

Les procédés physiques antitartre : mythe ou réalité ?

Robert Rosset

Les dépôts de carbonate de calcium (tartre) qui s'observent dans les innombrables installations industrielles et domestiques où l'on véhicule des eaux naturelles ou de distribution (et plus encore lorsque ces eaux sont le siège de phénomènes thermiques) ont de graves conséquences techniques et économiques :

- obstruction totale ou partielle des canalisations avec affaiblissement des débits et risques de ruptures,
- diminution des échanges thermiques,
- grippage des dispositifs d'arrêt (vannes, robinets),
- colmatage des filtres, etc.

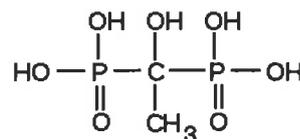
Si chacun d'entre nous a pu constater les effets néfastes du tartre, il est des situations où les surcoûts dus à l'entartrage sont spectaculaires : ainsi dans une centrale de production d'électricité, équipée classiquement d'aéroréfrigérants à tirage naturel, l'entartrage se manifeste dans les circuits de circulation évacuant la chaleur de la source froide du cycle thermodynamique à l'atmosphère. Avec un débit d'eau de $50\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ la maîtrise de l'entartrage exige l'injection d'acide sulfurique à 98 % (que l'on appelle classiquement "vaccination acide") à raison de 10 à 20 tonnes par jour ce qui entraîne une dépense de 7 millions de francs par an. On observe néanmoins un dépôt estimé à quelques 500 tonnes de tartre dans les plaques des aéroréfrigérants (d'une surface totale de $2,4\text{ km}^2$).

Il s'agit évidemment là d'un cas extrême mais des situations difficiles nombreuses sont liées à la précipitation du carbonate de calcium. Selon une étude effectuée en Grande-Bretagne, ce pays dépenserait chaque année 600 millions de livres (environ 6 milliards de francs) pour nettoyer ou réparer les canalisations et les chaudières ou chauffe-eau endommagés par le tartre qui s'y dépose. Ceci explique que divers inventeurs aient essayé depuis plus d'un siècle de trouver des procédés permettant d'empêcher cette précipitation ou, plus exactement, d'éviter que le tartre formé ne s'incruste sur les parois où il précipite.

Les premières tentatives remontent à la fin du XIX^e siècle et, aujourd'hui, on peut dire que quatre principes physiques sont utilisés dans les appareils antitartres :

- la microélectrolyse de l'eau,
- la génération d'ondes électromagnétiques de haute fréquence (quelques kHz) envoyées dans des antennes bobinées sur les canalisations,
- le passage de l'eau à travers des aimants permanents,
- l'envoi d'ondes ultrasonores dans une cuve traversée par l'eau à traiter.

Il existe également des produits chimiques qui sont des inhibiteurs de l'incrustation du tartre (par exemple les phosphates, l'acide aminotri-(méthylène)phosphonique $\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_3$ ou l'acide hydroxy-1 éthylidène diphosphonique-1,1 :



Ces inhibiteurs agissent à des teneurs très faibles (quelques ppm) par une modification morphologique des germes de carbonate de calcium qui conduit à des cristaux non adhérents, ceci par l'adsorption sur les germes (il s'agit donc d'une action très différente de la complexation du calcium pour l'empêcher de précipiter). L'emploi de ces inhibiteurs n'est évidemment pas possible dans le cas de la distribution des eaux destinées à la consommation. Il est réservé aux installations en circuit fermé (eaux de chauffage par exemple) et aux installations industrielles lorsque les quantités mises en œuvre (et rejetées) sont compatibles avec le respect de l'environnement. Nous ne traiterons pas ces aspects de la lutte antitartre.

PRÉCIPITATION DU CARBONATE DE CALCIUM

Le carbonate de calcium est peu soluble :



La solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH est représentée figure 1. Il commence à précipiter dès pH 8 à partir de l'anion hydrogencarbonate :



Les phénomènes sont compliqués par le fait que la sursaturation en CaCO_3 est fréquente et par l'existence de plusieurs formes cristallographiques du carbonate de calcium :

- la calcite (rhomboédrique) qui est la plus insoluble ($\text{ps} = 8,35$) et qui est, par conséquent, la forme la plus stable. C'est la forme qui précipite à froid,

- l'aragonite (orthorhombique) qui est plus soluble que la calcite ($p_s = 8,22$). C'est la forme qui précipite généralement à chaud. ($T > 60\text{ °C}$). A haute température (400 °C) l'aragonite se transforme en calcite quantitativement,

- la vaterite (hexagonale), qui est une variété minoritaire, se transforme également en calcite à haute température (400 °C).

La diffraction des rayons X, la spectrométrie infrarouge (1) permettent de distinguer, dans un dépôt de tartre, les formes calcite et aragonite.

Le *tableau I* rassemble les solubilités du carbonate de calcium à deux températures. La solubilité augmente avec la température ce qui est normal. Ceci peut sembler en contradiction avec le fait que l'entartrage est plus important à chaud qu'à froid. En réalité, ce phénomène est en relation avec la diminution de la solubilité du dioxyde de carbone lorsque la température augmente (le pH augmente et, selon la *figure 1*, la solubilité de CaCO_3 diminue) et avec la dépendance des constantes thermodynamiques avec la température.

TABLEAU I. - Solubilité des différentes variétés de carbonate de calcium dans l'eau.

Forme cristalline	Solubilité (mg.L ⁻¹)	
	à 25 °C	à 50 °C
Calcite	14,33	15,04
Aragonite	15,28	16,17
Carbonate de calcium précipité	14,45	15,15

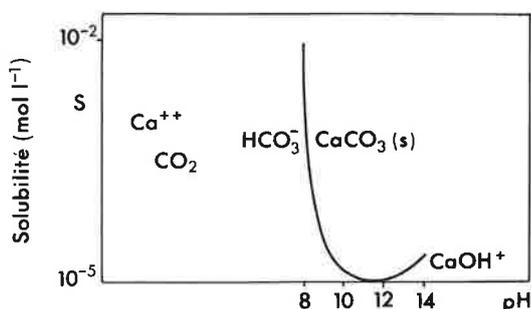


FIGURE 1. - Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction du pH.

On voit parfois écrit que la calcite donne des dépôts très adhérents et que ce sont les eaux qui déposent de la calcite qui sont incrustantes. En revanche, l'aragonite donnerait des dépôts peu adhérents. En fait, il n'en est rien. La plupart des dépôts de tartre contiennent les deux formes, la calcite étant majoritaire (ce qui est normal puisqu'elle est la variété la plus stable) mais le dépôt de l'une ou l'autre forme dépend surtout de la température : l'aragonite apparaît au-delà de 40 °C et elle est la forme principale vers 80 °C. Le tartre déposé dans un échangeur de chaleur dont la température est de l'ordre de 70 à 80 °C sera donc constitué principalement d'aragonite. Le cation magnésium Mg^{2+} favorise également la formation d'aragonite à basse température en inhibant la formation de la calcite.

Une analyse complète de l'eau permet de situer celle-ci par rapport à la courbe d'équilibre selon la méthode de Legrand, Poirier et Leroy [2]. Pour une eau en équilibre avec du carbonate de calcium solide, le produit de solubilité est vérifié. Par opposition on distingue les eaux non en équilibre pour lesquelles :

a) $|\text{Ca}^{2+}| |\text{CO}_3^{2-}| < k'_s$: elles peuvent dissoudre CaCO_3 et sont dites "agressives"*

b) $|\text{Ca}^{2+}| |\text{CO}_3^{2-}| = \delta k'_s$ avec $\delta > 1$: elles sont sursaturées et on les appelle "calcifiantes". δ est le coefficient de sursaturation.

La *figure 2a* représente la courbe (C) d'équilibre calcocarbonique: une eau dont le point figuratif est en M_1 est agressive tandis qu'une eau située en M_2 est calcifiante.

Les constantes thermodynamiques qui caractérisent les équilibres auxquels participent l'eau, le carbonate de calcium et ses ions varient avec la température et, globalement, la solubilité du carbonate de calcium, lorsqu'on prend en compte tous ces équilibres, diminue lorsque la température augmente. Ainsi, une eau peut être agressive à froid et devenir calcifiante à chaud comme le montre la *figure 2b*. Les eaux froides distribuées ou extraites des nappes souterraines sont le plus souvent très légèrement calcifiantes, quelquefois agressives. La vitesse de précipitation du carbonate de calcium dans une eau froide est suffisamment lente pour que les risques d'entartrage soient très faibles. Mais, à chaud, ces eaux peuvent devenir fortement calcifiantes, la vitesse de précipitation augmente par ailleurs et la formation d'un dépôt de carbonate de calcium est alors suffisamment rapide pour que les risques d'entartrage soient importants.

On considère que pour $\delta > 40$ il y a précipitation effective de carbonate de calcium. La *figure 2c* représente la courbe de précipitation spontanée C' du carbonate de calcium. Toute eau dont le point représentatif se situe à droite de C' est instable : il y apparaît spontanément des particules de CaCO_3 . Lorsque le dépôt de CaCO_3 adhère fortement aux parois, les eaux sont dites "incrustantes". Toutefois, "entartrante" et "incrustante" sont souvent considérés comme des synonymes.

Evidemment, seule une fraction du carbonate de calcium présent dans une eau peut se déposer. Selon [15] une eau contenant 145 ppm de carbonate de calcium (14,5 °F ce qui est une eau d'une faible dureté) et ayant un débit de 5 000 L.jour⁻¹ peut déposer par an :

- 4,8 kg de tartre à 60 °C (soit 1,81 % de son tartre potentiel),
- 29,9 kg de tartre à 80 °C (soit 11,3 % de son tartre potentiel).

TARTRE ET CARBONATE DE CALCIUM

Le carbonate de calcium est le constituant majeur du tartre mais il peut être accompagné de divers composés peu solubles selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subis, la nature des canalisations et leur état de corrosion ; on citera principalement CaSO_4 , FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SiO_2 , MgCO_3 et des sels de divers métaux.

Les résultats de l'analyse élémentaire de deux tartres sont donnés *tableau II*. On vérifie que l'élément très largement majoritaire est bien le calcium. Dans l'hypothèse d'un tartre constitué de carbonate de calcium pur la teneur en calcium serait de 40,06 % ce qui est proche des valeurs expérimentales.

* Il faut comprendre agressives vis-à-vis de CaCO_3 au sens strict et non pas au sens de la corrosion c'est-à-dire agressives vis-à-vis de métaux. Une confusion fréquente existe car on considère souvent que les dépôts de carbonate de calcium protègent les parties métalliques qu'ils recouvrent, de la corrosion. Une eau "agressive" vis-à-vis de CaCO_3 , en faisant disparaître celui-ci par solubilisation, peut aussi provoquer ultérieurement la corrosion des métaux considérés si les conditions sont réunies pour cela.

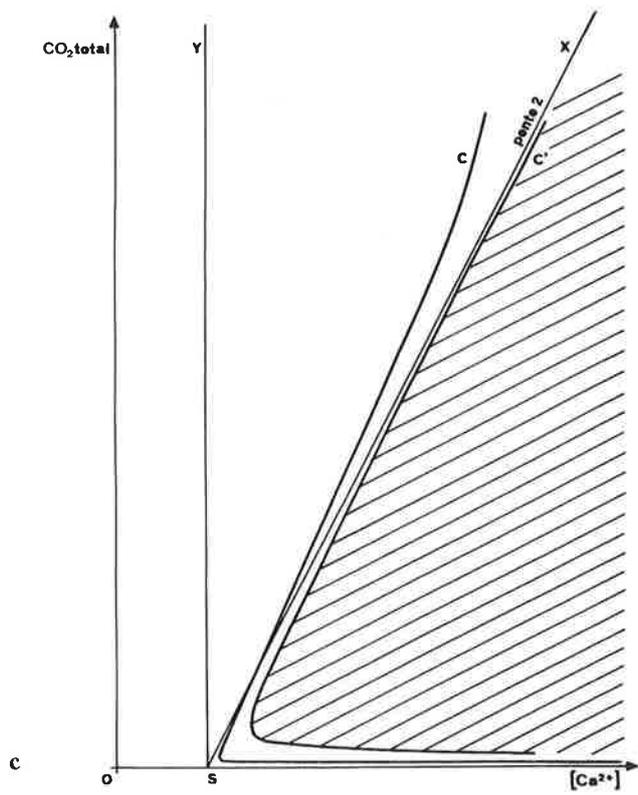
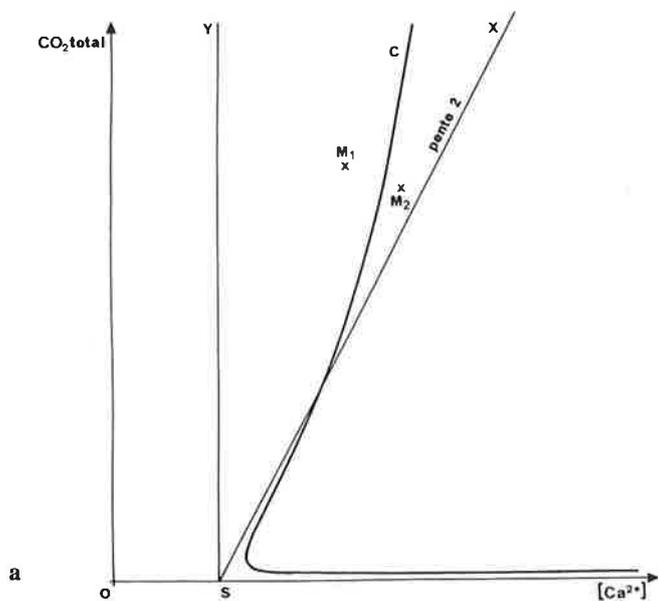


FIGURE 2. - Représentation graphique selon Legrand, Poirier et Leroy.

a) Courbe d'équilibre calcocarbonique (C) : Une eau représentée par le point M_1 est située dans le domaine des eaux agressives (vis-à-vis du carbonate de calcium, mise en présence de celui-ci elle le dissoudra) tandis qu'une eau représentée par le point M_2 est située dans le domaine des eaux calcifiantes.

b) Influence de la température sur la courbe d'équilibre calcocarbonique. Deux courbes pour 10 et 60 °C ont été représentées. L'eau M , agressive à 10 °C, portée à 60 °C, devient calcifiante.

c) Positions relatives de la courbe d'équilibre calcocarbonique (C) et de la courbe de précipitation spontanée (C') correspondant à $\delta = 40$. A gauche de C les eaux sont agressives, entre C et C' elles sont entartrantes et, à droite de C', il y a précipitation spontanée de particules de carbonate de calcium. (D'après [8]).

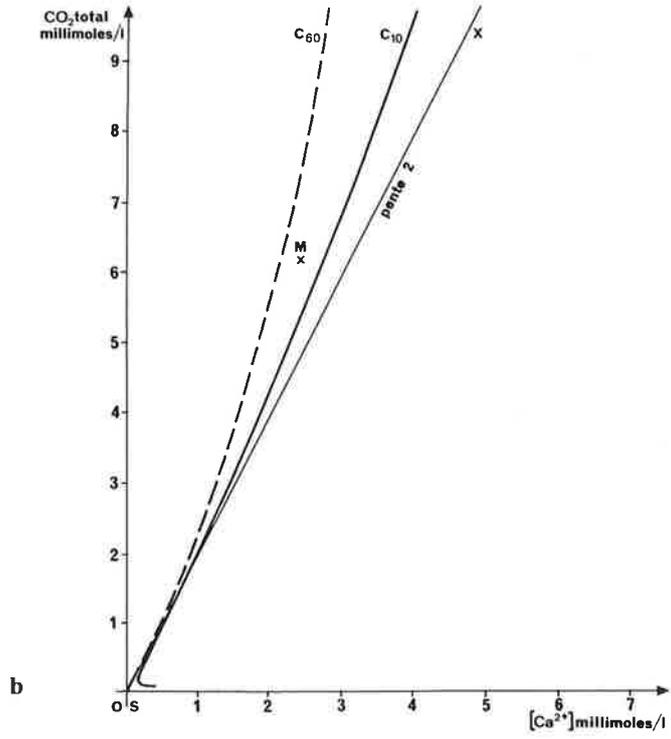


TABLEAU II. - Analyse élémentaire de deux échantillons de tartre par spectrométrie d'émission dans un plasma. Origine des échantillons : Tartre n° 1 : prélevé dans une canalisation d'alimentation des fontaines de la Place de la Concorde à Paris. Tartre n° 2 : récupéré dans une conduite de distribution d'eau urbaine dans la banlieue Ouest de Paris.

Élément	Tartre n° 1 (%)	Tartre n° 2 (%)
Calcium	41,41	38,08
Magnésium	0,05	0,7
Aluminium	0,017	0,6
Zinc	0,02	0,5
Fer	0,01	0,09
Sodium	0,02	0,012
Cuivre	0,012	0,007
Plomb	0,004	0,0048
Baryum	0,01	0,004
Cobalt	-	0,0018

INFLUENCE DE LA NATURE DU MATÉRIAU [3]

La nature du matériau constituant le récipient où a lieu la précipitation du carbonate de calcium a une influence ; on a, dans le sens d'une formation plus difficile du tartre :

acier inoxydable poli < Plexiglas rayé < verre < Plexiglas < polychlorure de vinyle (PVC)

Cet ordre est le même que celui de l'augmentation de l'angle de contact, θ , d'une goutte d'eau sur le matériau considéré : acier inoxydable (θ très faible) < Plexiglas rayé < verre ($\theta = 27^\circ$) < Plexiglas ($\theta = 66^\circ$) < PVC ($\theta = 78^\circ$).

PROCÉDÉS ANTITARTRE ET BREVETS

La littérature scientifique primaire est extrêmement pauvre en études sur les procédés antitartre. Une recherche informatisée à partir des bases de données STN International (Chemical Abstracts) et Derwent de 1966 à 1988 révèle que 131 brevets de dispositifs de traitement anti-incrustation des eaux ont été déposés avec une forte augmentation depuis 1984. Leur répartition par procédé est donnée dans le *tableau III* tandis que le *tableau IV* donne la répartition par pays.

TABLEAU III. - Répartition des brevets sur les dispositifs anti-incrustation des eaux en fonction du type de traitement.

Procédé	Nombre de brevets	Pourcentage (%)
Magnétique	63	48,1
Microélectrolyse de l'eau	26	19,8
Électro-magnétique	14	10,7
Divers (essentiellement emploi d'inhibiteurs)	28	21,4

La *figure 3* montre l'évolution des prises de brevet depuis 1970.

Parallèlement à ces prises de brevets on assiste, depuis quelques années, à la prolifération d'appareils commerciaux dont les notices commerciales reprennent généralement les mêmes arguments :

- les procédés sont extrêmement peu coûteux en énergie (lorsqu'il s'agit du passage de l'eau à travers des aimants permanents, la dépense est nulle),
- la maintenance des appareils est peu contraignante,
- les procédés sont présentés comme étant indépendants de la nature des eaux à traiter,
- la composition chimique des eaux n'est pas modifiée (et, bien entendu, sa potabilité n'est pas affectée),
- les procédés sont, non seulement, préventifs mais curatifs : lorsque les canalisations ou les dispositifs sont préalablement entartrés il est affirmé que, peu à peu, après la mise en œuvre du procédé, on constatera la désagrégation du tartre et son élimination par entraînement dans le flux de l'eau traitée.

Nous discuterons plus loin de ces caractéristiques.

TABLEAU IV. - Répartition des brevets sur les dispositifs anti-incrustation des eaux en fonction du pays.

Pays	Nombre de brevets	Pourcentage (%)
Japon	36	27,5
États-Unis	25	19,2
URSS	19	14,5
RFA	14	10,7
France	10	7,6
Suisse	6	4,5
Grande-Bretagne	5	3,8
Canada	4	3,0
Divers *	12	9,2

* RDA, Hongrie, Autriche, Tchécoslovaquie, Afrique du Sud, Italie, Pays-Bas, Brevet européen.

En revanche, un pays comme l'Italie avait adopté en 1989 (circulaire du ministère de la Santé du 30 octobre, n° 26) une attitude

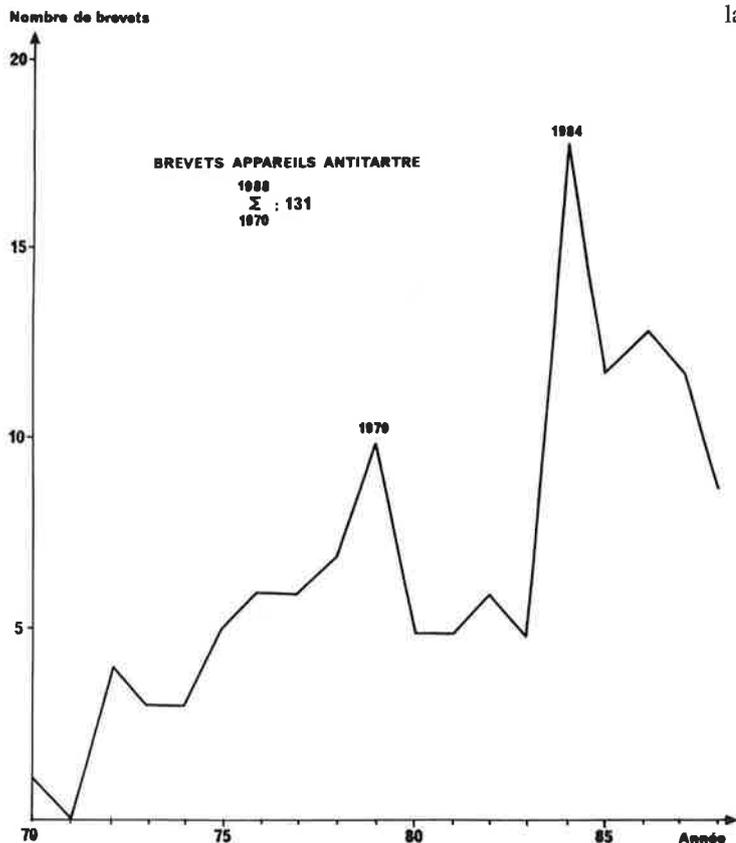


FIGURE 3. - Variation du nombre des brevets sur les procédés antitartre de 1970 à 1988. Le nombre total de brevets pris pendant cette période est de 131.

beaucoup plus contraignante puisqu'elle interdisait "l'installation des appareils antitartre fondés sur des systèmes physiques électriques, électrolytiques, magnétiques, en raison de l'incertitude scientifique sur leur efficacité et de l'absence de données sur le plan sanitaire", ceci uniquement pour les circuits de distribution de l'eau potable (les installations techniques, par exemple les circuits de chauffage, n'étaient pas concernées). Cette circulaire a ensuite été abrogée.

La situation est donc assez confuse et ne pourra évoluer que pour autant que l'on disposera de méthodes permettant d'évaluer l'efficacité d'un traitement antitartre. De telles méthodes ont été étudiées récemment et sont décrites dans ce qui suit.

Création d'un groupe de travail sur l'évaluation des appareils antitartre à l'AGHTM

L'AGHTM (Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux) a créé en juillet 1990 un groupe de travail qui regroupe des chercheurs, des fabricants d'appareils antitartre fondés sur des procédés physiques et des industriels et organismes intéressés par la protection de leurs installations.

Ce groupe débat des problèmes que pose l'évaluation des procédés et contribue à susciter les recherches scientifiques et techniques appropriées.

Renseignements : AGHTM, 9, rue de Phalsbourg, 75017 Paris, Tél. : (1)42 27 38 91, ou R. Rosset (Président du Groupe de Travail), Laboratoire de Chimie analytique, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, Tél. : (1)45 35 28 66, Télécopie : (1) 40 79 44 25.

LA CARACTÉRISATION DU POUVOIR INCRUSTANT D'UNE EAU

Les considérations thermodynamiques sont incapables de prévoir si une eau va être entartrante : il faut prendre en compte les aspects cinétiques et la texture des dépôts formés. Plusieurs méthodes ont été imaginées :

1. une méthode électrochimique par chronoampérométrie à potentiel imposé,
2. la caractérisation des dépôts de carbonate de calcium par le tracé des diagrammes d'impédance,
3. l'examen du carbonate de calcium précipité par concentration des solutions soit par microscopie à balayage soit au moyen d'un analyseur d'images,
4. la mesure du coefficient d'échange thermique du carbonate de calcium précipité sur une sonde adéquate.

I - Chronoampérométrie à potentiel imposé

Cette méthode, qui porte également le nom "d'essai d'entartrage accéléré", a été imaginée en 1985 par Ledion, Leroy et Labbé [4] ; elle a fait l'objet d'une étude récente des paramètres électrochimiques qui interviennent [5]. Son principe est le suivant : on impose à une électrode métallique un potentiel suffisamment réducteur pour que des ions OH^- soient produits au voisinage de l'électrode par réduction de l'oxygène dissous (ou de l'eau, voir plus loin pour une discussion de l'importance relative de ces deux réactions).

Du carbonate de calcium précipite à la surface de l'électrode, ce dépôt étant plus ou moins adhérent (incrustant) et compact selon la nature de l'eau étudiée. Ce dépôt est isolant et crée une surtension pour la réaction électrochimique de réduction génératrice des ions OH^- . Ainsi, la figure 4 représente la courbe intensité-potentiel transitoire sur une électrode fixe en acier inoxydable : on balaie d'abord vers les potentiels négatifs puis vers les potentiels positifs et on mesure l'intensité (cathodique) du courant. Lorsque l'eau contient du calcium (II) à une concentration suffisante, ce qui est le cas de la plupart des eaux naturelles (voir plus loin le cas de certaines eaux minérales très "douces"), la courbe $i = f(E)$ présente un minimum au balayage aller : à ce potentiel et au-delà il se forme un dépôt de carbonate de calcium qui est stable au balayage retour ; le courant diminue en valeur absolue (fig. 4).

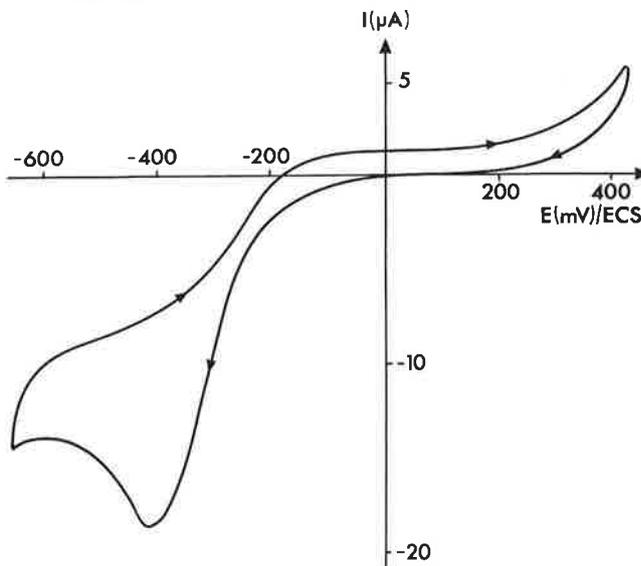


FIGURE 4. - Courbes intensité-potentiel à une électrode fixe, en acier inoxydable. Eau de Paris non désoxygénée. Aire de l'électrode : 0,283 cm². Température : 27 °C.

Remarque : Ledion et al. [4] ont appelé le potentiel correspondant à l'extremum de la courbe $i = f(E)$, (fig. 4), "potentiel optimal d'entartrage". Mais sa position dépend de la nature de l'eau étudiée et aussi de la vitesse de balayage du potentiel. L'entartrage accéléré de l'électrode a lieu, en fait, dès que des ions OH^- en quantité suffisante sont générés au voisinage de l'électrode et se poursuit évidemment au-delà de ce potentiel. Il serait intéressant d'étudier l'influence du potentiel choisi pour effectuer l'entartrage accéléré de l'électrode sur la forme de la courbe chronoampérométrique, ce qui n'a pas encore été fait, à notre connaissance. Mais, l'existence de l'extremum est un repère commode pour définir le potentiel imposé de l'essai chronoampérométrique et il est souvent choisi par les auteurs qui pratiquent cette méthode de caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau.

Un essai d'entartrage accéléré est alors effectué comme suit, en utilisant un montage analogue à celui représenté figure 5.

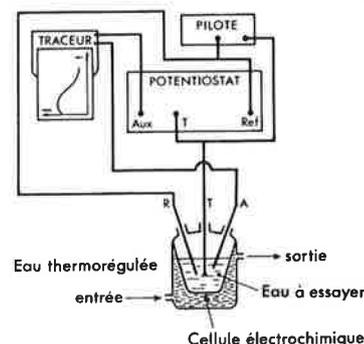


FIGURE 5. - Essai d'entartrage accéléré au moyen d'un dispositif potentiostatique.

Réf. : électrode de référence. Aux : électrode auxiliaire (platine). T : électrode de travail (électrode tournante ou fixe).

Le métal préalablement poli au palier abrasif 600 constitue une électrode fixe ou bien est monté dans une électrode à disque tournant type EDI (Solea-Tacussel) et il est plongé dans l'eau à étudier contenue dans une cellule. Le métal est porté au potentiel optimal d'entartrage au moyen d'un montage potentiostatique à trois électrodes. On mesure l'intensité du courant en fonction du temps. Celle-ci est représentée figure 6 et on parle de chronoampérométrie au potentiel d'entartrage.

La décroissance du courant est due au recouvrement progressif de l'électrode par les cristaux de carbonate de calcium. Au-delà le courant est faible et décroît très lentement (il y a colmatage du dépôt).

On caractérise un système eau-métal en traçant la tangente d'inflexion et en mesurant le temps t_E correspondant à son intersection avec l'axe des abscisses (figure 6). L'indice d'entartrage est défini par :

$$i = 1\,000 / t_E \text{ (min)}$$

Il a permis à Ledion [4] de classer les eaux comme suit :

- Eau extrêmement entartrante : $100 < i < 1\,000$
- Eau très entartrante : $15 < i < 100$
- Eau moyennement entartrante : $5 < i < 15$
- Eau peu entartrante : $0,5 < i < 5$

On peut également caractériser l'effet d'un procédé anti-incrustation par la détermination d'un indice d'efficacité défini par :

$$i_{EFF} = 200 [t_{E \text{ eau traitée}} - t_{E \text{ non eau traitée}}] / [t_{E \text{ eau traitée}} + t_{E \text{ non eau traitée}}]$$

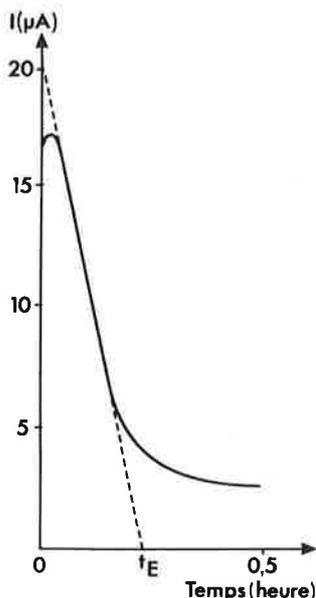


FIGURE 6. - Courbe chronoampérométrique à une électrode tournante de platine. Potentiel imposé : -600 mV/ECS . Aire de l'électrode : $0,031 \text{ cm}^2$. Vitesse de rotation : 500 tr.min^{-1} . Eau de Paris. Température : $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Remarque : Dans la mesure où, pour une même eau, le temps d'entartrage dépend du montage expérimental et, en particulier, de la texture de l'électrode et de son prétraitement éventuel et de la température, les "indices d'entartrage" n'ont pas une signification numérique absolue. En revanche leurs valeurs relatives, pour différentes eaux, étudiées avec le même dispositif expérimental permettent de classer ces eaux du point de vue de leur caractère incrustant. L'indice d'efficacité est beaucoup plus intéressant car sa valeur est indépendante du montage expérimental utilisé, à la condition, évidemment, qu'il soit strictement le même pour l'eau traitée par un procédé antitartré et pour l'eau non traitée.

On étudie dans ce qui suit divers aspects de l'entartrage accéléré par chronoampérométrie à potentiel imposé.

I-1. - Nature de la réaction électrochimique

La figure 7 représente la courbe intensité-potential à une électrode fixe en acier inoxydable (conditions identiques à celles de la figure 4) pour une eau de Paris soigneusement désoxygénée par barbotage d'azote.

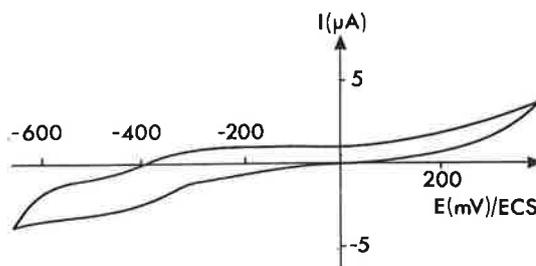


FIGURE 7. - Courbe intensité-potential à une électrode fixe en acier inoxydable. Aire de l'électrode : $0,283 \text{ cm}^2$. Eau de Paris désoxygénée. Température : $27 \text{ }^\circ\text{C}$.

On constate que les intensités sont très faibles ce qui montre que la réaction de réduction de l'oxygène en ions OH^- est la réaction électrochimique prépondérante dans un essai d'entartrage accéléré.

Ceci peut être vérifié en étudiant l'influence de la vitesse de rotation de l'électrode (dans le cas d'une électrode tournante de platine) sur l'intensité limite de diffusion correspondant à la réduction de l'oxygène dissous. Si, à une électrode à disque tournant, la réaction électrochimique est régie par la diffusion, le critère de Levich doit être vérifié (6). L'intensité du courant-limite de diffusion i_{lim} est alors donnée par l'expression :

$$i_{lim.} = Cte \ n F A D^{2/3} \ w^{1/2} \ \nu^{-1/6} \ C_o$$

n = nombre d'électrons échangés ; F : Faraday ; A : aire de l'électrode. D : coefficient de diffusion de l'espèce électrolysée ; w : vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant ; ν : viscosité cinématique de la solution ; C_o : concentration de l'espèce électrolysée au sein de la solution.

Selon cette relation i_{lim} est, toutes choses égales, par ailleurs, proportionnel à $w^{1/2}$. La figure 8 représente la variation de l'intensité limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. On constate que la relation linéaire entre i_{lim} et $w^{1/2}$ est vérifiée ce qui confirme que la réduction de l'oxygène a lieu selon un processus diffusionnel.

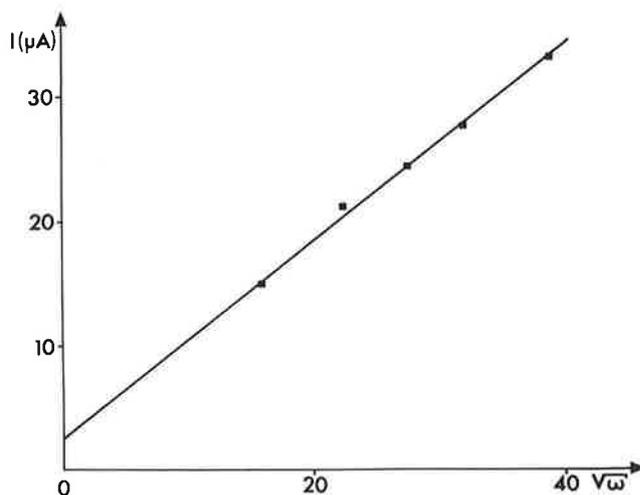


FIGURE 8. - Vérification du critère de Levich dans le cas de la réaction électrochimique utilisée pour le test d'entartrage accéléré. Variation de l'intensité limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode.

Il en résulte que la concentration de l'oxygène dans l'eau étudiée a une influence sur la forme de la courbe chronoampérométrique.

La figure 9 montre les courbes chronoampérométriques obtenues avec de l'eau de Paris telle qu'elle (courbe 2) ou dont on a modifié les conditions d'oxygénation, préalablement au tracé de la courbe $i = f(t)$, comme suit :

- courbe 1 : eau désoxygénée par barbotage d'azote : il n'est plus possible d'obtenir l'entartrage de l'électrode ce qui confirme que la réduction de l'oxygène dissous joue le rôle essentiel au potentiel imposé (et non pas la réduction de l'eau elle-même),
- courbe 3 : eau oxygénée en maintenant, au-dessus de la solution, une pression d'oxygène pur de 1 atmosphère,
- courbe 4 : eau oxygénée par barbotage d'oxygène pur dans la solution.

Les indices d'entartrage (en min^{-1}) déterminés dans les quatre cas considérés sont, respectivement : $i_1 = 0$; $i_2 = 35,7$; $i_3 = 59,9$; $i_4 = 38,5$.

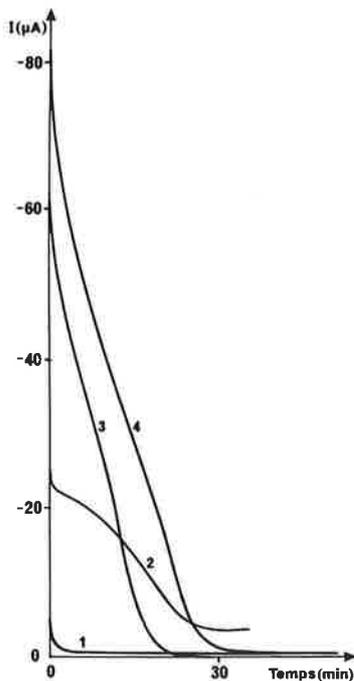
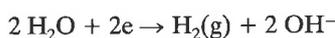


FIGURE 9. - Courbes chronoampérométriques obtenues avec de l'eau de Paris dans des conditions d'oxygénation différentes (Cf. texte). Electrode de platine (vitesse de rotation : 500 tr. min^{-1}) ; température : 40°C .

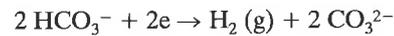
La figure 10 représente la variation de l'indice d'entartrage en fonction de la pression partielle de l'oxygène au-dessus de la solution (l'indice obtenu avec barbotage d'oxygène pur n'a pas été pris en compte car le barbotage modifie le régime diffusionnel).

Il est donc nécessaire d'opérer dans des conditions identiques quant à la teneur en oxygène des solutions lorsque l'on compare des eaux traitées ou non traitées par un dispositif anti-incrustation.

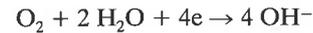
En résumé, bien que la figure 4 montre que l'on ne peut exclure totalement la réduction de l'eau selon :



ainsi, d'ailleurs, que la réduction des acides faibles éventuellement présents dans l'eau et, en particulier, de l'anion hydrogéné-carbonate selon :



la réaction électrochimique prépondérante au potentiel d'entartrage, pour une eau normalement oxygénée, est la réduction de l'oxygène dissous selon :



Toutes ces réactions libèrent des ions OH^- et on a, à la surface de l'électrode, précipitation de carbonate de calcium selon :

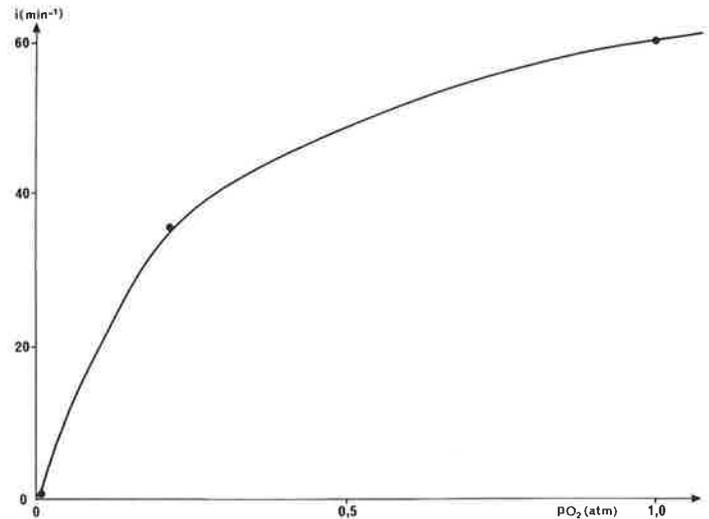
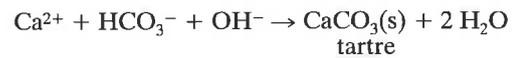


FIGURE 10. - Variation de l'indice d'entartrage en fonction de la pression partielle de l'oxygène au-dessus de la solution.

I-2. - Influence de la nature de l'électrode

L'allure des courbes $i = f(E)$ est la même pour les différentes électrodes étudiées: cuivre jaune, cuivre rouge, platine, acier inoxydable, zinc, carbone. Mais, la valeur du potentiel d'entartrage dépend de la nature de l'électrode. Le tableau Va rassemble les valeurs de ces potentiels pour les différents matériaux d'électrode considérés selon deux auteurs. L'accord entre les valeurs est satisfaisant.

TABLEAU Va. - Potentiel optimal d'entartrage pour différents matériaux d'électrode.

Nature de l'électrode	Potentiel d'entartrage selon (5) mV/ECS	Potentiel d'entartrage selon (4) mV/ECS
Platine	- 750	- 800
Acier inoxydable	- 1 050	- 1 050
Cuivre jaune	- 940	- 930 ^a
Cuivre rouge	- 970	
Zinc	- 1 450	- 1 500
Carbone	- 750	-
Cobalt	-	- 1 000
Fers et aciers	-	- 1 000

^a Nature du cuivre non précisée.

On a également mesuré l'indice d'entartrage de l'eau de Paris sur 6 métaux différents. Chaque courbe $i = f(t)$ a été tracée au potentiel d'entartrage du métal considéré, déterminé par le tracé

préalable de la courbe intensité-potentiel. Les résultats obtenus sont rassemblés tableau Vb, ils montrent que l'indice d'entartrage varie avec la nature du matériau de l'électrode. L'indice d'entartrage le plus faible est obtenu sur une électrode de carbone vitreux dont la surface parfaitement polie est probablement peu favorable à l'adhérence du dépôt de carbonate de calcium.

TABLEAU Vb. - Indice d'entartrage de l'eau de Paris sur différents matériaux d'électrode.

Nature de l'électrode	Platine	Acier inoxydable	Cuivre jaune	Cuivre rouge	Zinc	Carbone vitreux
T_E (min)	29	23	29	44,7	27,3	79
i (min ⁻¹)	34,5	43,5	34,5	22,4	36,6	12,6

I-3. - Influence de la température

Une augmentation de la température de la solution soumise à l'essai d'entartrage accéléré à plusieurs influences :

- elle diminue la solubilité de l'oxygène dissous,
- elle augmente la vitesse des réactions électrochimiques (et de la réaction chimique de précipitation du tartre),
- elle augmente les coefficients de diffusion.

La figure 11 représente la variation du potentiel d'entartrage en fonction de la température à une électrode tournante de platine.

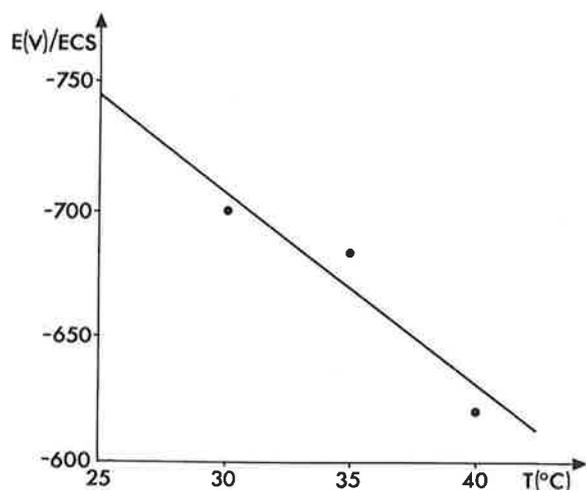


FIGURE 11. - Variation du potentiel d'entartrage en fonction de la température pour une électrode tournante de platine.

On constate que le potentiel d'entartrage est d'autant moins négatif que la température est plus élevée ce qui s'explique par l'accroissement de la vitesse des réactions électrochimiques lorsque la température augmente.

Le choix de la température conditionne également la forme de la courbe chronoampérométrique et la valeur numérique du temps d'entartrage. Initialement, la plupart des auteurs opéraient à 40 °C. Mais cette température a été, récemment, jugée trop élevée car elle risque d'induire la précipitation chimique de quantités non négligeables de carbonate de calcium et, par la même, de fausser le test d'entartrage accéléré électrochimiquement. De ce fait, la tendance actuelle paraît être d'opérer à la température ordinaire (20 °C). Dans les cellules à circulation on opère à la température des eaux de distribution (10-12 °C).

I-4. - Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

Une augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode accélère le transfert de masse et conduit à des temps d'entartrage plus courts. On peut, en particulier, compenser l'accroissement du temps d'entartrage sous l'influence d'une diminution de la température, par une augmentation de la vitesse de rotation de l'électrode (par exemple au lieu de 500 tr.min⁻¹ à 40 °C on pourra opérer à 1 000 tr.min⁻¹ à 20 °C).

I-5. - Influence de la présence de sels sur les courbes d'entartrage accéléré

Les courbes d'entartrage accéléré obtenues à une électrode en acier inoxydable après addition, à de l'eau de Paris, de sels (chlorure de sodium, chlorure de potassium, perchlorate de sodium) à la concentration 0,1 mol.L⁻¹ sont représentées figure 12. On constate que la présence de sels rend l'eau moins entartrante. Ceci est à rapprocher d'une constatation ancienne selon laquelle la présence d'ions chlorure (ou sulfate) dans une eau rend les dépôts de carbonate de calcium poreux, friables et moins adhérents.

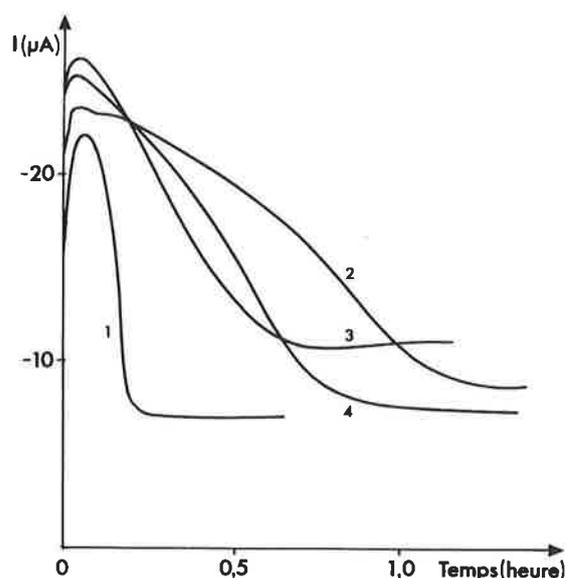


FIGURE 12. - Influence de la présence de sels sur les courbes d'entartrage accéléré. Electrode en acier inoxydable. Aire de l'électrode : 0,031 cm². Vitesse de rotation : 500 tr.min⁻¹. Potentiel imposé : - 700 mV/ECS. Température : 40 °C.

Courbe (1) : eau de distribution; courbe (2): après addition de chlorure de sodium 0,1 mol.L⁻¹; courbe (3) : après addition de chlorure de potassium 0,1 mol.L⁻¹; courbe (4) : après addition de perchlorate de sodium 0,1 mol.L⁻¹.

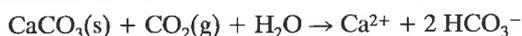
I-6. - Répétabilité

Sur des séries de 10 mesures sur l'eau de Paris, l'écart type relatif sur t_E est de 7 % ce qui indique une répétabilité acceptable. Toutefois, la mise en évidence d'un effet anti-incrustation exige qu'il soit notablement supérieur à la variabilité normale des mesures de t_E . En routine, on recommande d'effectuer trois mesures consécutives sur chaque eau à caractériser.

I-7. - Etude de l'entartrage accéléré dans le cas d'eaux carboniquement pures

On appelle eau carboniquement pure une solution d'ions calcium et hydrogénocarbonate obtenue par la dissolution, dans de l'eau

désionisée, de carbonate de calcium au moyen de dioxyde de carbone, c'est-à-dire selon la réaction acide-base :



Cette solution ne contient que des cations Ca^{2+} et des anions hydrogénocarbonate HCO_3^- à l'exclusion de tout autre cation ou anion (sauf les anions carbonate pouvant se former par dismutation des anions hydrogénocarbonate selon : $2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$). La dureté d'une telle eau s'exprime, selon l'usage, en degré français ($^\circ\text{F}$) et l'on a : $1 \text{ }^\circ\text{F} = 0,2 \text{ meq.L}^{-1}$ de $\text{Ca}^{2+} = 4 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{Ca}^{2+} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ de carbonate de calcium potentiel (précipitable).

a) Equation de formation du précipité de carbonate de calcium par entartrage accéléré

La réaction chimique de formation du tartre sur l'électrode de travail portée à un potentiel suffisamment réducteur pour que l'entartrage accéléré se produise, s'écrit :



et sa vitesse a pour expression générale :

$$v = k [\text{Ca}^{2+}]^m [\text{HCO}_3^-]^n [\text{OH}^-]^r$$

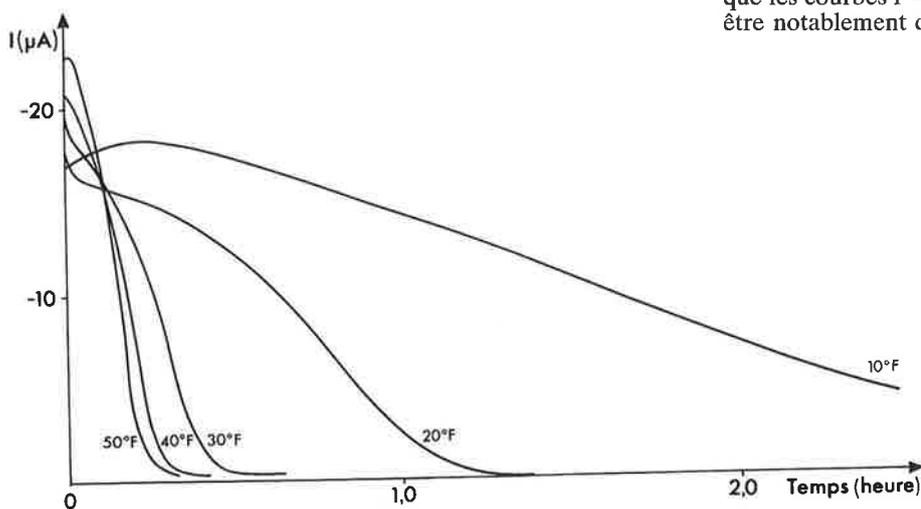


FIGURE 13. - Courbes d'entartrage accéléré de solutions carboniquement pures ayant une dureté comprise entre 10 et 50 $^\circ\text{F}$. Electrode de platine. Vitesse de rotation: 500 tr.min^{-1} . Aire de l'électrode : $0,031 \text{ cm}^2$. Potentiel imposé: -700 mV/ECS . Température : $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

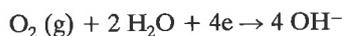
Dans une solution carboniquement pure :

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-]$$

d'où :

$$v = k' [\text{Ca}^{2+}]^{m+n} [\text{OH}^-]^r$$

OH^- est généré électrochimiquement par la réaction :



Si l'on opère dans des conditions identiques (aire et vitesse de rotation de l'électrode, température) on a :

$$[\text{OH}^-] = \text{Cte}$$

d'où :

$$v = k'' [\text{Ca}^{2+}]^{m+n}$$

La pente p de la courbe chronoampérométrique $i = f(t)$ est proportionnelle à v d'où :

$$p = k''' [\text{Ca}^{2+}]^{m+n}$$

$$\log p = (m + n) \log [\text{Ca}^{2+}] + \text{Cte}$$

La figure 13 représente les courbes d'entartrage accéléré de solutions carboniquement pures préparées par Rosset *et al.* [5] par barbotage de dioxyde de carbone pur dans les solutions jusqu'à disparition complète du précipité initial de CaCO_3 [5]. Leur

dureté est comprise entre 10 et 50 $^\circ\text{F}$ selon la quantité initiale de carbonate de calcium ajouté.

On constate que l'entartrage est obtenu d'autant plus rapidement que la dureté de l'eau est plus grande ce qui était prévisible, mais que l'entartrage n'augmente pas proportionnellement à la dureté de l'eau.

Sur la figure 14 on a porté le logarithme de la pente des courbes précédentes dans leur partie linéaire en fonction du logarithme de la concentration en calcium (exprimée en $^\circ\text{F}$).

On constate que $\log p$ et $\log [\text{Ca}^{2+}]$ sont reliés par une relation linéaire. La pente de cette courbe est très voisine de 2 (2,02). On a donc :

$$m + n = 2$$

L'hypothèse la plus simple est d'admettre que : $m = n = 1$. La cinétique de l'entartrage accéléré est donc régie par une équation de la forme :

$$v = K [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]$$

I-8. - Eaux minérales

Les eaux minérales ont des teneurs en calcium et des titres hydrotimétriques (TH) très différents. La méthode d'entartrage accéléré a été appliquée à des eaux de ce type. Il faut remarquer que les courbes $i = f(E)$ de ces eaux ont des formes qui peuvent être notablement différentes de celles d'une eau de distribution

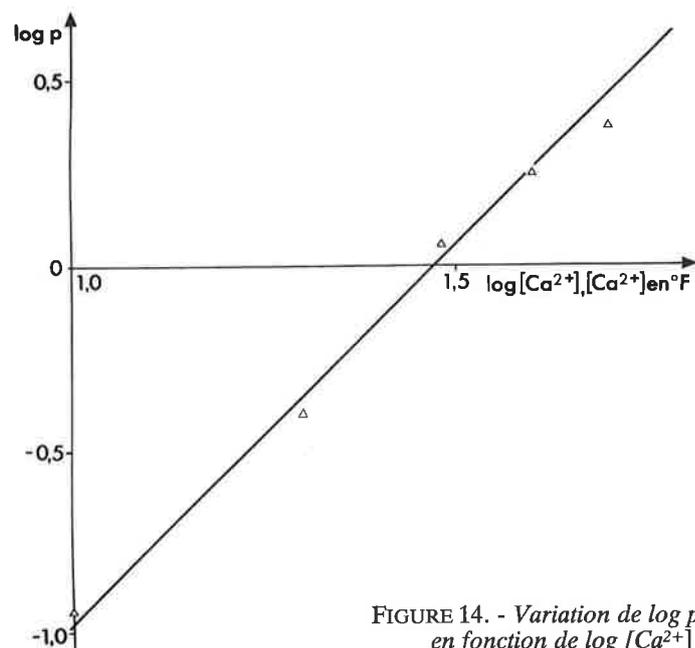


FIGURE 14. - Variation de $\log p$ en fonction de $\log [\text{Ca}^{2+}]$.

telle l'eau de Paris. En particulier, les eaux très pauvres en calcium telles l'eau de Volvic et l'eau du Mont Roucous conduisent à des courbes $i = f(E)$ sur lesquelles il n'est pas possible de mettre en évidence un potentiel d'entartrage (les eaux de Volvic et du Mont Roucous ne sont pas incrustantes). En revanche, pour les autres eaux étudiées, les potentiels d'entartrage sur électrode de platine sont les suivants (par rapport à l'ECS) Vittel : - 370 mV ; Evian : - 450 mV ; Contrexéville : - 480 mV. A titre de comparaison, l'eau de Paris a un potentiel d'entartrage de - 700 mV. La figure 15 représente les courbes chronoampérométriques d'entartrage accéléré $i = f(t)$ des cinq eaux considérées. Le potentiel a été choisi identique pour toutes les eaux minérales étudiées (- 700 mV/ECS).

Sur la figure 16 on a porté l'indice d'entartrage en fonction du TH des eaux minérales. On obtient une courbe régulière qui montre la corrélation existant entre ces deux paramètres. Là encore, on constate que l'indice d'entartrage n'augmente pas proportionnellement à la dureté de l'eau.

L'eau de Paris (5^e arrondissement) du 5 décembre 1989 étudiée à titre de comparaison au cours de ces essais avait un indice de 55,6 la situant entre l'eau de Vittel et l'eau de Contrexéville. Le tableau VI rassemble les valeurs d'indice d'entartrage des eaux minérales considérées.

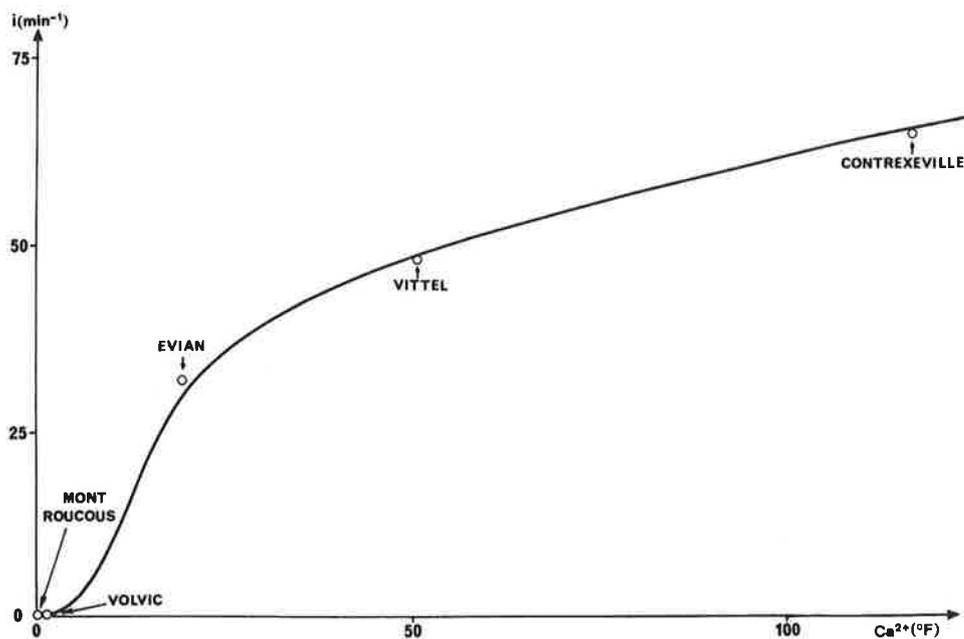


TABLEAU VI. - Indices d'entartrage obtenus par chronoampérométrie à - 700 mV/ECS avec différentes eaux minérales.

Origine de l'eau minérale	Indice d'entartrage (min ⁻¹)
Mont Roucous	0
Volvic	0
Evian	33,3
Vittel	48,3
Contrexéville	63,7

I-9. - Eaux de distribution

Le test d'entartrage accéléré a été appliqué des centaines de fois à l'eau de distribution de Paris (5^e arrondissement pour ce qui nous concerne). On constate que l'eau distribuée à Paris n'est

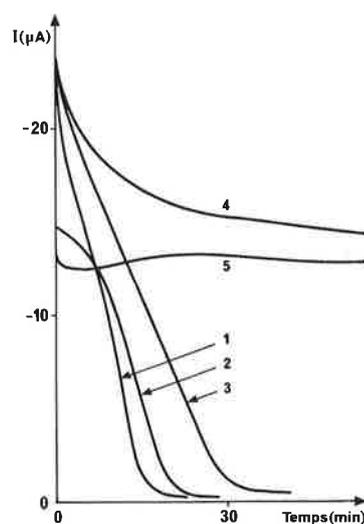


FIGURE 15. - Courbes chronoampérométriques d'entartrage accéléré de diverses eaux minérales. Electrode de platine. Vitesse de rotation : 500 tr.min⁻¹. Potentiel d'entartrage : - 700 mV/ECS. Température : 40 °C. 1 : Contrexéville ; 2 : Vittel ; 3 : Evian ; 4 : Volvic ; 5 : Mont Roucous.

FIGURE 16. - Relation entre l'indice d'entartrage et le TH des eaux minérales étudiées.

pas de composition et de propriétés constantes, tout au moins à l'échelle de quelques semaines et même, dans certains cas, de quelques jours. Cette situation est très différente de celle rencontrée dans d'autres régions de France, par exemple le Nord, où il s'agit d'eau de nappe qui est, elle, d'une constance remarquable au cours du temps.

Variabilité de l'eau de Paris

a) à court terme : sur une courte période de temps (une semaine par exemple) la variation de l'indice d'entartrage est faible. La figure 17 représente les courbes d'entartrage accéléré obtenues sur l'eau de Paris du 21 au 27 septembre 1989. L'indice d'entartrage varie de 28,8 à 31,9 min⁻¹ soit une variation de 10,7 %.

b) à long terme : sur de longues périodes (plusieurs mois) l'eau de Paris peut être très variable du point de vue de son pouvoir entartrant. Ainsi, la figure 18 représente les courbes d'entartrage accéléré obtenues les 15 mai et 30 octobre 1989. L'indice d'entartrage entre ces deux dates est passé de 69,9 min⁻¹ à 33,1 min⁻¹

soit une variation de 111 %. On ne peut donc comparer les indices d'entartrage obtenus à plusieurs semaines ou mois d'intervalle.

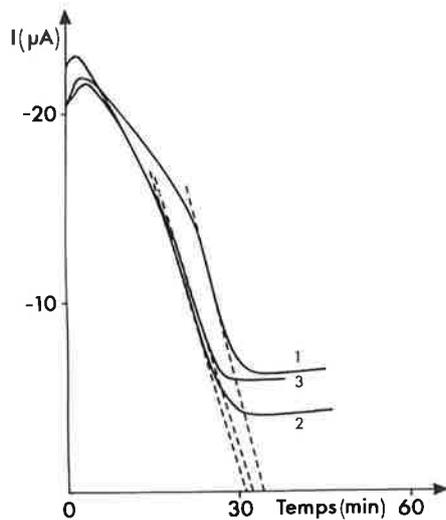


FIGURE 17. - Courbes d'entartrage accéléré réalisées du 21 au 27 septembre 1989 sur l'eau de Paris.

Courbe 1 : essai du 21.09.1989 ; $t_{E1} = 34,6 \text{ min}$; $i_1 = 28,8 \text{ min}^{-1}$.
 Courbe 2 : essai du 26.09.1989 ; $t_{E2} = 31,3 \text{ min}$; $i_2 = 31,9 \text{ min}^{-1}$.
 Courbe 3 : essai du 27.09.1989 ; $t_{E3} = 32,0 \text{ min}$; $i_3 = 31,3 \text{ min}^{-1}$.

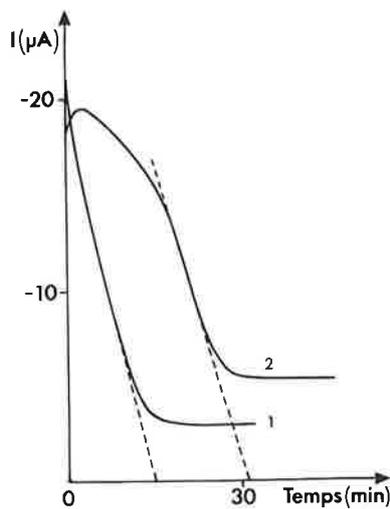


FIGURE 18. - Courbes d'entartrage accéléré de l'eau de Paris à cinq mois d'intervalle.

Courbe 1 : essai du 15 mai 1989 ; $t_{E1} = 14,3 \text{ min}$; $i_1 = 69,9 \text{ min}^{-1}$.
 Courbe 2 : essai du 30 octobre 1989 ; $t_{E2} = 30,2 \text{ min}$; $i_2 = 33,1 \text{ min}^{-1}$.

Un facteur qui semble important pour expliquer cette variabilité est la teneur en matière organique des eaux. Certains composés organiques peuvent inhiber l'entartrage, par exemple les acides humiques [7] dont la teneur est très variable selon l'origine des eaux et la saison. Ainsi Leroy [8] a montré que le temps d'entartrage augmentait avec l'oxydabilité de l'eau au permanganate de potassium, à chaud, en milieu acide qui est une mesure globale de la teneur en matière organique d'une eau (fig. 19).

Remarque : La variabilité de certaines eaux, essentiellement les eaux de rivière, apporte une complication notable dans les études sur l'entartrage. Ceci explique l'intérêt d'études en cours qui peuvent être effectuées sur des eaux de nappe (eau du Loing et eau de la Vanne) qui sont d'une composition constante, ceci grâce aux installations dont la Ville de Paris dis-

pose au poste d'Arcueil où arrivent, par aqueducs, ces eaux et où ont pu s'installer trois équipes de chercheurs travaillant sur les phénomènes d'entartrage et leur prévention.

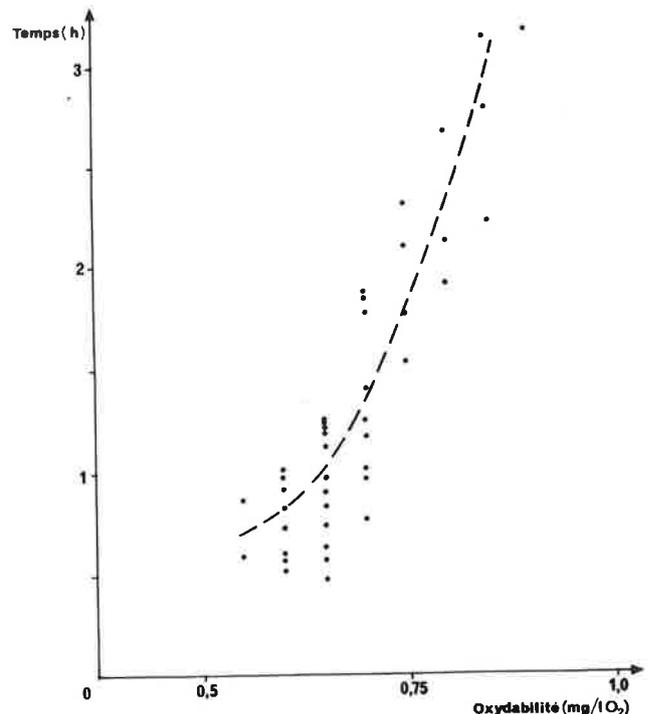


FIGURE 19. - Influence de la quantité de matière organique contenue dans une eau sur le temps d'entartrage. En abscisse, on a porté l'oxydabilité au permanganate de l'eau en milieu acide ($\text{mg.L}^{-1} \text{O}_2$) qui est une mesure de la teneur globale de l'eau en matière organique tandis qu'en ordonnée on a porté le temps d'entartrage. On constate que plus l'eau est riche en matière organique plus la vitesse d'entartrage est faible (d'après [8]).

I-10 - Variantes de la méthode chronoampérométrique

Ledion [9] a récemment proposé un prétraitement de l'électrode conduisant à une diminution très importante du temps d'entartrage. Pour ce faire l'électrode est brossée dans le sens des stries de polissage au moyen d'une brosse métallique en acier doux, pendant un temps très court (quelques secondes). Les courbes chronoampérométriques d'un acier poli au papier abrasif 240 et d'un acier brossé sont représentées figure 20. On constate une diminution extrêmement importante du temps d'entartrage qui devient de l'ordre de quelques minutes seulement. Selon Ledion ce prétraitement a l'avantage de permettre d'effectuer un grand nombre de mesures à la suite, sur la même eau contenue dans la cellule d'électrolyse et de conduire à une meilleure répétabilité.

Remarque : La valeur numérique des indices d'entartrage obtenus selon cette variante est évidemment très différente de celle donnée par la méthode classique.

Leroy [8] pratique l'entartrage accéléré dans une cellule de mesure à l'électrode fixe (acier XC10 noyé dans une résine de manière à délimiter une surface plane circulaire de 1 cm^2) où l'eau circule en permanence à un débit de 100 Lh^{-1} . Le potentiel de l'électrode est -1 V/ECS . En fait, deux ensembles de mesures sont utilisés, l'un alimenté directement par l'eau du réseau, l'autre alimenté par la même eau ayant subi un traitement antitartre. Cette disposition permet de tenir compte des variations des caractéristiques de l'eau du réseau. Les cellules de mesure sont alimentées à partir de bacs à niveau constant de manière à maintenir la constance du débit d'eau pénétrant dans chaque cellule quel que soit le débit d'eau traversant l'appareil antitartre.

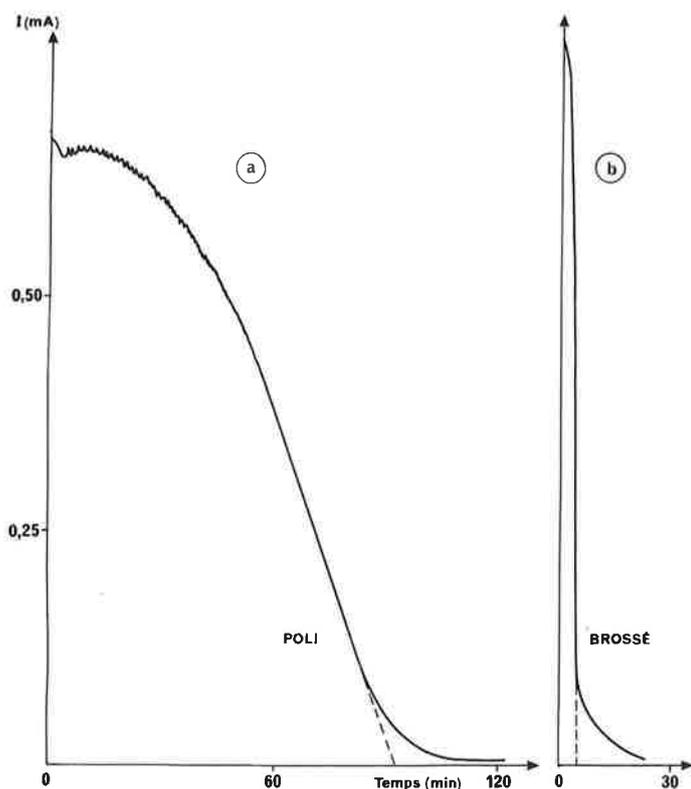
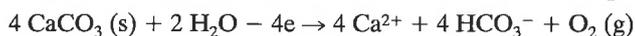


FIGURE 20. - Comparaison des courbes chronoampérométriques à potentiel imposé obtenues (a) avec une électrode en acier XC10 poli au papier abrasif 240 (temps d'entartrage : 88 min) (b) avec la même électrode après brossage (temps d'entartrage : 4,5 min).

Un dispositif analogue (cellules à circulation) a été mis au point par le Centre de Recherche de la Société Pont-à-Mousson. Un capteur d'entartrage ayant vocation de pouvoir être monté sur des canalisations ou des installations industrielles a été mis au point par la Lyonnaise des Eaux-Dumez et le Service Central d'Analyse du CNRS. Il est fondé sur les principes décrits précédemment : le dispositif électrochimique réalise l'entartrage accéléré d'une électrode centrale en acier inoxydable portée à -1 V/ECS ; la formation du dépôt de carbonate de calcium sur l'électrode atténue l'intensité d'un faisceau infrarouge, réfléchi par celle-ci, et détecté par une photodiode. Plus le dépôt de tartre est abondant plus le signal de la photodiode est faible. Lorsqu'il est devenu inférieur à une valeur fixée, la polarité des électrodes est inversée. L'électrode centrale fonctionne alors en anode et le tartre se redissout selon la réaction électrochimique :



Le signal délivré par la diode détectrice augmente alors et tend vers sa valeur initiale. Le retour à cette valeur commande la fin du nettoyage. Pour accélérer les phénomènes la température est fixée à 50°C . La commercialisation de ce capteur est prévue.

II - Tracés des diagrammes d'impédance

La mesure de l'impédance complexe de l'interface électrode de platine-film de passivation-électrolyte est une méthode puissante de caractérisation des films superficiels. Elle a surtout été utilisée jusqu'alors dans les études de corrosion et il était tentant de l'appliquer à la caractérisation des dépôts de tartre.

On l'a appliqué [10] aux films de carbonate de calcium obtenus sur une électrode de platine par chronoampérométrie à potentiel imposé. Ces films sont réalisés à des intervalles de temps croissants ce qui correspond à des quantités de tartre déposé également croissantes. Le tracé des diagrammes d'impédance (fig. 21)

permet d'accéder à la résistance de transfert de charge R_{ct} (qui doit être d'autant plus grande que le film est plus isolant) et à la capacité de double couche C_d .

L'eau

L'eau a toujours hanté l'esprit des hommes. Des différents symboles qu'elle suggère, le plus perceptible est celui du mouvement et de la vie. L'eau conditionne l'existence des êtres vivants : elle est le constituant principal de leur organisme et de leur nourriture.

Bien qu'apparemment inépuisable, l'eau est cependant distribuée très inégalement entre les régions et selon les époques. Depuis les temps les plus reculés, l'homme a dû résoudre le problème de l'alimentation en eau, effectuant des travaux hydrauliques lorsque les ressources hydriques étaient insuffisantes ou trop irrégulières.

Le problème de l'eau est, à l'heure actuelle, loin d'être résolu. Il représente encore, sur le plan des ressources, le souci majeur de nombreuses nations, et pas seulement de celles installées dans les zones arides : on recherche toujours de nouvelles sources d'eau potable dans la plupart des pays industrialisés : l'industrie a ajouté sa demande à celle d'une agriculture, d'une consommation domestique, d'une production d'énergie au service d'une humanité en pleine explosion démographique. La consommation globale d'eau par habitant est considérée comme un indice du développement économique d'une nation. Actuellement, la demande effective évaluée "en moyenne mondiale" à 500 m^3 par an et par habitant, atteint et dépasse même $1\,000 \text{ m}^3$ par an et par habitant dans les pays à haut niveau de développement technique. On considère que, dans moins d'un siècle, ces chiffres devront être doublés.

D'après Encyclopaedia Universalis, article *Eau*

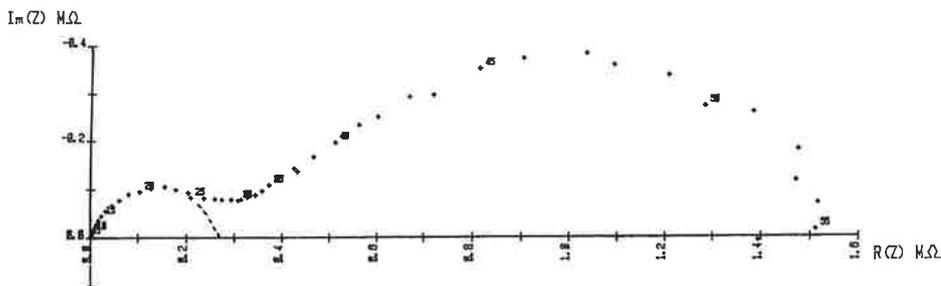


FIGURE 21. - Diagramme d'impédance obtenu avec une électrode de platine recouverte d'un film de carbonate de calcium. Système de mesures électrochimiques Tacussel type Z-computer, couplé à un ordinateur Hewlett-Packard HP 9825 B et à une table traçante Hewlett-Packard 9872A. Le diagramme d'impédance est obtenu sur une électrode de platine à disque tournant plongeant dans l'eau à caractériser rendue suffisamment conductrice par addition de chlorure de potassium 10^{-2} mol.L $^{-1}$. Pour le tracé du diagramme d'impédance le potentiel imposé est de -300 mV/Ag(s)/AgCl(s), KCl saturé. L'amplitude de la tension sinusoïdale surimposée est de 100 mV (crête à crête). La vitesse de rotation de l'électrode est de 250 rpm. L'extrapolation du cercle situé à gauche du diagramme et matérialisé par un tireté permet de déterminer la résistance de transfert de charge. Le sommet du cercle donne la capacité de double couche.

III - Examen des précipités de carbonate de calcium

L'évaporation d'un certain volume d'eau par chauffage (à 80 °C par exemple) conduit à la précipitation de carbonate de calcium. Celui-ci peut être recueilli et examiné par microscopie électronique à balayage (MEB). On peut ainsi comparer les carbonates de calcium précipités à partir d'une eau brute ou traitée au moyen d'un appareil antitartre (voir plus loin).

Remy *et al.* [11] ont proposé une méthode de caractérisation des eaux incrustantes par précipitation contrôlée, dans des conditions strictement définies (évaporation, la solution étant ramenée à la moitié de son volume initial) d'une certaine quantité de tartre. Celui-ci est alors soumis à une analyse morphométrique : le périmètre, la taille, les facteurs de forme et d'allongement des particules constituant le précipité de tartre sont déterminés grâce à un analyseur d'images, composé d'un microscope, d'un capteur d'images couplés à un microordinateur et d'un progiciel approprié. On peut alors calculer le nombre N de cristaux à partir de la masse M de carbonate de calcium précipité et de la taille moyenne des particules r . On a :

$$N = 3M / (4 \pi r^3 d)$$

d étant la masse volumique de la variété de carbonate de calcium précipité (calcite). La technique complète d'étude est schématisée figure 22.

IV - Mesure du coefficient d'échange thermique du carbonate de calcium précipité

Dufau [12] a réalisé un capteur d'entartrage (appareil Scalmatic) fondé sur la précipitation du carbonate de calcium sur une sonde chauffée dont on mesure la température de paroi. L'appareil peut détecter une variation de température de 0,5 °C et, après traitement, conduit au coefficient d'échange thermique du film de carbonate de calcium. La sensibilité de la méthode est telle que l'on peut mettre en évidence un dépôt de 10 à 15 μ m d'épaisseur.

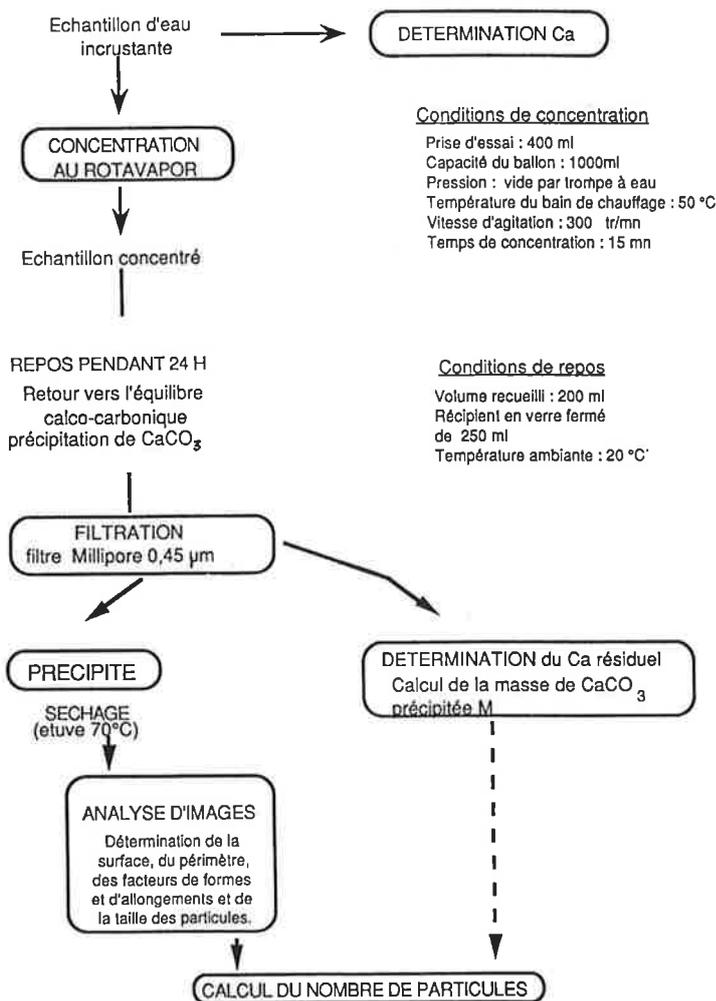


FIGURE 22. - Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par l'analyse morphométrique du carbonate de calcium précipité par concentration au rotavapor.

LES PROCÉDÉS PHYSIQUES ANTITARTRE

Trois procédés se disputent le marché et ont conduit à de nombreux appareils commercialisés. La littérature scientifique primaire est extrêmement pauvre en études de ces procédés effectuées selon les normes rationnelles usuelles. Quelques articles de niveaux très variables peuvent néanmoins être cités [13 à 24] dont nous donnons les titres dans la bibliographie afin de permettre aux lecteurs d'en juger.

Face à la profusion des appareils commerciaux, le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (Groupe n° 15, Traitement des eaux et canalisations du CSTB) se propose actuellement de publier un Guide Technique spécialisé. "pour la constitution de demande d'avis technique relatif à des procédés de lutte anti-incrustation" [25]. Parmi les essais envisagés figurent la méthode par chronoampérométrie à potentiel imposé dans sa version "cellule à circulation" et l'examen de plusieurs installations protégées par l'appareil antitartre considéré. Le CSTB procède actuellement à une expérimentation en vraie grandeur sur des chauffe-eau du même modèle, fonctionnant dans les conditions strictement contrôlées (alimentation électrique, puisage de l'eau à des intervalles de temps et pour des volumes déterminés) et alimentés avec de l'eau brute ou des eaux traitées.

Nous donnons ci-après des indications sur les procédés physiques antitartre et, lorsque ces informations existent, sur les expériences qui ont été réalisées pour étudier leur efficacité.

I - Microélectrolyse de l'eau

La méthode a été étudiée par Gabriel *et al.* [18], par Rosset *et al.* dans le cas de l'appareil Eautonic* [26], par Leroy pour l'appareil DES Alpha 2** [8].

I-1. - Appareil Eautonic

Il réalise une microélectrolyse de l'eau entre une cathode en acier inoxydable qui constitue la cuve (cylindrique) à travers laquelle circule l'eau à traiter et une anode en titane. Un boîtier électronique envoie aux bornes de la cuve une tension continue à laquelle est superposée une tension alternative de faible amplitude (40 mV) et d'une fréquence de 100 Hz.

Cet appareil a fait l'objet d'une étude détaillée, essentiellement par comparaison de l'eau traitée et de l'eau brute par chronoampérométrie à potentiel imposé, tracé des diagrammes d'impédance et par examen au MEB du tartre précipité d'eaux brutes et traitées.

I-1.1 - Mise en évidence de l'effet antitartre

De très nombreux essais ont été effectués par chronoampérométrie et démontrent l'effet de l'Eautonic. Un exemple de courbes d'entartrage accéléré est donné figure 23 sur de l'eau traitée et non traitée. On constate que le temps d'entartrage T_E augmente à la suite du traitement ce qui indique une eau moins entartrante : l'indice d'entartrage passe de $30,3 \text{ min}^{-1}$ à $24,4 \text{ min}^{-1}$ soit une variation de 35,3 %. L'indice d'efficacité est de 21,6 % ce qui est significatif compte tenu de la répétabilité du test d'entartrage accéléré.

I-1.2 - Rémanence

Un appareil antitartre peut être placé à différents endroits d'un réseau de distribution, les deux situations extrêmes étant :

- l'installation dans l'immeuble à protéger,
- l'installation au départ de la distribution de l'eau dans une commune, un quartier, une région, etc.

* Eautonic est fabriqué et commercialisé par CRIS-Techniques de l'eau.

** Le DES Alpha 2 est fabriqué et commercialisé par la Société CR2 J.

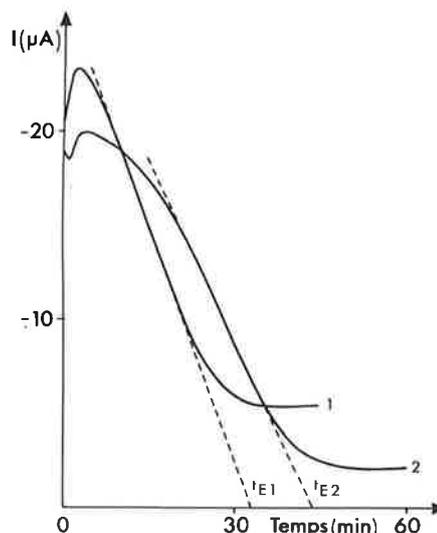


FIGURE 23. - Mise en évidence de l'effet de l'appareil Eautonic (essais du 10 octobre 1989).

Courbe 1 : eau non traitée ; $t_{E1} = 33 \text{ min}$; indice d'entartrage : $i_1 = 30,3 \text{ min}^{-1}$.

Courbe 2 : eau traitée ; $t_{E2} = 41 \text{ min}$; indice d'entartrage : $i_2 = 24,3$.

Dans le premier cas l'eau est consommée presque immédiatement après son traitement. Dans le second il peut s'écouler un temps plus ou moins long entre le traitement et l'arrivée de l'eau chez l'abonné. Il semble que la durée maximale soit de l'ordre de 72 heures dans le cas d'une distribution rurale dans des villages éloignés du point de départ de l'eau (forage) où celle-ci serait traitée pour empêcher la formation de tartre dans les circuits de distribution.

La rémanence de l'effet produit par un appareil antitartre est donc une caractéristique importante de celui-ci. On a ainsi tracé les courbes d'entartrage accéléré d'une eau de Paris ayant été traitée par l'Eautonic et que l'on a laissé séjourner à l'air libre pendant une durée maximale de 200 heures après son traitement.

Ces courbes sont représentées figure 24. On constate que l'eau traitée est, comme prévu, moins entartrante que l'eau non traitée et que l'effet subsiste pendant au moins 200 heures.

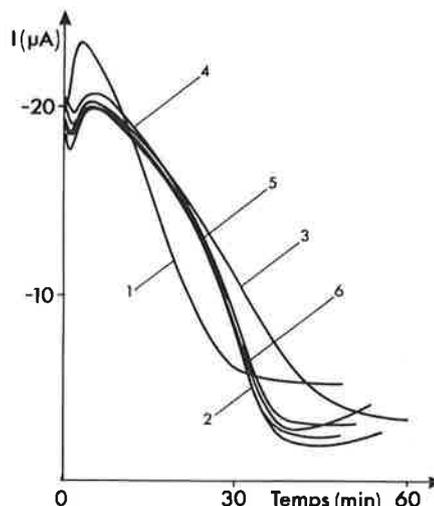


FIGURE 24. - Étude de la rémanence. Courbes d'entartrage accéléré obtenues avec de l'eau non traitée (1) et de l'eau traitée :

Courbe 2 : 3 heures après son prélèvement à la sortie de l'appareil Eautonic

Courbe 3 : après 6 heures

Courbe 5 : après 72 heures

Courbe 4 : après 24 heures

Courbe 6 : après 200 heures

Le *tableau VII* rassemble les temps d'entartrage et les indices d'entartrage mesurés après des temps variables à l'issue du traitement Eautonic.

TABLEAU VII. - Temps d'entartrage et indices d'entartrage d'une eau traitée par microélectrolyse (appareil Eautonic) en fonction du temps qui s'est écoulé après son traitement.

Temps d'attente de l'eau après son traitement (heures)	T_E (min)	i (min^{-1})
0	41,0	24,4
1,5	39,3	25,4
3,0	38,7	25,9
6,0	50,0	20,0
9,0	38,0	26,4
24,0	39,3	25,4
30,0	39,3	25,4
72,0	39,3	25,4
145,0	40,0	25,0
200,0	41,3	24,2
Moyenne	40,6	24,75
Écart type relatif (%)	8,5	7,2

I-1.3 - Recyclage

On pouvait se demander si le fait de recycler l'eau à travers l'appareil Eautonic de manière à accroître la durée du traitement aurait un effet sur le pouvoir entartrant. Une pompe installée entre l'Eautonic et un récipient de stockage a permis de faire circuler l'eau dans l'appareil de traitement.

De l'eau a été prélevée à différents intervalles de temps après le début du recyclage et on a tracé les courbes d'entartrage accéléré correspondantes. Elles sont rassemblées *figure 25*. On constate que le recyclage de l'eau est sans effet sur l'indice d'entartrage. Autrement dit, un seul passage dans l'appareil est suffisant pour diminuer son caractère incrustant. Ceci est à rapprocher du fait que le débit de l'eau dans l'appareil est, dans certaines limites, sans influence sur la diminution de son pouvoir incrustant.

I-1.4 - Caractéristiques de l'eau traitée par l'appareil Eautonic

On peut se demander si le traitement Eautonic modifie d'autres caractéristiques macroscopiques de l'eau telles que la dureté, le pH, la résistivité et la composition chimique.

a) Influence sur la dureté de l'eau

On observe une légère diminution de la dureté de l'eau (en l'occurrence de 24,3 °F à 22,8 °F). Celle-ci est toutefois insuffisante pour expliquer la diminution importante de l'indice d'entartrage. Le traitement ne consiste pas en une précipitation de carbonate de calcium (que l'on ne décèle d'ailleurs pas visuellement) mais en une action sur les germes de carbonate de calcium qui sera discutée ultérieurement.

b) Influence sur le pH

Celle-ci est très faible. Entre l'eau non traitée et l'eau traitée on a observé une augmentation du pH de 0,02 unité, peu significative (eau non traitée : pH = 7,58 ; eau traitée : pH = 7,60). Le sens de la variation est toutefois en accord avec la génération d'ions OH⁻.

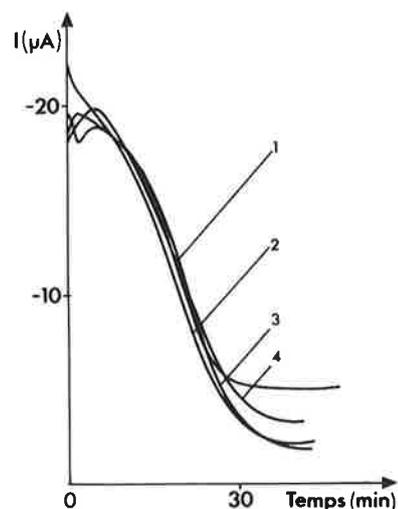


FIGURE 25. - Essais de recyclage de l'eau traitée. Temps écoulé après le traitement initial de l'eau (heure) : Courbe 1 : 0 ; courbe 2 : 1 ; courbe 3 : 5 ; courbe 4 : 8.

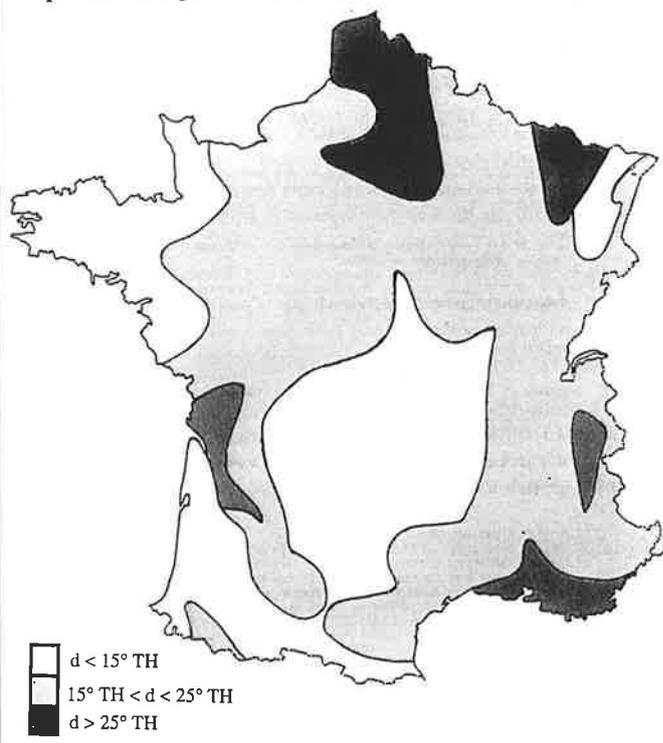
Dureté des eaux françaises

La figure ci-dessous représente la carte de dureté des eaux françaises, d'après un document original de Rhône-Poulenc. On peut, en première approximation, répartir le territoire en trois grandes zones de dureté de l'eau, avec :

$d > 25$ °TH : principalement le Nord de la France, l'Île de France et la zone littorale méditerranéenne du Sud-Est (environ 35 % de la population),

$d < 15$ °TH : zones de faible dureté de l'eau, où l'on trouve la Bretagne, l'Auvergne, le Limousin et les Pyrénées (environ 22 % de la population),

15 °TH $< d < 25$ °TH : zones de dureté moyenne, constituées par les autres régions (environ 43 % de la population), où d représente la dureté en degré TH (1 °TH français correspond à 10 mg.L⁻¹ de carbonate de calcium CaCO₃).



Diverses morphologies du carbonate de calcium

Selon les circonstances le carbonate de calcium peut se présenter de façons très diverses. Ainsi le "tartre", traité dans cet article, et dont une manifestation classique est le bouchage des canalisations de distribution d'eau. La *photographie 1* représente des canalisations d'amenée d'eau dans la région parisienne presque complètement obturées par du tartre.

Dans les grottes, les concrétions de carbonate de calcium apparaissent à partir des suintements issus de la voûte, qui alimentent les classiques stalactites, tandis que les gouttes d'eau tombées à terre donnent naissance aux stalagmites. La jonction des deux donne parfois de puissantes colonnes. La beauté de ces concrétions est liée à des circonstances particulières avec, fondamentalement, un développement très lent des cristaux en atmosphère calme, souvent à partir d'un support poreux qui assure une alimentation constante (*photographie 2*).

Une très forte concentration en dioxyde de carbone et ses ions et en calcium peut donner un paysage surprenant comme à Pamukkale en Turquie (*photographies 3a et b*). Tout le flan d'une montagne est parsemé de bassins en carbonate de calcium dans lesquels l'eau est à la fois très dure et chaude.

Par augmentation de température et de pression un calcaire pur cristallise en marbre blanc dont l'éclat est dû à la pénétration de la lumière jusqu'à 2 ou 3 cm de profondeur et à sa réflexion sur les facettes et les macles des cristaux de calcite. Entre des mains habiles le marbre peut donner naissance à des formes d'une beauté plastique incomparables (*photographie 4*).

c) Influence sur la résistivité

Là encore, l'influence est peu significative. Lors d'une expérience, la résistivité est passée de 2 404,1 à 2 395,5 Ωcm . Le sens de la variation est en accord avec la légère augmentation du pH de l'eau (ce qui la rend plus conductrice).

d) Influence sur la composition chimique de l'eau

On ne constate aucune différence significative. On a fait réaliser une analyse complète de deux échantillons d'eau de Paris :

- l'un prélevé le 19 décembre 1989 et correspondant à de l'eau non traitée,

- l'autre, prélevé le même jour et à la même heure mais ayant été traité par l'Eautonic.

Les échantillons ont été immédiatement soumis aux méthodes classiques d'analyse des eaux. Les résultats obtenus montrent qu'en prenant en compte la répétabilité des analyses on doit considérer que les caractéristiques chimiques des deux échantillons d'eau considérés sont *identiques*.

I-1.5. - Comparaison de la morphologie des carbonates de calcium formés avec des eaux traitée et non traitée

On a recherché si des différences morphologiques et (ou) cristallographiques du carbonate de calcium sont corrélées avec un traitement de l'eau au moyen de l'appareil Eautonic. Pour cela on a fait précipiter du carbonate de calcium par chauffage d'eau traitée ou non traitée à 80 °C.

Le tartre obtenu a fait l'objet de deux types d'observation :

a) une diffractométrie aux rayons X

Dans les deux cas (eau traitée et non traitée) il s'agit de calcite. L'opinion ancienne, souvent reprise, selon, laquelle, la calcite serait plus incrustante que l'aragonite, n'est pas vérifiée et paraît, d'ailleurs, sans fondement.

b) un examen au microscope électronique à balayage

Les photographies de la *figure 26* représentent les carbonates de calcium obtenus à partir d'eau traitée ou non traitée, à différents grossissements.

On constate que :

- avec l'eau non traitée les cristaux sont plus petits et ont un aspect plus organisé,

- avec l'eau traitée, les cristaux sont beaucoup plus gros et ont des surfaces plus planes, des arêtes moins vives. Ceci peut être relié au fait que ces cristaux sont moins adhérents, plus poreux, plus friables.

I-1.6 - Tracé des diagrammes d'impédance

On a tracé les diagrammes d'impédance de film de carbonate de calcium obtenus avec des eaux traitées pour des épaisseurs croissantes. La *figure 27* représente la variation de la résistance de transfert de charge R_{ct} en fonction de la quantité de carbonate de calcium ayant été déposé sur l'électrode à partir d'eau traitée et non traitée.

On constate que la résistance augmente avec la quantité de tartre, ce qui est normal, ce dernier étant isolant électriquement. Mais R_{ct} est systématiquement plus faible pour l'eau traitée que pour l'eau non traitée. Ceci indique que le tartre déposé à partir d'eau traitée est moins isolant électriquement, donc moins compact que celui déposé à partir d'une eau entartrante comme l'est l'eau de Paris non traitée.

I-2. - Appareil DES Alpha 2

Cet appareil [8] comporte une cuve de traitement où circule l'eau. Elle est munie d'une électrode cylindrique de 70 mm de diamètre et d'une électrode coaxiale constituée d'une tige métallique de 10 mm de diamètre. Un générateur électronique permet d'appliquer aux électrodes une tension variable en fonction du temps semblable à des décharges de condensateur dont la fréquence dépend du débit d'eau traversant la cuve.

I-2.1. - Mise en évidence de l'effet anticrustation

La *figure 28* montre que le temps d'entartrage de l'eau traitée à l'aide de l'appareil considéré est beaucoup plus grand que celui obtenu avec de l'eau non traitée. Mais Leroy a montré que l'effet observé dépend beaucoup de la nature de l'eau traitée. Cet effet est d'autant plus sensible que l'eau est plus entartrante. C'est ce que montre la *figure 29* qui représente la variation du rapport R entre le temps d'entartrage obtenu avec l'eau traitée et celui obtenu avec l'eau non traitée en fonction du temps d'entartrage

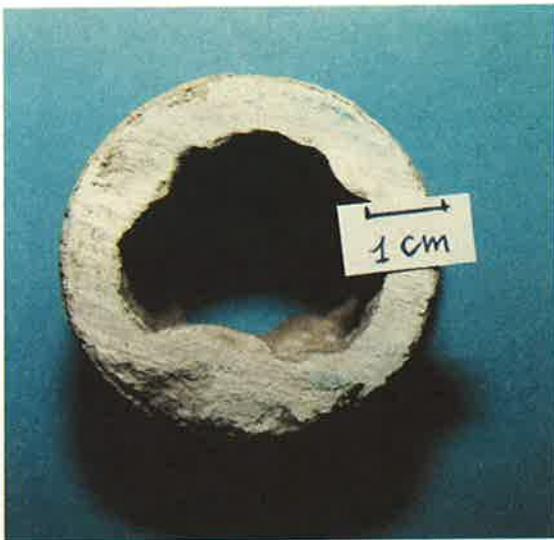


Photo 1. - *Obturation de canalisations par des dépôts de tartre (distribution d'eau dans la région parisienne). Photographie W. Lin.*

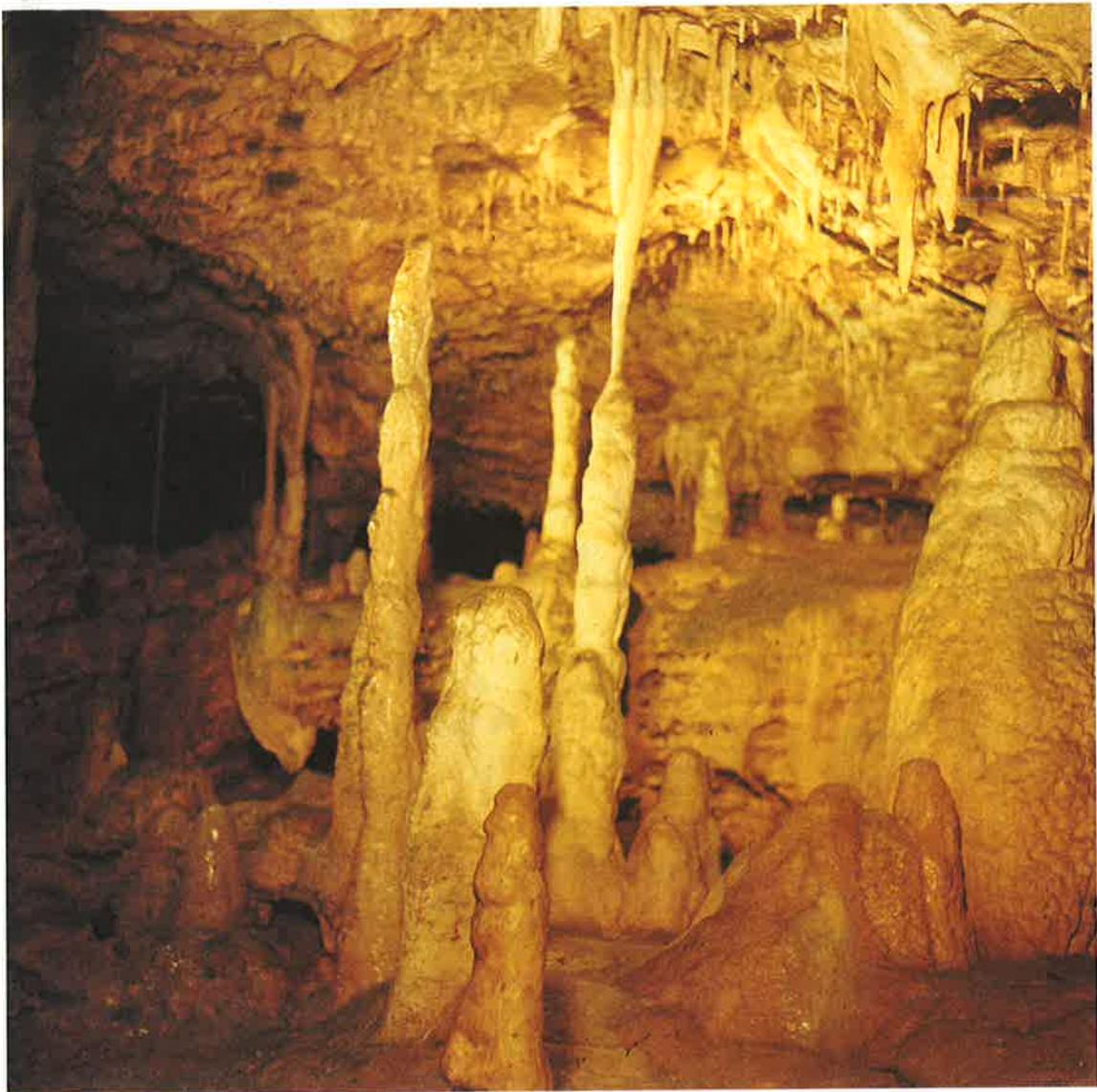


Photo 2. - *Belles concrétions de calcite sous la forme de stalactites et de stalagmites dans une grotte. Photographie Roger-Viollet.*

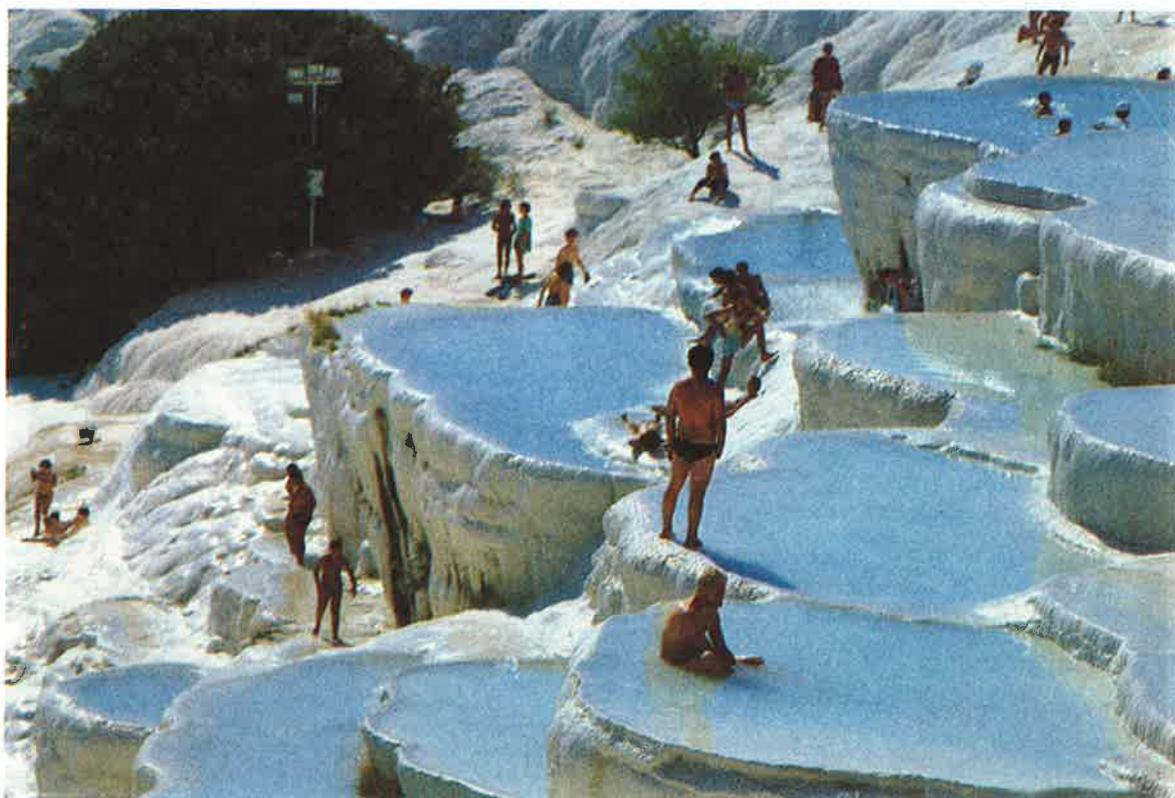


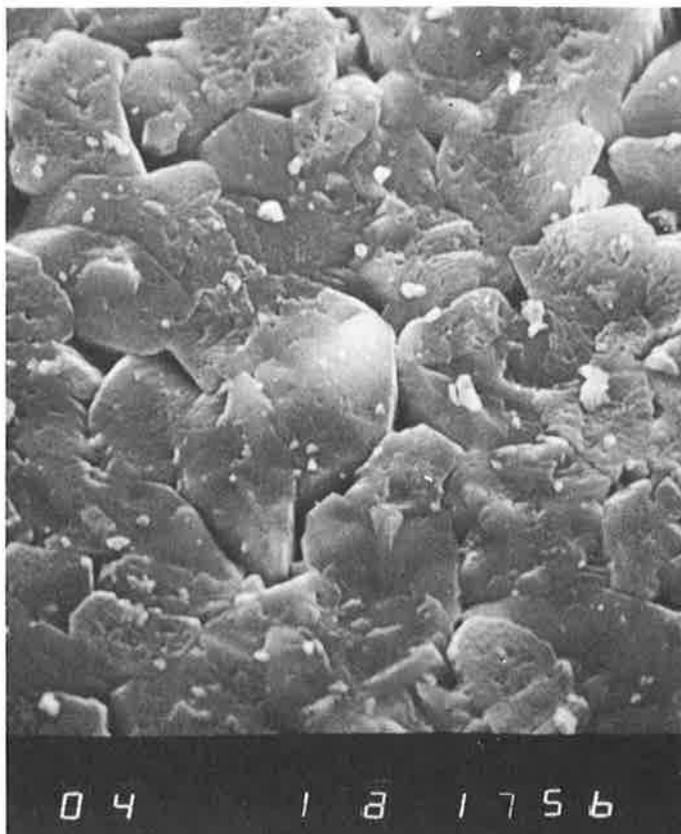
Photo 3. - Bassins formés en Turquie par des dépôts de carbonate de calcium issus d'une eau extraordinairement dure. Les touristes qui fréquentent Pamukkale (Hierapolis) les apprécient comme des baignoires remplies d'une eau chaude et dense.



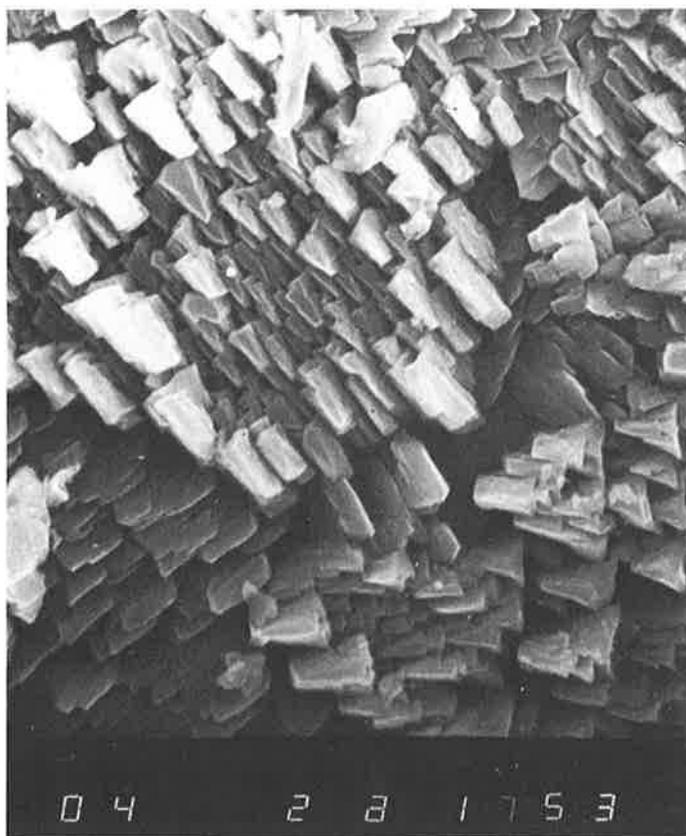
Photo 4. - La Pauline Borghèse en Vénus victorieuse expose complaisamment un corps superbe, qui contraste avec la froide perfection d'un visage divinisé. Sous le ciseau d'Antonio Canova (1757-1822), le marbre donne ici une de ses manifestations les plus achevées. Photographie Roger-Viollet.



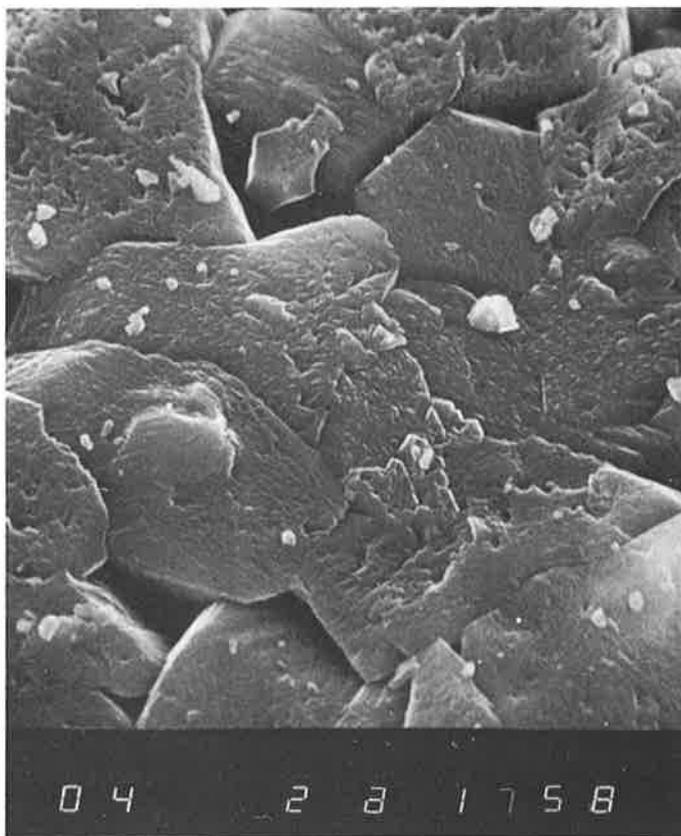
Carbonate de calcium ; eau *non* traitée. MEB, grossissement $\times 1\,000$.



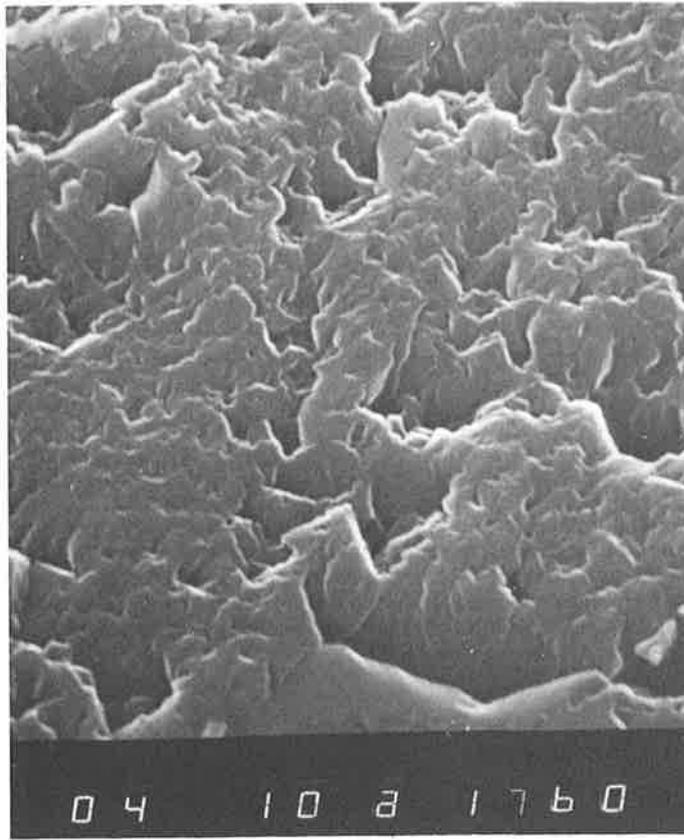
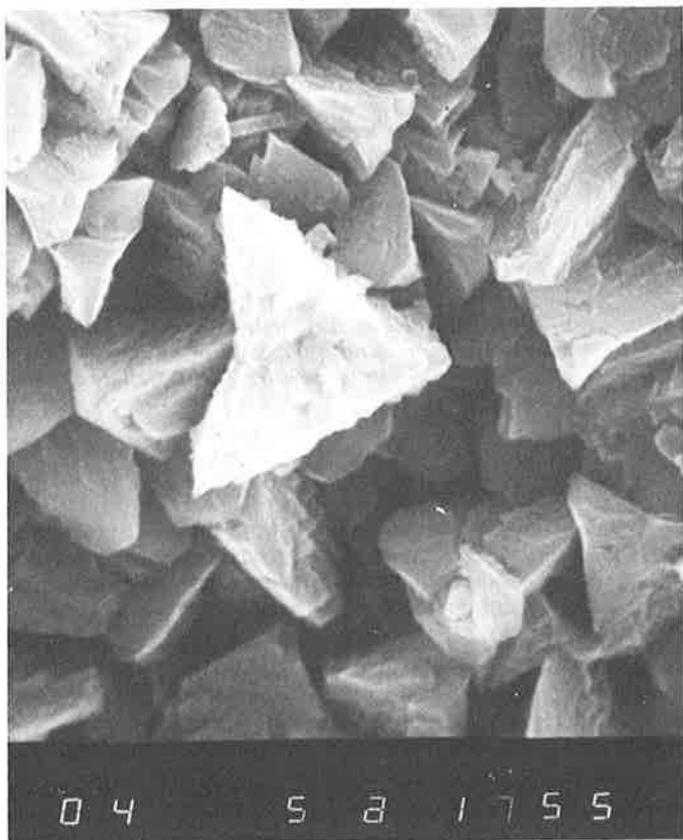
Carbonate de calcium ; eau traitée Eautonic. MEB, grossissement $\times 1\,000$.



Carbonate de calcium ; eau *non* traitée. MEB, grossissement $\times 2\,000$.



Carbonate de calcium ; eau traitée Eautonic. MEB, grossissement $\times 2\,000$.



Carbonate de calcium ; eau non traitée. MEB, grossissement $\times 5\ 000$.

Carbonate de calcium ; eau traitée Eautonic. MEB, grossissement $\times 10\ 000$.

FIGURE 26. - Examen au microscope électronique à balayage de tartres précipités à partir d'eaux brute et traitée par microélectrolyse.

obtenu avec l'eau non traitée. Plus celui-ci est court (c'est-à-dire plus l'eau est entartrante) plus l'effet de l'appareil est sensible. En revanche, pour une eau très peu entartrante l'effet est peu sensible, et peut même être négatif.

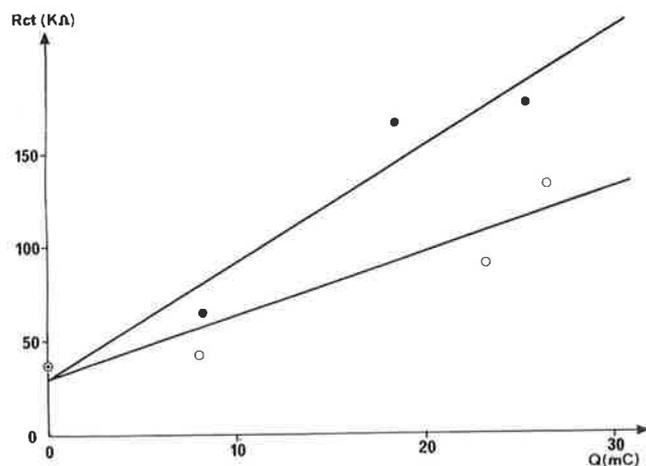


FIGURE 27. - Variation de la résistance de transfert de charge en fonction de la quantité de carbonate de calcium présent sur l'électrode de platine dans le cas d'une eau de Paris non traitée (•) et d'une eau traitée (o). Le tartre a été obtenu par chronoampérométrie à potentiel imposé.

I-2.2. - Influence du traitement sur la composition ionique de l'eau

Aucune modification significative de la composition de l'eau n'a pu être mise en évidence. On note seulement une légère augmentation de la turbidité de l'eau. Ceci a incité Leroy à procéder à l'analyse chimique des précipités retenus sur des filtres en fibres textiles d'une porosité de $5\ \mu\text{m}$ dont l'un était placé en amont de l'appareil antitartre et l'autre immédiatement en aval. Il a constaté que le dépôt recueilli en aval contenait beaucoup plus de calcium que celui recueilli en amont (44,3 % contre 19,95 %). Ceci indiquerait que la microélectrolyse génère des germes de carbonate de calcium qui sont retenus par le filtre placé en aval.

I-2.3. - Effet sur la morphologie des dépôts de tartre

Leroy a constaté la formation de cristaux plus gros avec l'eau traitée ; l'orientation de ces cristaux par rapport à la paroi métallique est moins ordonnée et conduit à une adhérence moindre du dépôt sur la paroi.

II - Ondes électromagnétiques

La méthode consiste à envoyer des ondes électromagnétiques de moyenne fréquence dans une antenne bobinée à spires jointives sur une canalisation transportant l'eau à traiter. Les appareils

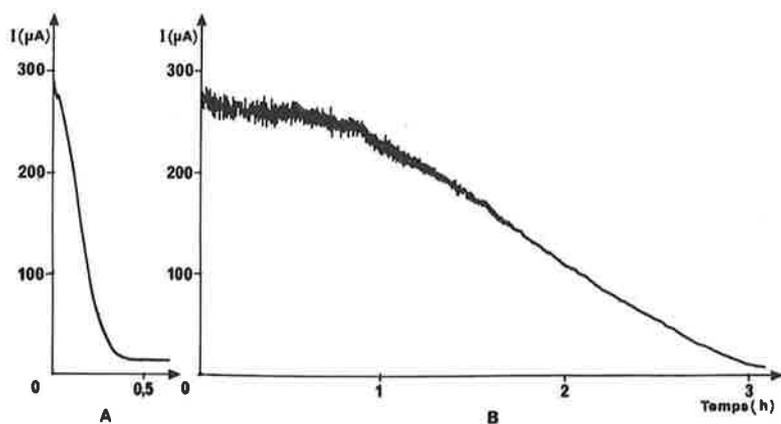


FIGURE 28. - Essai d'entartrage accéléré par chronoampérométrie à potentiel imposé ($E = -1$ volt/ECS) sur une électrode en acier XC10. Cellule à circulation (d'après [8]).

correspondants sont d'une construction très aisée, sont peu onéreux tant à la fabrication qu'en coût de fonctionnement et, de ce fait, sont fabriqués avec des variantes mineures (essentiellement la fréquence des ondes électromagnétiques) par de nombreux constructeurs. A notre connaissance aucune étude expérimentale détaillée n'a été publiée.

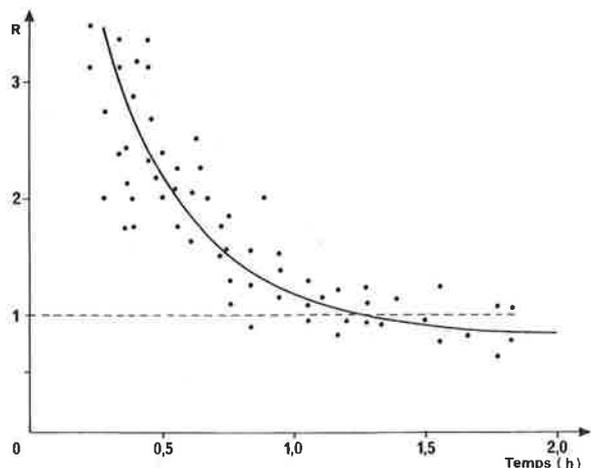


FIGURE 29. - Influence du caractère entartrant de l'eau sur l'effet d'un appareil antitartre fonctionnant par microélectrolyse de l'eau. En abscisse est porté le temps d'entartrage obtenu avec l'eau non traitée, en ordonnée le rapport R entre le temps d'entartrage obtenu avec l'eau traitée et celui obtenu avec l'eau non traitée.

III - Aimants permanents

Le procédé consiste à faire passer l'eau à traiter à travers une succession d'aimants permanents. Certains fabricants insistent sur l'importance d'un cheminement hélicoïdal de l'eau à travers les aimants ainsi que sur la présence de restrictions de débit en sorte que le débit de l'eau varie le long de son trajet dans les aimants.

Donaldson et Grimes ont publié [15] un article enthousiaste sur le procédé magnétique. Les aimants permanents ont la composition suivante: fer (51 %) - cobalt (24 %) - nickel (14 %) - aluminium (8 %) - cuivre (3 %). Une installation type génère une induction magnétique de 2,5 à 2 500 gauss. Les auteurs considèrent que le champ magnétique a une action sur la dimension des particules de carbonate de calcium qui augmente ; or des cristaux plus gros ont moins tendance à s'agglomérer que des cristaux de petite taille d'où un tartre moins incrustant (ceci est en accord avec les constatations de Leroy et les nôtres dans le cas de la microélectrolyse de l'eau).

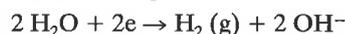
Le champ magnétique aurait un effet sur la vitesse de croissance des faces externes des cristaux, d'où des modifications morphologiques et cristallographiques (prépondérance de l'aragonite après un traitement magnétique).

En revanche Rémy *et al.* [1] par la technique de l'analyse d'image du tartre précipité concluent à une diminution de la taille des cristaux (nombre de cristaux pour une masse donnée de carbonate de calcium plus grand) sous l'influence d'un traitement magnétique ce qui est en contradiction avec ce qui précède.

Ledion [21] conclut que les appareils magnétiques n'auraient un rôle que sur les germes d'entartrage préexistants.

ESSAI D'INTERPRÉTATION DE L'ACTION DES PROCÉDÉS PHYSIQUES

Une explication simple ne peut être donnée, selon nous, que dans le cas de la microélectrolyse. On a, en effet, à la cathode, les réactions électrochimiques :



Le voisinage de la cathode devient alcalin ce qui entraîne la précipitation de nombreux germes de carbonate de calcium. Or, c'est la germination qui conditionne l'adhérence ultérieure des dépôts sur une surface. Si ces germes sont petits et que leur croissance se fait très près de la surface ils peuvent y adhérer : ce sont des germes d'incrustation.

Si, au contraire, les germes sont plus gros, leur croissance se fait à une distance plus grande de la surface, ils restent libres et sont entraînés par l'eau : ce sont des germes anti-incrustation.

La durée de vie de ces germes serait longue et leur morphologie se conserverait sur des périodes de temps importante ce qui expliquerait l'effet de rémanence observé.

Pour les procédés électromagnétiques et magnétiques on considère que l'explication est, globalement, la même mais que c'est le champ électromagnétique ou le champ magnétique qui sont à l'origine de la génération de germes de carbonate de calcium de grande taille, loin de la surface des canalisations ou des parois des chaudières et chauffe-eau.

Une question intéressante est la suivante : toutes les eaux sont-elles traitables, physiquement et comment le déterminer ?

Ledion [27] a proposé d'effectuer, successivement, sans renouveler l'eau, deux essais d'entartrage accéléré. Le temps d'entartrage du premier essai est désigné par T1; celui du deuxième essai, réalisé immédiatement après le premier est désigné par R1 (réitération; voir figure 30). Trois cas sont alors possibles :

A : $R_1 > T_1$: l'eau contenait des germes incrustants ; ils ont été consommés dans le premier essai aussi R_1 est plus grand que T_1 ; ce type d'eau est traitable par un procédé physique.

B : $R_1 < T_1$: l'eau contenait des substances inhibitrices de l'entartrage ; elles ont été consommées au cours du premier essai ; l'eau est devenue plus entartrante. Ce type d'eau n'est pas traitable par un procédé physique.

C : $R_1 = T_1$: l'eau contient beaucoup de substances inhibitrices de l'entartrage ; elles ne sont pas consommées de manière appréciable par le premier essai. Une telle eau est, a priori, peu entartrante. Elle n'est pas traitable par un procédé physique (elle n'a pas à être traitée).

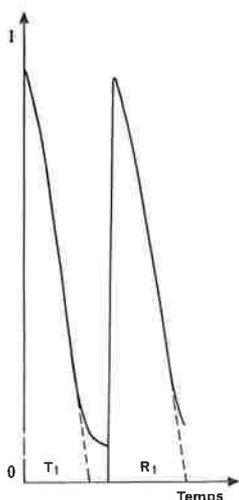


FIGURE 30. - Recherche sur la traitabilité d'une eau par procédé physique. A gauche : eau non traitée ($T_1 = 3,05$ min). A droite : répétition du test, sur la même eau après avoir seulement reconditionné l'électrode ($R_1 = 3,35$ min). L'eau est, en principe, traitable, $R_1 > T_1$.

RÉALISATIONS INDUSTRIELLES

Tous les fabricants d'appareils physiques antitartre disposent en général d'exemples d'installations protégées par leurs appareils pour lesquelles des résultats spectaculaires ont été obtenus. Alors que des détartrages longs, compliqués et coûteux étaient nécessaires auparavant, l'installation ne s'entartrage plus après la mise en place du procédé physique. Il s'agit là de constatations globales, parfois publiées, mais sans que des données chiffrées précises soient fournies [28].

Aussi doit-on porter un grand intérêt à l'expérience qui est en cours avec le procédé par microélectrolyse de l'eau (Eautonic). Ce traitement a, en effet, été installé sur le champ captant de la forêt de la Hardt qui alimente en eau potable un ensemble de cinq communes près de Mulhouse. Avant la mise en service de ce champ, les communes considérées étaient alimentées par l'eau de la Doller (affluent de l'Ill) qui avait un TH satisfaisant. L'eau du champ de la Hardt a un TH compris entre 34 et 38 °F ce qui justifie un traitement antitartre. Il y a trois puits de captage d'un débit de $330 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ chacun et qui fonctionnent alternativement selon les besoins. Le débit potentiel est ainsi de $1\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ mais le champ est utilisé actuellement à environ 36 % de ses possibilités. Chaque puits a été associé à un appareil antitartre Eautonic de 4,50 m de hauteur de 1,20 m de diamètre. La consommation électrique est de 10 à 15 watts par m^3 .

Un suivi très strict de cette installation est effectué qui comprend des analyses d'eau, des enquêtes auprès des consommateurs (domestiques et industriels) et l'examen de chauffe-eau placés sur les distributions et qui sont démontés régulièrement, les quanti-

tés de tartre produites étant mesurées ainsi que les pourcentages en tartre incrustant sur les éléments chauffants et en tartre facilement éliminable. Il faut souhaiter que les résultats obtenus soient publiés.

La description d'essais industriels a également été donnée par Leroy [8] qui conclut à l'efficacité des appareils électrolytiques (DES Oméga) : entartrage inexistant, l'échangeur est seulement recouvert d'une pellicule de carbonate de calcium pulvérulent, aucune attaque par corrosion.

CONCLUSION

Les procédés physiques antitartre sont une réalité même si leur mode d'action est loin d'être entièrement élucidé. Parmi les trois procédés utilisés les études les plus complètes concernent les appareils de type électrolytique dont on comprend bien qu'ils soient capables d'agir sur les germes d'entartrage préexistants mais surtout de fabriquer des germes colloïdaux de carbonate de calcium ayant un effet anti-incrustation. La rémanence de cet effet a été démontrée. Il faut souhaiter que la communauté des électrochimistes s'implique dans des recherches que justifie largement l'enjeu économique que constitue la lutte contre les phénomènes d'entartrage.

Références

- [1] J.P. Labbé, B. Bediang et J. Ledion, *Analisis*, 12, 1984, 514.
- [2] L. Legrand, G. Poirier et P. Leroy, *Équilibre carbonique et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles*, Eyrolles, Paris, 1981.
- [3] H. Roques et A. Girou, *Water research* 8, 1974, 907.
- [4] J. Ledion, P. Leroy et J.P. Labbé, *TSM - L'eau*, juillet-août 1985, p. 323-328.
- [5] W. Lin, C. Colin et R. Rosset, *TSM - L'eau*, décembre 1990, p. 613-620.
- [6] A.J. Bard et L.R. Faulkner, "Electrochimie. Principes, méthodes et applications", Masson, Paris, 1983.
- [7] R. Rudek, "Untersuchungen zum einfluss von natürlichen organischen wasserinhaltsstoffen auf die vorgänge bei der korrosion in trinkwasserinstallationen". Thèse de Doctorat, Université Fridericana, Karlsruhe, 1979.
- [8] P. Leroy, *TSM - L'eau*, juin 1987, p. 253-260.
- [9] J. Perrais, C. Martin, J. Ledion, *Matériaux et Techniques*, septembre-octobre 1990, 19-26.
- [10] W. Lin, C. Colin et R. Rosset, à paraître et W. Lin, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1991.
- [11] M. Ferreux, F. Rémy et A. Vidonne, *TSM - L'eau*, avril 1991, p. 201-203.
- [12] Dufau, Commissariat à l'Énergie Atomique, Communication personnelle.
- [13] N. Le François, N. Ravarini, avril 1990. "Procédés physiques de traitement de l'eau". *50 millions de consommateurs*, p. 70-71.
- [14] "Traitement antitartre et anticorrosion chez Nestlé". *Liquides magazine*, septembre-octobre 1989, n° 13, p. 45-46.
- [15] J. Donaldson et S. Grimes, février 1988. "Lifting the scales from our pipes. Magnetic fields change the way crystals form in fluids. This could prevent the formation of scale in pipes and boilers". *New Scientist*, p. 43-46.
- [16] M. de Smet, février 1988. "Nouveaux développements dans les traitements magnétohydrodynamiques des canalisations". *L'eau, l'industrie, les nuisances*, n° 116, p. 1-4.
- [17] J. Ledion, P. Leroy, J.P. Labbé, G. Durand et A. Le Dui-gou, avril-mai 1980. "L'entartrage par les eaux naturelles et l'action des appareils électriques antitartres". *Matériaux et techniques*, p. 139-144.
- [18] J.M. Gabriel et A. Girou, juin 1984. "Le traitement électri-

que anti-tartre. Perspectives d'application". *Informations Chimie*, n° 250, p. 201-202.

[19] I. Wagner et M. Schmidt, 1985. "Untersuchungen zur Wirksamkeit von Geräten zur physikalischen Wasserbehandlung". *GWf-Wasser/Abswasser*, 126, H10, p. 519-527.

[20] R. Eliassen, R.T. Skrinde et W.B. Davis, 1958. "Experimental performance of miracle water conditioners". *Jour. AWWA*, p. 1371-1384.

[21] J.L. Crolet et J. Ledion, septembre 1988. "Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil antitartre magnétique". *TSM - L'eau*, p. 435-442.

[22] J.F. Grutsch et J. Warren, "Corrosion and deposit control in alkaline water using magnetic water treatment at Amoco's lar-

gest refinery, A.P.I., Washington D.C., May 1982.

[23] F. Ellingsen et O. Fjeldsend, "A revue of scale formation and scale prevention with emphasis on magnetic water treatment", *Water supply*, 1, 1983.

[24] E. Raisen, "The control of scale and corrosion in water systems using magnetic fields", *Corrosion* 84, 2-4 avril 1984.

[25] G. Maydatchevski, 1990, Communication personnelle.

[26] W. Lin, C. Colin et R. Rosset, à paraître.

[27] J. Ledion, "Les traitements antitartre de l'eau par action physique. Qu'en est-il ?". Les journées du C.S.T.C., W.T.C.B., Dagen, 9 novembre 1989.

[28] "Protection antitartre pour installations industrielles", *Liquide Magazine*, n° 19, septembre-octobre 1990, p. 81.

LIVRES

Organic Electrochemistry An Introduction and a Guide

3^e édition

H. Lund, M.M. Baizer

Marcel Dekker 1991, 1572 p.

La troisième édition de "Organic Electrochemistry" éditée par H. Lund et M.M. Baizer vient de paraître. Avec ses quelques 1 500 pages et ses 36 chapitres confiés à des spécialistes internationaux du domaine, voilà bien l'ouvrage de référence dans le domaine, en même temps que l'ultime contribution de M. Baizer* à l'électrochimie organique dont il fut l'un des pères fondateurs.

La première édition datait de 1973, la deuxième de 1983. Huit années seulement séparent les deuxième et troisième éditions, c'est dire si les éditeurs ont voulu prendre en compte le développement spectaculaire qu'a connu l'électrochimie organique au cours de ces dernières années : développement dû aussi bien aux progrès des méthodes et techniques électrochimiques qu'à l'intérêt sans cesse grandissant qu'elles suscitent auprès des "non-électrochimistes".

A tous ceux qui connaissent et utilisent déjà la deuxième édition, il suffirait de dire que c'est la continuité dans le changement... Continuité dans la mesure où l'essentiel de la présentation est maintenu, l'équilibre entre les aspects "théoriques" (concepts fondamentaux, méthodes) et les aspects "pratiques" (classés par fonctions chimiques et

familles de réaction) conservé ; changement réel tout de même puisque l'on trouve six nouveaux chapitres et qu'une douzaine "d'anciens chapitres" ont été confiés à de nouveaux auteurs. Cela permet d'inclure les progrès techniques et conceptuels récents (ultramicroélectrodes), l'application à la synthèse de composés de plus en plus élaborés (produits naturels, médicaments...), ainsi que de nouveaux domaines d'activité (photoélectrochimie, électrodes greffées...).

A ceux qui ne connaissent pas les éditions précédentes, il convient d'indiquer que cet ouvrage est avant tout destiné au chimiste organicien désireux de faire un pas vers l'électrochimie, c'est-à-dire de considérer une alternative électrochimique à la réaction qu'il veut réaliser. C'est là la signification du sous-titre "an introduction and a guide", et la grande qualité de l'ouvrage : servir de guide au non-initié en l'aidant à franchir les barrières d'activation que constituent trop souvent le vocabulaire électrochimique, le choix des conditions (solvant, électrolyte support, matériaux d'électrode, géométrie de la cellule d'électrolyse), l'apparente complexité des méthodes électrochimiques transitoires et de la transposition des résultats qu'elles fournissent aux réactions préparatives.

Les six premiers chapitres (et tout particulièrement le deuxième "basic concepts") tissent les liens entre réaction électrochimique et réaction "classique" homogène et hétérogène, introduisent le vocabulaire, présentent les concepts et les méthodes, avec un souci de clarté évident, à la recherche non pas d'une simplification excessive, mais plutôt d'une démystification.

Les vingt et un chapitres suivants sont structurés à l'image d'un manuel de chimie organique, passant d'abord en revue le comportement électrochimique des diverses fonctions,

puis étudiant les grands types de réactions tels les couplages par oxydation ou réduction, les substitutions, les déprotections... Très généralement clairs et bien documentés, ces divers chapitres constituent une mine d'exemples et de références utiles facilement accessibles à l'organicien comme à l'électrochimiste.

La section suivante, trois chapitres, est consacrée aux réactions indirectes, c'est-à-dire au cours desquelles l'un des réactifs est produit à l'électrode : formation d'un amalgame réducteur, acides ou bases électrogénérés, oxydants ou réducteurs relais... Un ensemble d'exemples pertinents d'électrolyses utilisant ainsi des médiateurs rédox permet d'illustrer les avantages de cette méthode de plus en plus fréquemment utilisée.

Un chapitre d'une cinquantaine de pages est consacré à l'électrochimie organique industrielle. Après une brève analyse des causes du faible nombre de procédés utilisant l'électrochimie, une grande partie de ce chapitre décrit et compare, du point de vue génie électrochimique, différents types de cellules ; la fin du chapitre présente quelques procédés "bien rodés".

La dernière section regroupe cinq chapitres plus courts résolument tournés vers l'avenir, puisqu'ils présentent une série de problématiques ou méthodes récentes, en donnent quelques illustrations, puis tentent d'en dégager les perspectives et promesses. Sont ainsi abordées les réactions de polymérisation électrochimique, la préparation de polymères conducteurs et des électrodes modifiées, la photoélectrochimie (principe de la méthode, sélectivité) ou encore l'électrosynthèse couplée où les deux réactions, anodique et cathodique, concourent à l'élaboration du produit final permettant ainsi de s'affranchir de l'inconvénient sans cesse mis en

* Manuel Baizer est décédé en juillet 1988, c'est-à-dire à la fin de la partie scientifique de l'édition de cet ouvrage.