'eau mais forment en général, sur les métaux une mince pellicule protectrice qui en supprime le contacte métal-eau évite la corrosion qui résulterait de ce contacte.

III.3. La protection contre la corrosion dans les circuits d'eau

III.3.1. Les différents types d'inhibiteurs :

III.3.1.1. Inhibiteurs simples :

a). Inhibiteurs à action physique :

En sont des composés qui présentent une forte affinité pour les surfaces solides sur les quelles ils sont adsorbés.

Véhiculés dans l'eau sous forme de suspension ou de solution très diluée, ils forment sur les parois un film assimilable à une peinture.

Les plus connus sont les amines filmantes, amines grasses comportent 4 à 8 atomes de carbone, dans les quelles une extrémité de la molécule est hydrophile.

En s'orientant parallèlement les unes aux autres perpendiculairement aux parois métalliques, les molécules constituent un film continu et imperméable qui supprime le contact eau-métal, donc toute cause de corrosion.

Au niveau de l'entreprise CEVITAL et ENIEM la dose d'emploi se situe entre 2 et 20 g/m³, la mise en œuvre et les contrôles analytiques sont délicats.

Pour la protection des réseaux de retour de condensats, ces amines sont surtout indiquées lorsque la quantité de (CO₂) libéré est importante c'est-à-dire lorsque la consommation d'amines neutralisante devrait être elle aussi importante.

La constitution du réseau ne permet pas dans la plupart des cas, que se forme un film réellement continu ; on doit alors éviter ce procédé car tous les courants de corrosion se concentreraient sur les surfaces non protégées provoquant ainsi une corrosion du type perforant.

b). Inhibiteurs à action chimique :

Les inhibiteurs à action chimique utilisent les piles qui se forment dans le métal pour construire la couche protectrice et inhiber aussitôt les piles. La protection est apportée de façon sélective là où elle est effectivement nécessaire.

Certains inhibiteurs sont actifs sur les anodes de corrosion (chromates) d'autres sur les cathodes (sels de zinc), d'autre sur les anodes et /ou les cathodes, suivant les conditions d'emploi (phosphate).

Leur action consiste à modifier soit le potentiel, soit les courbes de polarisation des électrodes:

- **Les polyphosphates :**

L'anion phosphorique possède en effet la propriété de fournir des produits de condensation linéaires ou cycliques ; du fait de leur instabilité croissante avec la température maximale des parois restent modérées.

Ils sont en général, utilisés dans des eaux aérées dont le (PH) est de l'ordre 6.5 à des doses de 5 à 50 g/m³, ces doses croissantes avec la dureté de l'eau, leur action anti corrosion est très aléatoire.

- **Les silicates :**

Présente l'avantage, pour les eaux potables, de protéger l'acier ordinaire contre la corrosion par les eaux douces et chaudes, à des doses compatibles avec la législation française (dose maximale de 10g/m³ en si (O₂)). Ils présentent sous forme liquide ou sous forme vitreuse.

- **Les chromates :**

Sont les inhibiteurs anodique très stables à la chaleur, qui bien sure ne peuvent pas être utilisés pour les eaux potables.

Les Doses d'emploi est Plusieurs grammes par litre lorsqu'ils sont utilisées seuls, dans ce cas leur usage est réservé aux circuits complètement fermés ou les quantités d'eau d'appoint sont très faibles.

- **Les nitrites :**

Réalise une bonne protection de l'acier, mais les métaux cuivreux et l'aluminium sont moins protégés. Les doses d'emploi est également de l'ordre du gramme par litre d'eau.

III.3.1.2. Inhibiteurs composites

L'action des inhibiteurs de corrosion doit souvent être stabilisées renforcées ou élargie par l'emploi d'autres produits chimiques du type sels tampons, catalyseurs ou dispersants.

C'est sous cette forme composite que les inhibiteurs de corrosion sont présentés habituellement dans le commerce.

De plus, l'emploi conjugué de deux inhibiteurs apporte une protection contre la corrosion très supérieure à la somme de leurs actions individuelles ; une synergie se développe. Ceci permet entre autres de réduire très fortement les doses de produits à mettre en œuvre.

Ce type d'inhibiteurs est particulièrement avantageux pour le conditionnement de l'eau des circuits de refroidissement comportent un réfrigérant atmosphérique ou la consommation d'eau, donc de produit est importante.

Pour les circuits du type <<fermé >> ou l'appoint d'eau est très faible, on a souvent avantage à mettre en œuvre un inhibiteur à forte dose. Ce qui permet de simplifier les contrôles.

III.3.2. La décomposition des inhibiteurs sur les différents circuits :

III.3.2.1. Inhibiteurs pour circuits fermés :

a). Inhibiteurs à base de chromates tamponnés :

Ce type assure une remarquable protection de tous les métaux usuels jusqu'à des températures supérieures à 150°C, la dose d'emploi se situe entre 2 et 5 g/l, avec augmentation en fonction de la teneur de l'eau en chlorures.

Utiliser des eaux déminéralisées, adoucie, on a à la rigueur à faible dureté. Les chromates sont incompatibles avec les antigels courants.

b). Inhibiteurs à base de nitrites tamponnés

Ce type assure une bonne protection de l'acier et de la fonte. Ils comportent habituellement des éléments protecteurs du cuivre et de l'aluminium.

Ils sont compatibles avec les antigels. La dose d'emploi 2 à 20g/l dans l'eau adoucie ou déminéralisée à la rigueur avec une faible dureté.

III.3.2.2. Inhibiteurs pour circuits semi-fermés

a). les chromates-phosphates

L'aspect c'est une poudre jaune, la dose d'emploi : 30 à 80g/m³.

Exprimé en (CrO₄) ;

PH de l'eau est de l'ordre de **6.5**.

Ils assurent une bonne protection contre la corrosion mais réunissent les inconvénients des chromates et des phosphates qui sont précisés ci- après.

b). Les Phosphates-Zinc (type Z106) :

Ont également une bonne efficacité, en particulier avec les eaux douces et chargées en chlorures. L'aspect est sous forme d'une poudre blanche dont la dose d'emploi est de 12 à 60 g/m³ ; pour un PH de l'eau est 6.5 à 7.

❖ Les avantages:

- ✓ Les rejets ne posent généralement pas de problèmes de toxicité.

❖ Les inconvénients :

- ✓ Comme tous les poly phosphates, ils s'hydrolysent plus vite que la température s'élève ;
- ✓ Favorise les développements d'algues et de bactéries dans les circuits de phosphore.

c). Les chromates-Zinc :

Assurent une excellente protection de l'acier et de tous les métaux usuels. Elle se présente sous forme d'une poudre jaune :

La dose d'emploi est de 25 à 40g/m³ (CrO₄) ; pour un (PH) de l'eau de 6.4 à 6.8.

❖ Les avantages :

- ✓ S'oppose aux développements des algues et des bactéries.

d). Les organites-Zinc :

Comportent du phosphore dans leur molécule.

Nature : liquide- acide, La dose d'emploi est de 30 à 100 g/m³ ; pour un (PH) de l'eau 6.5 à 8.5.

❖ Les avantages :

- ✓ Bonne stabilité à la chaleur ;
- ✓ Pas de problème de toxicité.

❖ Les inconvénients :

- ✓ Efficacité anti corrosion un peu moindre et coût d'exploitation un peu plus élevé.

III.3.2.3. Inhibiteurs pour réseau de distribution :

Même pour protéger des réseaux de distribution d'eau industrielle la liste des inhibiteurs utilisables est fortement réduite par deux exigences :

- Ne porte aucun élément toxique ;
- Être efficace à dose suffisamment faible pour ne pas conduire à un coût d'exploitation prohibitif.

Conclusion

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion dans les circuits d'eaux reste une nécessité en raison de la variété et de la qualité des ressources disponibles pour des usages industriels toujours plus variés.

Les inhibiteurs de corrosion et d'entartrage constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages relativement récents. L'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude.

Dans l'industrie les problèmes posés par la corrosion et l'entartrage deviennent de plus en plus préoccupants. Ces problèmes englobant le coût élevé des pannes et les perturbations dans la production ainsi que les risques des vies humaines.

Le suivi de l'évolution et de la détection de la corrosion est indispensable. Ce suivi ne peut être fait que par une combinaison de technique expérimentale de type qualitative et quantitative selon les besoins de l'utilisateur.