



Article original

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE L'INHIBITION DU PROCEDE D'ENTARTRAGE DANS UNE EAU DE MER

ELECTROCHEMICAL STUDY OF THE INHIBITION FOR SCALING DEPOSITION IN SEA WATER

M. Bourouina*, S. Bourouina-Bacha. D. Hadiouche

Laboratoire de Génie de l'Environnement, Faculté de la Technologie,
Université de Béjaïa, DZ-06000, Algérie.

e-mail: bouryas@yahoo.fr

Résumé

L'entartrage des installations domestiques ou industrielles cause de sévères problèmes techniques et économiques. La technique la plus courante utilisée pour ralentir cette déposition consiste à utiliser divers inhibiteurs chimiques. L'objectif de cette étude rentre dans ce cadre. En effet, nous avons suivi par chronoampérométrie, l'évolution du recouvrement d'une électrode en titane, en absence et en présence de deux inhibiteurs d'entartrage. Les dépôts formés sont caractérisés par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et analysés par microscopie électronique à balayage (MEB). 25 ppm de l'acide hydroxy-2 méthyl-4 benzylphosponique (AHMBP) ou de l'antitartre Diprochim suffisent pour ralentir considérablement le recouvrement de l'électrode. L'efficacité des deux inhibiteurs utilisés est comparable.

Mots clés : déposition, tartre, eau de mer, inhibition, électrode de titane.

Abstract

Calcareous scaling on domestic and industrial equipments generates severe problems and causes drastic economic loss. The use of several chemicals is a common technique to impede the scale deposition. The subject of this study is the inhibition of the scaling process. Thus, we have followed the coverage of a titanium electrode, in absence and in presence of two anti-scale products, using the chronoamperometry. The mineral scales were characterized by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and analyzed by electronic sweeping microscopy (ESM). It was found that 25 ppm of hydroxyl-2 methyl-4 benzylphosponic acid (AHMBP) or of Diprochim anti-scale is sufficient to prevent electrodeposition. The efficiency of the two chemicals is comparable.

Keywords: Scaling, tartar, sea water, inhibition, titanium electrode.

Introduction

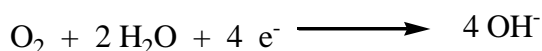
Étant chargé de sels, de gaz et de particules solides en suspension, l'utilisation de l'eau de mer entraîne de sérieux problèmes techniques et économiques liés à l'entartrage des installations tels que l'obstruction des canalisations, la diminu-

-tion des échanges thermiques, le colmatage des filtres, etc. Afin de lutter contre ce phénomène, beaucoup d'efforts ont été déployés pour trouver de nouvelles méthodes et de nouveaux procédés physiques ou chimiques. Toutefois, ceux-ci ne

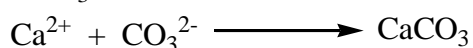
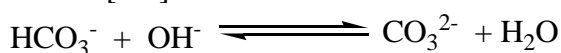


sont pas toujours satisfaisants. Les procédés chimiques sont fondés sur l'utilisation de molécules diverses appelées communément inhibiteurs de l'incrustation du tartre ou tartrifuges [1-2]. Ces dernières agissent à des faibles concentrations en s'adsorbant sur la surface métallique ou sur les germes de carbonate de calcium dont ils provoquent des modifications morphologiques et cristallographiques.

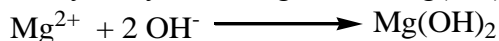
Le dépôt formé par l'eau de mer est constitué principalement de carbonate de calcium CaCO_3 à des températures inférieures à 80°C et d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ à des températures supérieures [3-4]. L'application d'un potentiel cathodique à l'électrode conduit à la formation d'un dépôt de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium, appelé communément dépôt calcomagnésien. Il se forme suite à une augmentation locale de pH interfacial électrode/solution [5] par la réduction de l'oxygène et de l'eau selon la réaction suivante :



Cette augmentation de pH interfacial provoque un déplacement de l'équilibre des carbonates induisant ainsi la formation de carbonate de calcium [6-7]:



et d'hydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [5] :



Il a été rapporté que CaCO_3 précipite approximativement à partir de pH 8,35 – 9,3 quant au dépôt de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, il apparaît aux alentours de pH 9,3 [8-9].

J. Ledion [10] a exploité la chronoampérométrie dans ses études d'entartrage accéléré. Le temps d'entartrage est défini comme étant l'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe chronoampérométrique avec l'axe des temps. Le courant résiduel est déterminé lorsque l'électrode se recouvre globalement. C. Gabrielli et coll [11] associe à la chronoampérométrie une

microbalance à quartz, lui permettant de contrôler la masse de tartre déposé avec le temps. Dans ses études de la morphologie des dépôts, C. Delouis [5] a introduit la spectroscopie des impédances électrochimiques (SIE). C. Gabrielli et coll [12] ont étudié la cinétique de la déposition de CaCO_3 à l'aide d'une électrode vibrante associée à la SIE.

L'objectif de cette étude est l'inhibition du procédé d'entartrage des conduites en titane d'un circuit de dessalement de l'eau de mer d'une centrale hydro-électrique en utilisant un inhibiteur de synthèse, l'acide hydroxy-2 méthyl-4 benzylphosphonique, et de comparer son efficacité à un inhibiteur commercial de Diprochim. A cette fin, nous avons utilisé les techniques électrochimiques à savoir la chronoampérométrie pour l'entartrage accéléré de l'électrode, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) pour la caractérisation des dépôts de tartre couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la caractérisation morphologique.

Partie Expérimentale

L'étude électrochimique est réalisée à l'aide d'un système électrochimique classique à trois électrodes comprenant une cellule thermostatée munie d'une électrode au calomel saturé (ECS) comme référence, d'un fil de platine comme électrode auxiliaire et l'électrode de travail est un disque tournant en titane. Pour une bonne reproductibilité des résultats, l'électrode de travail est préalablement nettoyée par un traitement chimique à l'aide de H_2SO_4 , lavée à l'acétone et enfin à l'eau distillée [13].

Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un système électrochimique programmable, Radiometer Analytical PGZ301, piloté par le logiciel Voltmaster 4.

Les dépôts formés sont analysés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque Philips 'ESTEM XL30 FEG' équipé d'un analyseur EDAX. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons d'eau de mer



synthétique (EMS) préparée selon la norme ASTM D1141 [14]

L'acide hydroxy-2 méthyl-4 benzylphosponique (AHMBP) est synthétisé selon la procédure décrite dans la littérature [15]. L'inhibiteur commercial est un produit Diprochim.

Caractérisation électrochimique de la déposition:

1. Mesures chronoampérométriques :

La chronoampérométrie est une technique largement utilisée dans les études du phénomène d'entartrage. Elle consiste à suivre l'évolution du courant qui passe à travers l'électrode en fonction du temps. Le potentiel de polarisation de l'électrode correspond au palier de courant limite de diffusion de l'oxygène soit -1,5 V/ECS dans notre cas. Ce potentiel est choisi suite à une étude préliminaire correspondant à une électrode en titane tournant à 1200 trs/min. La déposition de tartre sur la surface de l'électrode s'effectue jusqu'au blocage de l'électrode et le courant enregistré diminue au fur et à mesure que l'électrode se recouvre. En effet, le dépôt de tartre empêche l'O₂ de diffuser. Sur la figure 1, a été tracée la courbe $i = f(t)$ dans une eau de mer synthétique (EMS) dont la température est fixée à 30°C.

On constate que le courant diminue rapidement suite à la formation d'ions OH⁻ par réduction de O₂ (réaction 1), ce qui rend l'interface électrode/solution basique. Ce qui conduit à la formation d'un dépôt de carbonate de calcium selon la réaction 2. Le courant continue à diminuer jusqu'à une valeur résiduelle de 39,25 μA/cm² après 2 heures de déposition.

Ainsi, la diffusion de l'O₂ est bloquée par le dépôt formé sur la surface de l'électrode. On note que le taux de recouvrement de l'électrode atteint 60,43% après 1 heure de déposition. Afin de ralentir ce phénomène, nous avons utilisé deux inhibiteurs ; l'acide hydroxy-2 méthyl-4 benzylphosponique (AHMBP) synthétisé selon la procédure décrite dans la littérature [15] et un produit commercial de Diprochim. L'ajout de 25 ppm à l'EMS nous a

permis de tracer les courbes chronoampérométriques représentées sur la figure 1.

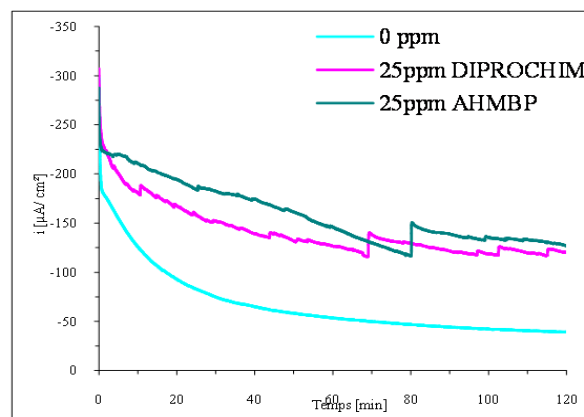


Fig.1 : comparaison de l'effet antitartre dans une EMS : -1,5 V/ ECS, 30°C, 1200 tr/ min et 25 ppm de chaque inhibiteur

Le temps d'entartrage t_E , défini par l'intersection de la tangente au point d'inflexion de chaque courbe chronoampérométrique avec l'axe des abscisses, est court et le courant résiduel est faible en absence de l'antitartre. En revanche, t_E augmente avec l'ajout de l'AHMBP et le courant résiduel augmente et atteint une valeur qui demeure presque constante après 40 minutes ($i_{res} > 100 \mu A/cm^2$). La cinétique de déposition est donc ralentie et son mécanisme est modifié. Des résultats similaires sont obtenus lors de l'ajout de l'inhibiteur Diprochim. En effet, les courbes $i \sim f(t)$ tracées en présence de 25 ppm d'inhibiteur sont peu différentes. Les temps d'entartrage sont comparables et les courants i_{res} tendent vers une même valeur pour une durée >1 heure.

L'efficacité de l'inhibiteur est calculée par l'équation: $i_{eff} \% = \frac{(t_{E0} - t_{Einhi})}{t_{E0} + t_{Einhi}} \cdot 100$ où t_{E0} et

t_{Einhi} est le temps d'entartrage en absence et en présence de l'inhibiteur, et $i_{eff} \%$ est l'efficacité. Leurs efficacités sont comparables ; 69,70% pour l'AHMBP et 65,37% pour le produit



Diprochim et une teneur de 25 ppm paraît suffisante pour inhiber le procédé de déposition. Les photos MEB (microscopie électronique à balayage) de l'électrode de titane polarisée à -1,5 V/ECS pendant 2 heures dans une EMS à 30°C en absence et en présence de l'inhibiteur sont données sur la figure 2. La photo 2.a est celle de l'électrode nue ; aucun dépôt n'est visible. La photo 2.b montre le dépôt formé à la surface de l'électrode, en absence d'inhibiteur, après 2 heures d'électrodéposition. Elle présente une vue globale du dépôt. On constate qu'elle est complètement recouverte d'un dépôt craquelé formé de plaquettes faiblement liées entre-elles. La brucite se forme en premier. Son agrandissement, sur la photo 2.c, montre clairement une croissance cristalline sur les plaquettes de la brucite. Les cristaux se dispersent sur l'ensemble de la surface des plaquettes. La photo 2.d est obtenue après 2 heures d'électrodéposition dans une EMS en présence de 25 ppm de l'AHMBP. On observe clairement que le recouvrement est partiel et localisé sur certains sites dispersés sur la surface de l'électrode le reste demeure nue [16]. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par chronoampérométrie.

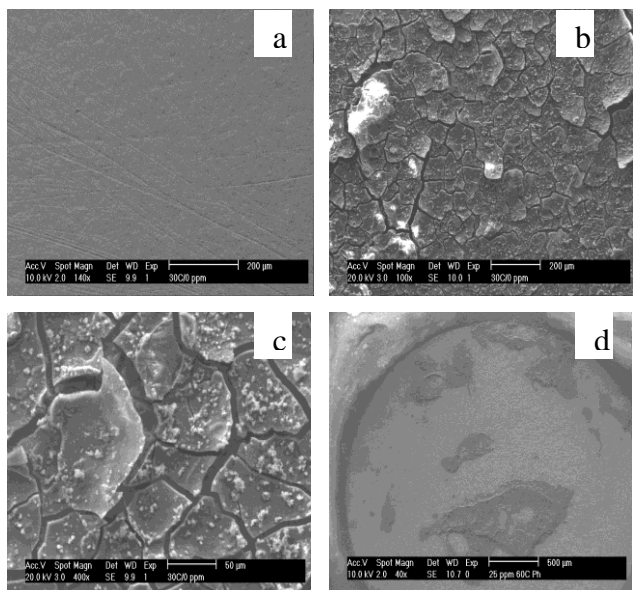


Fig.2 : photos MEB de l'électrode (a) sans déposition et après 2 heures de déposition (b) sans inhibiteur (c) agrandissement de (b) (d) en présence de 25 ppm de AHMBP

2. Mesures d'impédances électrochimiques

La caractérisation *in situ* par spectroscopie impédance électrochimique (SIE) est conduite dans les mêmes conditions opératoires que celles des essais précédents à savoir : Le potentiel de polarisation de -1,5 V/ECS, une température de 30°C, une vitesse d'agitation de 1200 tr/min, un balayage de fréquence de 100 kHz à 50 mHz et une amplitude de perturbation de 10 mV (10 points/ décade).

Sur la figure 3 sont représentés les diagrammes de l'électrodéposition en fonction du temps sur une électrode de titane. On remarque que le diamètre de la boucle augmente avec le temps, c'est à dire, la résistance de polarisation R_p augmente avec le recouvrement progressif de la surface de l'électrode. Cette progression dans la formation de la couche de tartre nous informe qu'elle est poreuse. En effet, l'oxygène traverse cette couche à travers ces pores jusqu'au blocage totale de l'électrode. Les pores comblés par des cristaux de $CaCO_3$ donnent une couche de plus en plus compacte induisant ainsi l'augmentation de l'impédance de l'électrode.

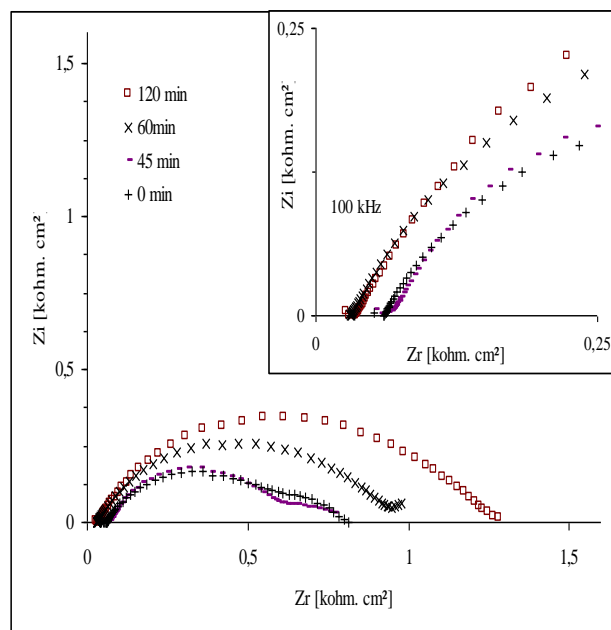


Fig.3 : diagrammes SIE de la déposition en fonction du temps, fréquence 100kHz-50mHz, $\Delta E=10$ mV dans l'EMS : : -1,5 V/ ECS, 30°C, 1200 tr/ min et 25 ppm d'inhibiteur

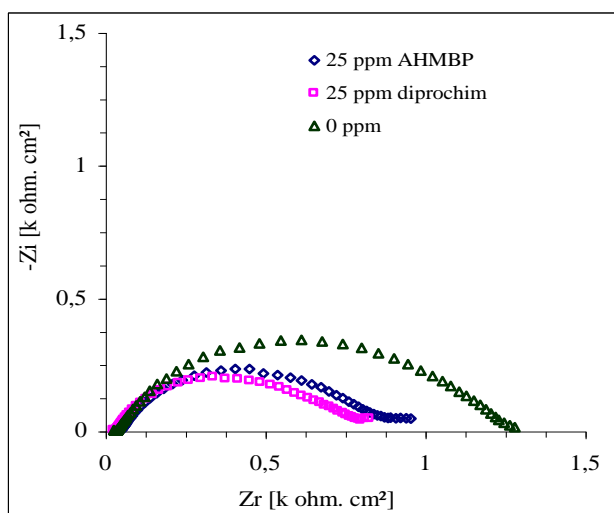


Fig.4 : diagrammes SIE, fréquence 100kHz-50mHz, $\Delta E=10$ mV dans l'EMS: -1,5 V/ ECS, 30°C, 1200 tr/ min, en absence et en présence de l'AHMBP et de l'inhibiteur Diprochim

La figure 4 montre les diagrammes de l'électrode après 2 heures de polarisation en absence et en présence des deux inhibiteurs l'acide hydroxy-2 méthyl-4 benzylphosponique et Diprochim. On remarque que le diamètre de la boucle capacitive est plus faible en présence de 25 ppm de l'AHMBP ou du produit Diprochim par rapport à celui d'une électrode en absence d'inhibiteur. En effet, cette diminution est causée par l'inhibition

de l'électrodéposition. L'inhibiteur s'adsorbe sur les germes de cristaux, soit en solution ou adsorbés sur la surface de l'électrode, provoquant des modifications morphologiques de manière que le dépôt devienne fragile et friable.

Les diagrammes Zac de la figure 4, obtenus en présence de 25 ppm d'inhibiteur, montrent clairement que les boucles capacitives se superposent presque. Ce résultat indique que l'efficacité d'inhibition des deux produits est comparable.

Conclusion

Les techniques électrochimiques ont permis de suivre le procédé d'entartrage d'une électrode en titane dans les conditions citées ci-dessus et de caractériser les dépôts. La microscopie électronique à balayage a, pour sa part, contribué à leur analyse morphologique. Ainsi, nous avons mis en évidence l'effet inhibiteur de l'acide hydroxy-2 méthyl-4 benzylphosponique et estimé à 25 ppm la quantité nécessaire pour ralentir considérablement la déposition. Par comparaison, nous avons démontré que l'AHMBP est d'une efficacité comparable à celle d'un produit commercial (Diprochim) à quantité équivalente.

REFERENCES

[1] Westin, K.J., Rasmuson, A.C., Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid., *Journal of Colloid and Interface Science*: 2005, **282**, 370-379.
[2] Lin, Y.-P., Singer, P.C., Inhibition of calcite precipitation by orthophosphate: speciation and

thermodynamic considérations.; *Geochimica et Cosmochimica Acta*: 2006, **70**, 2530-2539
[3] J.S. Luo, R.U. Lee, T.Y. Chen, W.H. Harte, S.W. Smith, Formation of Calcareous Deposits under Different Modes of Cathodic Polarization, *Corrosion*,: 1991, **47**, 189-196.

[4] A.M.S. El-Din, M.E. El-Dahshan, R.A. Mohammed, Inhibition of the thermal decomposition of HCO_3^- A novel approach to the problem of alkaline scale formation in seawater desalination plants, *Desalination*, 2002, **142**, 151-159.



REFERENCES

- [5] C. Delouis, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques: 2- deposit of $Mg(OH)_2$ without $CaCO_3$, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 1837-1845
- [6] L. Legrand, P. Leroy, Nouvelle méthode d'évaluation des procédés d'entartrage, Ed Eyrolles, Paris, 1981.
- [7] D.M.Kern, The hydration of carbon dioxide, *J. Chem. Educ.*, 1960, **37**, 14-23.
- [8] S.C. Dexter, S. Lin, Calculation of Seawater pH at Polarized Metal Surfaces in the Presence of Surface Films Corrosion, 1992, **48**, 50-61.
- [9] C. Deslouis, I. Frater, G. Maurin, B. Tribollet, Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell, *J. Appl. Electrochem.*, 1997, **27**, 482-492.
- [10] J. Ledion, P. Leroy, J. P. Labbé, Détermination du caractère incrustant d'une par essai d'entartrage accéléré, *TSM-Eau*, 1985, 323-328.
- [11] C. Gabrielli, M. Keddou, G. Maurin, H. Perrot, R. Rosset, M. Zidoune, Etude par impédancemétrie des dépôts de carbonate de calcium dans une mer artificielle exempte d'ions Mg^{2+} , *Forum sur les impédances électrochimiques*, Paris, 1994, 145-149
- [12] C. Gabrielli, M. Keddou, A. Khalil, G. Mourin, H. Perrot, R. Rosset and M. Zidoune, Quartz crystal microbalance investigation of electrochemical calcium carbonate scaling, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, 2386-2396.
- [13] M. Zidoune, A. Khalil, P. Sakya, C. Colin, R. Rosset, Mise en évidence de l'effet anti-incrustant de l'acide aminotris-(méthylène-phosphonique) par chronoampérométrie et chronoélectrogravimétrie, *C. R. Acad. Sci, Paris*, 1992, 315, 795-799.
- [14] Eau de mer synthétique (EMS) préparée selon la norme ASTM D1141
- [15] V. Bohmer, W. Vogt, S. Chafaa, J. Meullemeestre, M-J. Schwing, F. Vierling, (o-hydroxyphenyl)methyl- phosphonic acids : synthesis and potentiometric determinations of their pK_a values, *Helvetica Chimica Acta*, 1993, **76**, 139-149
- [16] A. Neville, A. P. Morizot, A combined bulk chemistry/electrochemical approach to study the precipitation, deposition and inhibition of $CaCO_3$, *Chem. Eng. Sci.*, 2000, 55, 4737-4743