



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**

**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS, MOSTAGANEM**

**FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**

**N° D'ORDRE : D ...../2019**

**THÈSE**

**Présentée pour obtenir le  
Diplôme DE DOCTORAT EN SCIENCES**

**Spécialité : Génie des Procédés**

**Option : Génie Chimique**

**Par**

**M<sup>elle</sup> Khedidja Dahmani**

**PROCESSUS DE PRÉTRAITEMENT DE L'EAU DE MER:  
ÉTUDE COMPARATIVE SUR L'UTILISATION DE  
ZÉOLITE ET DES AGENTS DE PRÉCIPITATION**

**Soutenue le, 09-07-2019**

**Devant le jury composé de :**

<b>Mr. Benaouda BESTANI</b>	Président	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Mr. Mohamed HADJEL</b>	Examineur	Professeur	U.S.T d'Oran. MB
<b>Mr. Abderrahim BENMOUSSAT</b>	Examineur	Professeur	C. U. de Tamanrasset
<b>Mr. Mohamed BELLOUL</b>	Directeur de thèse	MCA	Université de Mostaganem

**ANNÉE UNIVERSITAIRE: 2018/2019**

# Sommaire

Remerciements	
Résumé	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale	

## Chapitre I

Introduction.....	6
I.1. Procédé de distillation thermique.....	7
I.1.1. Distillation à simple effet.....	7
I.1.2. Procédé de distillation à détente étagée (MSF).....	8
I.1.2.1. Description de l'unité de dessalement (MSF).....	12
a. Évaporateur.....	12
b. Réchauffeur de saumure.....	12
c. Dégazeur.....	13
d. Système de vide.....	13
e. Démisters.....	13
f. Pompes.....	13
g. Système de récupération de gaz CO <sub>2</sub> .....	14
I.1.3. Procédé de distillation à multiples effets (MED).....	14
I.1.4. Procédé de distillation à compression de vapeur (CV).....	16
I.3. Dureté de l'eau de mer.....	18
I.4. Encrassement et la formation de tartre.....	19
I.4.1. Tartre alcalin.....	20
I.4.2. Tartre non alcalin de sulfate de calcium.....	21
I.5. Traitement du tartre.....	22
I.5.1. Nettoyage par l'acide.....	22

I.5.2. Injection d'un inhibiteur chimique du tartre.....	22
I.6. Techniques d'adoucissement.....	23
I.6.1. Adoucissement par décarbonatation.....	23
I.6.1. 1. Décarbonatation à la chaux.....	23
I.6.1. 2. Décarbonatation sur résines.....	25
I.6.1. 3. Adoucissement par permutation sodique.....	25
Références bibliographiques.....	26

## Chapitre II

Introduction.....	30
II. Méthodes et matériels .....	33
II.1. Prélèvement des échantillons.....	33
II.2. Propriétés de la matière brute (eau de mer).....	34
II.3. Méthodes et appareils de mesure.....	35
II.3.1. Méthodes volumétriques.....	35
II.3.2. Méthodes photométriques.....	35
II.3.3. Méthodes colorimétriques.....	36
II.3.4. Température.....	36
II.3.5. pH.....	38
II.3.6. Conductivité électrique.....	39
II.3.7. Dureté totale ou hydrométrie.....	41
II.3.8. Dureté calcique ( $\text{Ca}^{+2}$ ).....	42
II.3.9. Dureté magnésienne ( $\text{Mg}^{+2}$ ).....	43
II.3.10. Chlorure ( $\text{Cl}^-$ ).....	43
II.3.11. Alcalinité de l'eau de mer (EDM).....	45
II.4. Prétraitement par précipitation.....	47
II.4.1. Préparation des solutions d'analyses.....	47
II.4.1.1. L'EDTA.....	48
a) Définition.....	48
b) Préparation de la solution EDTA de 0,02N.....	48

c) Préparation de solution tampon.....	48
II.5. Protocole expérimental.....	49
II.5.1. Précipitation par la soude (NaOH).....	49
II.5.2. Précipitation par carbonate de sodium (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	49
II.5.3. Précipitation par carbonate de sodium (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) et soude caustique (NaOH).....	49
II.5.4. Précipitation par la chaux (CaO).....	50
II.6. Prétraitement adoucissement par zeolite commerciale Z3125.....	50
II.6.1. Techniques de caractérisations.....	50
II.6.1.1. Diffraction des rayons X.....	51
II.6.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	53
Références bibliographiques.....	55

### **Chapitre III**

Introduction.....	58
III.1. Précipitation par la soude caustique (NaOH).....	59
III.2. Effet de l'addition du carbonate de sodium pour éliminer les ions Ca <sup>+2</sup> et Mg <sup>+2</sup> d'EDM .....	62
III.2.1. Analyse de l'alcalinité et de pH de la solution du carbonate de sodium.....	63
III. 3. Influence de la soude caustique ajoutée sur une solution de soda carbonatée filtrée dans l'EDM.....	64
III. 4. Impact de la chaux sur les concentrations de Ca <sup>+2</sup> et Mg <sup>+2</sup> de l'eau de mer.....	67
III. 5. Prétraitement d'adoucissement par zéolite commerciale Z3125.....	69
III.6. Impact des agents de prétraitement sur l'environnement.....	73
III.7. Conclusion.....	75
Références bibliographiques.....	75
Conclusion générale et perspectives.....	77
Références bibliographiques	

## Remerciements

---

---

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Génie Industrielle et Développement Durable au Centre Universitaire de Relizane, sous la direction de Monsieur Mahmoudi noureddine, maître de conférences A au Centre Universitaire de Relizane.

La première personne que je tiens à remercier est mon directeur de thèse, Monsieur Belloul Mohamed, Maître de conférences A à l'université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, qu'il l'accepte de diriger cette thèse tout au long de ces années et qui a su me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux. Je veux le remercier pour la confiance qu'il m'a accordée malgré toutes les difficultés rencontrées.

Je tiens à exprimer ma très vive gratitude à Monsieur Bestani Benoudda, Professeur au Département de Génie des procédés de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant, avec amabilité, de présider le jury de soutenance de ma thèse.

Je remercie Monsieur Benmoussat Abderrahim, Professeur au centre universitaire de Tamanrasset d'avoir accepté d'évaluer ce travail en faisant partie de ce jury. Mes sincères remerciements.

Je remercie Monsieur Hadjel Mohamed, Professeur à l'Université d'Oran d'avoir accepté d'évaluer ce travail en faisant partie de ce jury. Mes sincères remerciements.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Kherroub Djamal Eddine, Maître de Conférences à l'Université d'Oran, de m'avoir aidé, et surtout les conseils scientifiques et les encouragements qu'il m'a accordés tout au long de cette thèse.

Je s'exprime mes remerciements à Monsieur Boucherdoud Ahmed et Delali Halima, pour m'aider toujours, durant de ces années d'études.

Mes grands remerciements pour toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, à mes amis et mes collègues.

**Khedidja Dahmani**

**Abstract:**

The scale formation in heat transfer surfaces in seawater desalination plants by multi stage flash processes (MSF). This scale is formed during the precipitation of salts containing in seawater such as calcium and magnesium carbonates. The pretreatment is based on the removal of the calcium and magnesium cations from seawater, using zeolite as cation exchanger and precipitator agents as: lime, soda ash, and mixture of soda ash with soda. DRX, SEM, and EDX analyses were employed to characterize the zeolite before and after pretreatment so as to demonstrate the change composition on the zeolite surface. The results revealed that the pretreatment by a mixture of soda ash (13g/L) and soda (4g/L) favor the precipitation of calcium and magnesium ions. The calcium and magnesium ion concentrations in seawater were reduced, respectively, from 620 mg/L and 644 mg/L to 5 mg/L and 9.11 27 mg/L.

**Keywords:** desalination; calcium carbonate; hydroxide magnesium; soda ash; lime.

**Résumé:**

La formation du tartre au niveau des surfaces chaudes de transfert de chaleur dans les usines de dessalement par le procédé à détente étagées (MSF). Ce dernier se forme s'il y a une précipitation de sels contenus dans l'eau de mer tels que les carbonates de calcium et de magnésium. Le prétraitement est basé sur l'élimination des cations de calcium et de magnésium de l'eau de mer, en utilisant la zéolite en tant qu'échangeur de cations et agent de précipitation tel que: chaux, carbonate de sodium et mélange de carbonate de sodium et de soude. Des analyses DRX, MEB et EDX ont été utilisées pour caractériser la zéolite avant et après le prétraitement afin de prouver la modification de la composition à la surface de la zéolite. Les résultats ont démontré que le prétraitement par un mélange de carbonate de sodium (13g/L) et de soude (4g/L) favorise la précipitation des ions calcium et de magnésium. Les concentrations en ions calcium et magnésium dans l'eau de mer ont été réduites respectivement de 620 mg/L et 644 mg/L à 5 mg/L et 9,11 mg/L.

**Mots clés:** dessalement; carbonate de calcium; hydroxyde de magnésium; carbonate de sodium; chaux.

**ملخص:**

إن تشكيل الرواسب على الأسطح الناشئة للحرارة و هذا في محطات التقطير لماء البحر, يتشكل هذا الراسب نتيجة ترسب الأملاح الموجودة في ماء البحر ككربونات الكالسيوم و المغنزيوم. إن معالجة مياه البحر تكون بإزالة الكالسيوم و المغنزيوم من ماء البحر, و ذلك باستعمال الزيوليت كمبدل للشوارد و معاملات الترسيب مثل الجير, رماد الصودا, وخليط من رماد الصودا مع الصودا, تم لتوصيف الزيوليت قبل وبعد المعالجة و ذلك بمعرفة التركيب الكيميائي للسطح الزيوليت مستعملا تحليلات DRX و SEM و EDX. النتائج أظهرت أن معالجة ماء البحر بخليط من الصودا 4 ملغم /ل و رماد الصودا 13ملغم /لتر أعطى نتائج جيدة. انخفض تركيز شوارد الكالسيوم و المغنزيوم, بترتيب كميالي. من 620 ملغم /ل و 644 ملغم/ل إلى 5 ملغم/ل, و 9,11 ملغم /ل

**الكلمات المفتاح:** تحليلية, كربونات الكالسيوم, هيدروكسيد المغنزيوم, رماد الصودا, الجير

## Liste des tableaux

Tableau II. 1 : Composition de l'EDM méditerranéenne.....	34
Tableau II. 2 : Variation de conductivité, de pH, de TDS et de salinité en fonction de variation de température de 11 à 23°C de l'EDM d'alimentation.....	37
Tableau II. 3 : Concentrations des cations et des anions dans les flux d'alimentation à des températures différentes de l'EDM.....	37
Tableau II. 4 : Variation de composition de l'EDM de KAHRAMA en fonction des températures différentes.....	38
Tableau II- 5 : Concentrations de carbonates, bicarbonates, et hydroxydes en fonction de TA et TAC.....	47
Tableau III.1 : pH, conductivité, chlorure de l'EDM en fonction de la masse de soude caustique à une température de 22°C.....	60
Tableau III. 2 : Conductivité, pH, carbonates et bicarbonates de l'EDM après l'addition des différentes quantités de carbonate de sodium à la température de 22°C.....	63
Tableau III.3. pH, conductivité, carbonates, bicarbonates, hydroxydes après addition différentes quantités de la chaux à 1000mL d'EDM.....	67

## Liste de figures

Figure I.1. Procédé de dessalement par distillation à simple effet .....	7
Figure I. 2. Procédé de dessalement par distillation à détente étagées (MSF) à passage unique (OT).....	11
Figure I. 3. Procédé de distillation à détente étagées (MSF) à recirculation de saumure (BR) .....	11
Figure I. 4. Procédé de distillation à multiple effets (MED).....	16
Figure I. 5. Procédé de distillation à compression mécanique de vapeur (CMV).....	17
Figure I. 6. Procédé de distillation à compression thermique de vapeur (CTV).....	18
Figure II. 1. PH-mètre type OHAUS.....	39
Figure II.2. Conductimètre type HANNA HI 2315.....	40
Figure II.3. Dosage du TH avant(A) et après (B) l'ajout (point de virage) l'EDTA.....	42
Figure II.4. Dosage de calcium avant (C) et après (D) l'ajout (point de virage) l'EDTA.....	43
Figure II.5. Dosage du chlorure avant et après (point de virage) l'ajout nitrate d'argent.....	45
Figure II. 6. TA avant(G) et après (H) l'ajout l'acide chlorhydrique.....	46
Figure II.7. TAC avant(G) et après (H) l'ajout l'acide chlorhydrique.....	46
Figure II .8. Structure chimique de l'EDTA.....	48
Figure II.9. Schéma de diffraction d'une famille de plans réticulaires (hkl), condition de Bragg.....	52
Figure II.10. Appareillage utilisé pour réaliser DRX.....	53
Figure II.11. Schéma de Poire d'interaction électrons- matière.....	54
Figure II.12. Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS ».....	55
Figure III.1. Variation de la concentration de calcium et de magnésium de l'EDM par addition d'hydroxyde de sodium.....	59
Figure III.2. Diminution du calcium et du magnésium de l'eau de mer par addition de carbonate de sodium.....	62
Figure III.3. Enlèvement du calcium et du magnésium par additionner NaOH à la solution filtrée de 13g/L de carbonate de sodium.....	64

Figure III.4. pH et concentration des ions de carbonates, bicarbonates, et hydroxydes dans la solution filtrée de 1000 mL d'EDM contenant 13 g de carbonate de sodium après addition différentes quantités de la soude.....	65
Figure III. 5. Enlèvement de calcium et de magnésium par addition de la chaux à l'EDM.....	66
Figure III.6. Diagramme de diffraction de rayons X de la zeolite avant (en noir) et après prétraitement (en rouge).....	69
Figure III.7. Image de MEB de la zéolite Z3125 avant (a) et après prétraitement (b).....	70
Figure III.8. Analyse EDX de la zéolithe Z3125 avant prétraitement.....	71
Figure III.9. Analyse EDX de la zéolithe Z3125 après prétraitement.....	72

### Introduction générale

L'eau douce est une matière brute essentielle dans notre vie, plusieurs pays dans le monde souffrent du manque de cette eau. Du fait de la croissance démographique et de la pollution des sources d'eau, l'eau devient de plus en plus rare avec ces changements climatiques [1]. Par conséquent, 97% de l'eau disponible sur la planète est contenue dans les mers et océans, et est salée [2].

L'Algérie se trouve parmi les pays qui souffrent aussi de la pénurie d'eau, et la demande en eau douce croît chaque année de 4 à 5%, tandis que les ressources en eau diminuent à cause de la dégradation et la pollution de ces ressources [3].

Le problème de l'eau douce représente un enjeu technique et économique, parmi les solutions en cours le développement pour palier au problème des ressources hydriques, la réutilisation des eaux usées et le dessalement de l'eau de mer, et des eaux saumâtres. Le dessalement de l'eau de mer offre une solution au sérieux problème de pénurie d'eau.

Deux procédés de dessalement sont utilisés : les procédés thermiques et les procédés membranaires. Les procédés thermiques sont basés sur la distillation qui mettent en jeu un changement de phase, et sont largement utilisés dans les pays où une source énergétique abondante. La distillation à détente étagée (MSF) et la distillation à multiples effets (MED) [4, 5] sont les procédés les plus couramment utilisés dans la plus part des régions du monde. La distillation MSF représente plus de 56% du mondial de dessalement. Ce procédé a été introduit à la fin des années 1950 et s'est depuis révélé extrêmement fiable et a fourni des unités à haute capacité de production [6].

Notre projet se base sur l'étude du dessalement de l'eau de mer par le procédé thermique, basé sur la distillation à détente étagée MSF. Ce procédé est la technologie la plus largement utilisée dans le monde de dessalement de l'eau de mer [7, 8], est un procédé d'évaporation et de condensation. L'eau de mer s'évapore en réduisant la pression et en augmentant la température. Les usines de distillation MSF fonctionnent généralement à une température comprise entre 90 et 120°C [9]. Le procédé MSF constitué de réchauffeur la

## Introduction générale

---

---

saumure, constitué d'évaporateur qui constitués de deux sections, une section de récupération de chaleur et une section de son rejet limitée par trois étages [10]. Il s'agit des installations très grandes, complexes et coûteuses, dans lesquelles de grandes quantités d'eau de mer et énergie sont consommées. Le procédé de distillation présente certains avantages par rapport aux autres procédés de dessalement de l'eau de mer tels que : fiabilité accrue, une durée de vie prolongée et une exigence plus faible en eau brute [11].

Dans ce contexte global du dessalement de l'eau de mer par le procédé thermique, KAHRAMA est la première entreprise en Algérie qui utilise le procédé de dessalement thermique par distillation à détente étagées (MSF). Ce complexe de dessalement de l'eau de mer comporte le système de filtrage, le système de pompage et le système de dessalement lui-même. Le système de dessalement consiste en trois unités identiques de dessalement, et les systèmes communs qui comportent le système de nettoyage par acide, les filtres de charbon actif et le système de traitement d'eau dessalée. Chaque unité de dessalement produit de l'eau distillée à un taux de 29.629 m<sup>3</sup> / jour avec la qualité de 5 ppm TDS en moyenne. Le problème majeur rencontré dans les distillateurs MSF à KAHRAMA est de dépôt de tartre au niveau de l'évaporateur et les surfaces de transfert de chaleur, ce qui réduit le rendement de production.

Les procédés de dessalement thermique MSF et MED sont deux principaux processus actuellement utilisés pour La production de l'eau douce à partir de l'eau de mer. Les problèmes les plus fréquents rencontrés dans ces deux procédés sont l'encrassement dû à la formation de tartre et la corrosion. La formation de tartre est principalement causée par la cristallisation de tartre alcalin de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium, et le tartre non alcalin de sulfate de calcium [12]. Ces tartres formés sur les surfaces de transfert de chaleur réduit le coefficient de transfert de chaleur, ce qui entraîne une augmentation de la consommation de l'énergie et les couts d'exploitation, en réduisant la production d'eau douce. Sans un contrôle efficace de tartre, cela peut entraîner l'arrêt éventuel de l'installation pour nettoyage.

Dans les procédés MSF, la formation de tartre alcalin dépend fortement de la température, du pH, du taux de libération de gaz carbonique, ainsi que la concentration des ions

## Introduction générale

---

---

bicarbonates, carbonates, calcium, et magnésium. Le dépôt de tartre non alcalin de sulfate de calcium limite la température de la saumure supérieure dans les distillateurs MSF jusqu'à 110-113°C [13]. Par conséquent, le principal risque de tartre dont la solubilité des sels minéraux diminue avec l'augmentation de la température. Donc, le dépôt de tartre constitue un problème majeur dans les distillateurs thermiques (MSF).

La formation de tartre dans les distillateurs MSF occupe les chercheurs depuis plusieurs années. Afin de contrôler ce problème sur les surfaces de transfert de chaleur, plusieurs méthodes de prévention de contrôle de tartre sont utilisées tels que : traitement par acide, traitement par des additifs chimiques comme des inhibiteurs de tartre, et le nettoyage mécanique par des billes en éponge [14]. Ces méthodes sont utilisées seules ou combinées. D'autre part, la formation de tartre non alcalin est contrôlée en maintenant la température supérieure de la saumure à une température inférieure à 122°C afin de limiter sa formation. Le prétraitement de l'eau d'alimentation entrant dans une unité de dessalement MSF implique une réduction de la salinité et une élimination des espèces formant le tartre. Il existe des méthodes de prétraitement: telles que la précipitation utilisant des agents de précipitation comme la chaux et la soude. La méthode de nanofiltration qui abaisse la concentration des espèces de tartre dans l'eau de mer, en particulier le calcium, le magnésium, le sulfate et le bicarbonate [15], et la méthode de décalcification par des résines échangeuses d'ions ont été utilisées pour adoucir de l'eau de mer, on utilise des produits minéraux tels les résines cationiques et les zéolites [16]. Ces méthodes de prétraitement sont des méthodes de l'adoucissement de l'eau de mer c'est-à-dire élimination des ions responsable à la dureté de l'eau de mer.

Dans ce contexte, notre travail est d'étudier le prétraitement de l'eau de mer d'alimentation par adoucissement avant son introduction dans les chambres d'évaporation, il s'agit d'éliminer les ions de calcium et magnésium de l'eau de mer en utilisant la zéolite commerciale Z3125 comme échangeuse d'ions, et des agents de précipitation tels que le carbonate de sodium, la chaux, la soude et le couplage soude –carbonate de sodium.

Après la description du sujet, de la problématique et de la méthodologie de réalisation de la thèse, le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique sur les procédés de

## Introduction générale

---

---

dessalement thermique, les procédés de formation du tartre et de son élimination par les adsorbants et nous terminerons ce chapitre par une synthèse bibliographique.

Le second chapitre consiste une étude expérimentale illustrant l'ensemble des méthodes et matériels utilisés et comportant les essais de caractérisation de l'eau étudiée, de la zéolithe et les tests d'élimination par adsorption des ions  $Mg^{+2}$  et  $Ca^{+2}$  par une étude comparative en utilisant plusieurs adsorbants

Les résultats obtenus seront discutés dans le dernier chapitre. On évoquera l'intérêt du choix de l'adsorbant et son impact sur l'environnement et nous terminerons cette étude par une conclusion et des perspectives.

## Références bibliographiques

- [1]. Retiel, N., F. Abdessemed, and M. Bettahar, Etude expérimentale d'un distillateur solaire plan amélioré. *Revue des Energies Renouvelables*, 2008. 11(4): p. 635-642.
- [2]. Maurel, A., Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels en eau douce. Edition : Technique et Documentation, Paris. 2001.
- [3]. Bechki, D. and H. Bouguettala, Etude comparative et optimisation des procédés de distillation solaire en vue de la production d'eau potable dans les zones arides sahariennes. Doctorat en sciences en génie mécanique. Université Hadj lakhdar Batna, 2011.
- [4]. Al-Sahali, M. and H. Ettouney, Developments in thermal desalination processes: Design, energy, and costing aspects. *Desalination*, 2007. 214(1-3): p. 227-240.
- [5]. Karagiannis, I.C. and P.G. Soldatos, Water desalination cost literature: review and assessment. *Desalination*, 2008. 223(1-3): p. 448-456.
- [6]. El-Dessouky, H., et al., Analysis of multistage flash desalination flashing chambers. *Chemical Engineering Research and Design*, 2004. 82(8): p. 967-978.
- [7]. Mizuno, H., et al., Thermal seawater desalination based on self-heat recuperation. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2013. 15(5): p. 765-769.
- [8]. Gray, S.R., et al., Seawater use and desalination technology. *Treatise on water science*, 2011. 4(0) : p.73-109.
- [9]. Khawaji, A.D., I.K. Kutubkhanah, and J.-M. Wie, Advances in seawater desalination technologies. *Desalination*, 2008. 221(1-3): p. 47-69.

## Introduction générale

---

---

[10]. Tleimat, B. and M. Tleimat, Developments in saline water distillation technology. *Desalination*, 1993. 93(1-3): p. 15-42.

[11]. Deng, R., et al., Integration of thermal energy and seawater desalination. *Energy*, 2010. 35(11): p. 4368-4374.

[12]. Al-Rawajfeh, A.E., CaCO<sub>3</sub>–CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system in falling film on a bank of horizontal tubes: Model verification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010. 16(6): p. 1050-1058.

[13]. Al-Rawajfeh, A.E., et al., Scale formation model for high top brine temperature multi-stage flash (MSF) desalination plants. *Desalination*, 2014. 350: p. 53-60.

[14]. Al-Hamzah, A.A. and C.M. Fellows, A comparative study of novel scale inhibitors with commercial scale inhibitors used in seawater desalination. *Desalination*, 2015. 359: p. 22-25.

[15]. Al-Rawajfeh, A.E., H.E. Fath, and A. Mabrouk, Integrated salts precipitation and nano-filtration as pretreatment of multistage flash desalination system. *Heat Transfer Engineering*, 2012. 33(3): p. 272-279.

[16]. Herrmann, C.C. and G. Klein, Zeolite a for selective calcium removal from brackish water?. *Reactive Polymers*, 1987. 5(3): p. 281-293.

# **Chapitre I**

## **Procédés de dessalement thermique et formation de tartre**

## Introduction

L'eau est essentielle de la vie, recouvrant environ 71% de la surface de la terre. Plus de 96,5% de l'eau de la planète est constitué d'eau de mers et d'océans [1], tandis que l'eau douce disponible représente moins de 0,5% de l'approvisionnement en eau totale de la planète [2]. Environ de 2,5% de la population mondiale n'a pas accès à une eau de qualité satisfaisante et/ou en quantité suffisante et plus de 80 pays sont confrontés à des graves problèmes d'eau [3]. La demande en eau douce continue à croître dans le monde entier, la rareté de l'eau douce est devenue une question critique dans nombreuses partie du monde, Cela du à la croissance démographique et aux conditions climatiques changeantes qui ont entraîné une baisse des précipitations.

Ils existent de nombreuses manières de résoudre le problème de la pénurie d'eau douce, telles que le transport de l'eau entre différents zones, la réutilisation des eaux usées dans l'industrie et l'agriculture et l'amélioration de gestion des ressources en eau [4]. Dans les zones arides, côtières et intérieures on a constaté que le dessalement des eaux de mers et d'océans peut être la seule solution au problème de la pénurie de l'eau douce [5].

Le dessalement est un processus de traitement qui sépare l'eau de mer salée en deux flux: un flux d'eau douce contenant une faible concentration de sels dissous et un flux de saumure concentrée. Ce processus nécessite une certaine forme d'énergie pour dessaler [2]. A la fin 1991, 8886 unités de dessalement d'une capacité de 15582 m<sup>3</sup>/j avaient été installées ou sous contrat dans le monde [6]. Le dessalement est apparu depuis les années 1950 dans des installations à grande échelle. Le nombre d'usines de dessalement en 1960 était de cinq unités, avec un taux de production mondiale est de 22,7×10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>/j, avec plus de 12500 unités de dessalement au fonctionnement. Le dessalement est utilisé pour l'approvisionnement en eau douce dans plus de 120 pays du monde. Actuellement, l'industrie du dessalement repose sur deux procédés principaux: dessalement thermique et dessalement par membranes [7]. En outre, il existe des méthodes d'échange d'ions, d'évaporation, etc. le dessalement thermique comprend la distillation à détentes étagées (MSF), la distillation à multiple effet (MED) et la compression de vapeur (VC). Les procédés

thermiques sont des procédés les plus utilisés dans monde de l'industrie de dessalement de l'eau de mer.

### I.1. Les procédés de distillation thermique

Les procédés thermiques ou de distillation utilisent l'énergie thermique. Dans ce process, l'eau de mer chauffée au point d'ébullition pour produire de la vapeur d'eau qui est ensuite condensée pour former de l'eau douce. Les principaux processus thermiques de dessalement sont décrits ci-dessous:

#### I.1.1. Procédé de distillation à simple effet

Le système de dessalement par distillation à simple effet a des applications industrielles très limitées. Ce système à un taux de performance thermique inférieur à un, c'est-à-dire, la quantité d'eau produite est inférieure à la quantité de vapeur de chauffage utilisée pour faire fonctionner le système. Comme illustré sur la (Figure I. 1), Les principaux composants de l'unité sont l'évaporateur et le préchauffeur d'alimentation ou le condenseur [8].

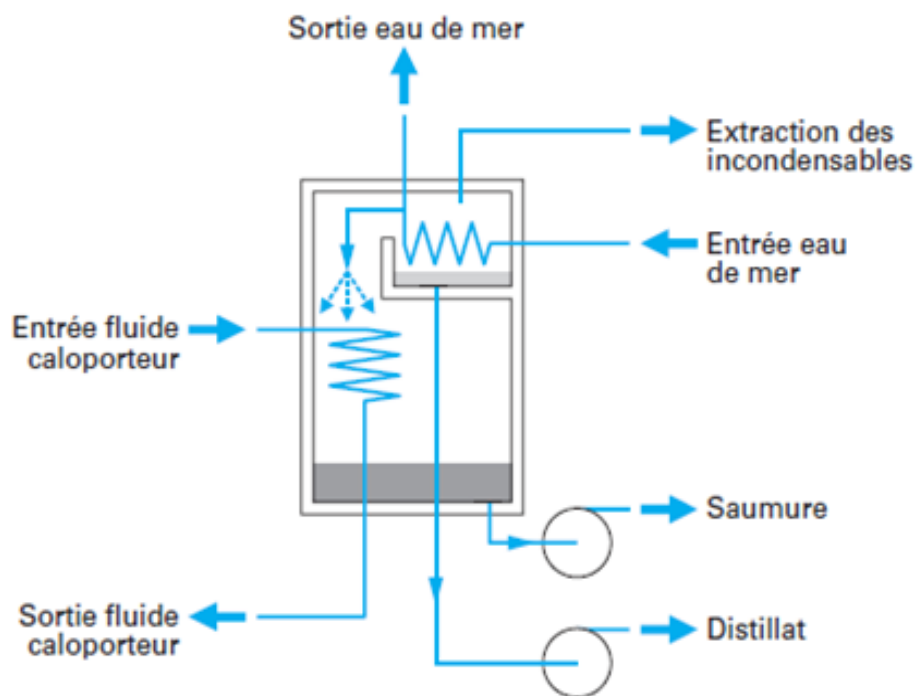


Figure I.1. Procédé de dessalement par distillation à simple effet [8]

### I.1.2. Procédé de distillation à détente étagées (MSF)

MSF est le procédé de dessalement thermique le plus utilisé dans l'industrie de dessalement, représentant près de 60% de la capacité de la production mondiale à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle [4]. C'est le procédé le plus fiable et de meilleure qualité de production d'eau douce. L'eau distillée produite à partir de l'usine de MSF a généralement une teneur en solides dissous totaux (STD) inférieure à 30ppm [9]. Le STD est introduit dans le distillat via des petites gouttes en phase vapeur qui passent à travers des démisters (éliminateurs des fines gouttelettes).

La distillation MSF est en cours de développement et adaptée aux applications à grande échelle, généralement avec des capacités supérieures à 5000m<sup>3</sup>/j. A l'heure actuelle, la plus grande usine MSF (Al Jubail, Arabie Saoudite) dispose d'une capacité de production d'eau de 60.000m<sup>3</sup>/j [10].

Il existe deux configurations de processus MSF, la configuration à passage unique (MSF-OT) et la configuration de recirculation de la saumure (MSF-BR). La configuration de MSF-OT consiste en deux sections : la section de récupération de chaleur et le réchauffeur de saumure qui sont représentés sur la (Figure I. 2). La configuration de recirculation de saumure (MSF-BR) comprend trois sections (Figure I. 3) : la section des étages de rejet de chaleur, la section des étages de récupération de chaleur et le réchauffeur de saumure [11]. Le nombre d'étages de détente de l'usine de MSF atteint généralement 40 étages [12].

Le procédé MSF est concept novateur dans lequel la formation de vapeur lieu dans la masse de liquide placé dans la surface des tubes chauds. La saumure chaude peut s'écouler librement et de se détendre dans une série de chambres. Cette caractéristique permet de conserver la saumure chaude concentrée dans des surfaces intérieures et extérieures des tubes chauds [13]. Dans le procédé MSF, l'eau de mer s'évapore en réduisant la pression et en augmentant la température, les usines MSF fonctionnent généralement à une température supérieure à 120°C.

L'eau de mer d'alimentation est extraite par des prises situées à environ 1Km des profondeurs de la mer. Une unité de prétraitement est fournie pour préparer l'eau de mer

d'alimentation. Le prétraitement comprend la préchloration et l'élimination des solides en suspension par filtration [14].

Dans le système MSF, le chauffage de l'eau de mer est réalisé dans un réchauffeur de saumure par de la vapeur à basse pression alimentée par une centrale de cogénération, telle qu'une turbine à gaz avec un générateur de vapeur à récupération de chaleur ou par la vapeur d'extraction d'une centrale à turbine à gaz [2]. L'eau de mer entrante dans le réchauffeur de saumure s'écoule dans les tubes de côté de l'échangeur de chaleur situés dans la partie supérieure de l'évaporateur. L'eau de mer chauffée s'écoule ensuite dans les chambres (étages) de détente de l'évaporateur où la pression ambiante est inférieure à celle de réchauffeur de saumure. Cette basse pression entraîne une ébullition brusque de l'eau salée. Les vapeurs formées lors de l'ébullition passent à travers des démisters avant de se condenser sur les tubes contenant l'eau salée d'entrée. Le condensat est recueilli dans les tuyaux et pompé comme un produit de l'usine (distillat). L'eau de mer restante du premier étage (saumure) passe à l'étage suivant avec une pression encore plus basse, afin d'évaporer davantage d'eau de production et d'augmenter le taux d'échange de chaleur. Le processus se poursuit jusqu'à ce que l'eau salée soit refroidie et évacuée [12,15].

Un avantage important de ce procédé, par rapport aux autres procédés de distillation, est que le tartre ne précipite pas sur les surfaces de transfert de chaleur, mais dans les chambres de détente. Cela permet aux surfaces de transfert de chaleur de rester propres et le nettoyage du système est rarement nécessaire [15].

Les installations de MSF nécessitent à la fois de l'énergie électrique et thermique avec une consommation d'énergie spécifique relativement élevée par rapport à d'autres technologies concurrentes telles que MED et RO.

Le processus MSF de recirculation de la saumure (BR) est plus répandu dans l'industrie où les étages de détentes ont réparties entre les sections de récupération de chaleur et rejet de chaleur.

Dans le processus de distillation MSF à passage unique (MSF-OT), l'eau de mer traverse ce processus, tandis que dans le processus MSF de recirculation de saumure (MSF-BR), une quantité d'eau de mer est utilisée et mélangée avec d'important flux de recyclage de

saumure provenant du dernier étage. Ainsi, le contrôle de la concentration en sel est obtenu avec moins d'encrassement. Le MSF-BR plus avantageux que le MSF-OT, avec moins d'alimentation en eau d'appoint, moins de consommation de produits chimiques pour le prétraitement de l'eau d'appoint, un taux de performance plus élevé. L'énergie est fournie au réchauffeur de saumure, puis éliminée dans la section de rejet de chaleur.

Tous les étages de récupération de chaleur sont identiques et ainsi que les étages de rejet de chaleur sont identiques. L'eau d'alimentation est aspirée par les tuyaux d'admission, prétraitée, préchlorée et l'élimination des solides en suspension par filtration. L'eau de mer froide pénètre dans les tubes du dernier étage du condenseur à une température initiale de l'eau de mer. Ensuite, l'alimentation en eau de mer chaude sortant de la section de rejet de chaleur est divisée en deux flux. Environ de 40% de l'eau de mer chaude quittant la section de rejet de chaleur est rejetée et environ de 60% de cette eau chaude est acheminée à l'évaporateur comme eau d'appoint afin de maintenir une concentration constante en sel dans la saumure en circulation dans l'évaporateur. La saumure recyclée est chauffée par la vapeur d'eau condensée du côté du condenseur/vapeur jusqu'à ce qu'elle sorte à une température élevée. Ensuite, il est chauffé par de la vapeur de réchauffeur de saumure jusqu'à la température supérieure de la saumure et pénètre dans la chambre de détente du premier étage. Après une détente successive, la saumure quitte l'unité [16,17].

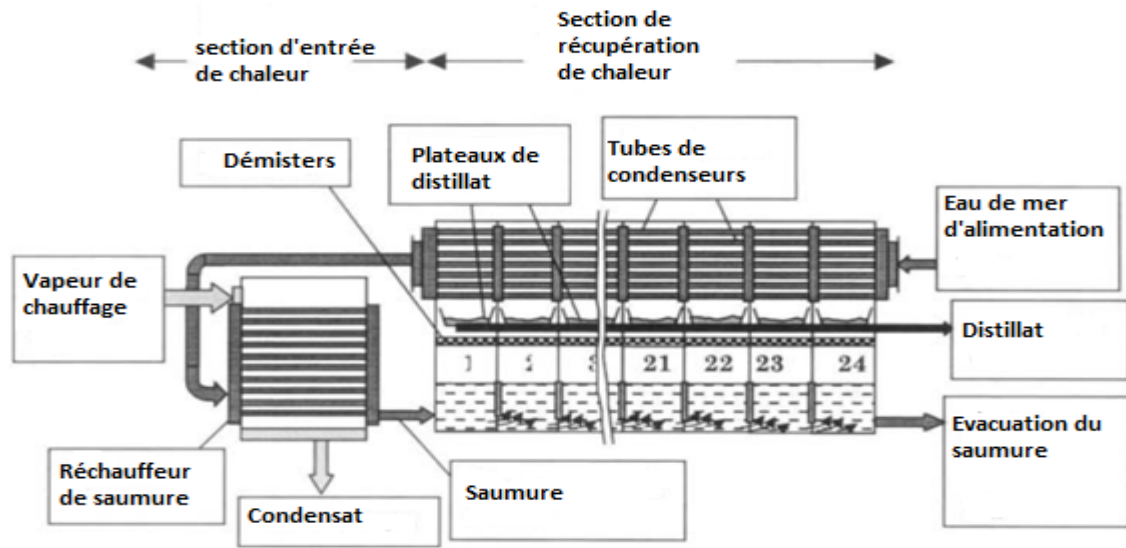


Figure I. 2. Procédé de dessalement par distillation à détente étagées MSF à passage unique (MSF-OT) [13]

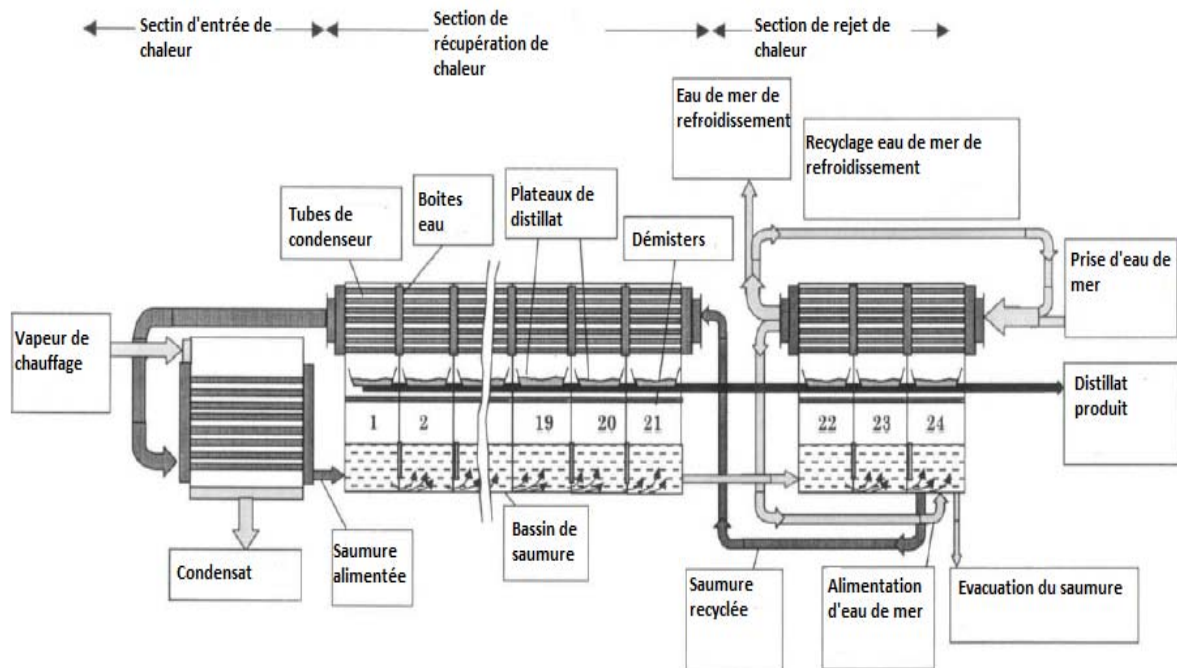


Figure I. 3. Procédé de distillation à détente étagées (MSF) à recirculation de saumure( BR) [13]

### **I.1.2.1. Description de l'unité de dessalement (MSF)**

L'unité de dessalement comprend les équipements suivants

#### **a) L'évaporateur**

Il est considéré comme le corps de l'unité de dessalement, il se compose d'étages de récupération de chaleur et d'étages de rejet de chaleur limités par trois étages. Dans les étages de récupération de chaleur, la chaleur des vapeurs condensées est récupérée par recirculation de la saumure, tandis que les étages de rejet de chaleur, elle est éliminée par refroidissement de l'eau de mer sous forme de chaleur perdue.

Chaque étage est composé de deux sections, une section supérieure et une inférieure qui sont séparées par des démisters. La section inférieure est une grande pièce appelée chambre de détente où l'eau de saumure passe à travers des démisters vers la partie supérieure. La vapeur pénètre dans la partie supérieure de la chambre de détente qui se compose de tubes de condensation sur lesquels elle se condense et tombe sous forme de gouttelettes d'eau distillée. Les gouttelettes sont collectées dans des plateaux de distillat. Les étages sont séparés par un mur, ayant cinq portes de sortie de saumure qui est son chemin vers l'étage suivant. Le dernier étage contient un bassin de purge de la saumure [14].

#### **b) Le réchauffeur de saumure**

C'est un échangeur de chaleur horizontal à calandre et à faisceau tubulaire en une seule passe avec de la vapeur se condensant au côté calandre et la saumure circule à l'intérieur du faisceau tubulaire. La vapeur condensée est collectée dans des réservoirs d'extraction situés sous le réchauffeur. Dans ce réchauffeur, la saumure est chauffée à une température maximale de 118°C.

Le choix de matériau de construction dépend du système (réchauffeur de saumure, récupération de chaleur et rejet de chaleur) [16].

**c) Le dégazeur**

C'est un réservoir cylindrique en acier inoxydable. Le dégazeur est utilisé pour éliminer l'oxygène dissous, le dioxyde de carbone et d'autres gaz de l'alimentation en eau de mer. Le dégazeur minimise la possibilité de corrosion des composantes de l'évaporateur, surtout sa calandre, en dégazant la teneur en oxygène dans l'eau d'appoint. L'eau sortant du dégazeur contient de l'oxygène dissous environ de 0,26ppm [14]. L'eau d'appoint dégazée s'écoule vers le dernier étage de l'évaporateur.

**d) Le système de vide**

Le système de vide se compose de deux éjecteurs de vapeur d'eau, du pré-condenseur, du condenseur de premier étage, du condenseur du second étage et l'éjecteur de vapeur Hogging. L'éjecteur de Hogging n'est utilisé que pendant le démarrage pour évacuer rapidement l'évaporateur. Le système de vide est utilisé pour éliminer les gaz non condensables de l'évaporateur et du réchauffeur de saumure. La vapeur à pression moyenne pour faire fonctionner les éjecteurs.

**e) Les démisters**

Les dispositifs anti buée sont installés sur la partie supérieure de chaque chambre de détente afin d'intercepter les gouttelettes d'eau salée entraînées par la vapeur et d'éviter leur transfert dans les faisceaux de tubes de condensation. L'encrassement et le bouchage des dispositifs anti buées dus à des additifs ou à des dépôts. Dans certaines usines, on a également signalé des chutes de mailles de démisters dues à la corrosion. Un nettoyage périodique par l'acide est nécessaire.

**f) Les pompes**

Les pompes jouent un rôle majeur dans l'usine de dessalement, l'installation de dessalement comprend les pompes suivantes:

-Pompes de recyclage de saumure: elles prélèvent l'eau du dernier étage, du dégazeur, et alimente le condenseur de dernier étage de récupération de chaleur.

-Pompes de distillat : elles extraient l'eau distillée du dernier étage vers le bac de stockage du distillat.

-Pompes d'évacuation de saumure : elles évacuent la saumure vers la mer.

-Pompes de condensat : elles retirent la vapeur condensée de l'appareil de chauffage et la pomper vers la centrale électrique.

### **g) Le système de récupération de gaz CO<sub>2</sub>**

Les gaz non-condensables(NCG) générés dans l'unité de dessalement sont utilisés pour être injectés dans le distillat du système de traitement d'eau. Le système de récupération de gaz CO<sub>2</sub> est prévu pour récupérer ce gaz non-condensable(NCG), et envoyer ce dernier dans les filtres de charbon activé pour être désodorisé.

### **I.1.3. Procédé de distillation à multiples effets (MED)**

La distillation à multiples effets (MED) a été le premier procédé thermique utilisé pour le dessalement de l'eau de mer [11]. Et il est très efficace thermodynamiquement [17]. Il est largement utilisé dans l'industrie où le process a été développé à l'origine, et plus économique en énergie que les systèmes MSF. L'évaporation à plusieurs étages est utilisée depuis plusieurs années pour la purification des solutions, ainsi que le dessalement de l'eau de mer depuis 45 ans [15].

MED se déroule dans une série de chambres ou des effets pour rendre le processus plus efficace et utilise le principe de l'évaporation et de condensation à des pressions ambiantes réduites [18,19].

Comme indiquée sur la (Figure I. 4), Un système MED se compose principalement d'un nombre d'évaporateurs à simples effets en série et d'un condenseur final. Il est également doté d'un système de ventilation, des boites de détente de distillat, l'installation d'alimentation et de rejet d'eau de mer en tant qu'équipement auxiliaire. Dans chaque évaporateur, il y a un faisceau de tubes de transfert de chaleur, un démister et un espace de vapeur.

Le processus MED permet à l'alimentation en eau de mer, après avoir été préchauffée dans le dernier condenseur, d'être acheminée dans des proportions égales vers différents effets. L'eau est pulvérisée ou autrement répartie sur la surface des tubes de l'évaporateur sous forme d'un film mince après avoir été portée à l'ébullition et une évaporation rapide. Les surfaces de l'évaporateur du premier effet sont chauffées par de la vapeur provenant d'une chaudière ou autre source. La vapeur à l'intérieur est condensée sur le côté opposé des tubes et le condensat de vapeur est recyclé vers la centrale pour l'alimentation en eau de la chaudière.

Seule une partie de l'eau de mer appliquée aux tubes dans le premier effet est évaporée. L'eau d'alimentation restante est transmise au deuxième effet, où elle est à nouveau appliquée à un faisceau de tubes. Ces tubes sont à leur tour chauffés par la vapeur du premier effet. Celles-ci sont utilisées pour chauffer les surfaces des effets suivants. Les vapeurs produites dans le dernier effet sont condensées dans le dernier condenseur, ainsi que le condensat du condenseur, est recueilli sous forme d'eau de production. Ce processus est répété jusqu'au dernier effet, avec 8 à 16 effets dans une grande usine [2, 4, 18-20].

Les installations modernes de distillation à effets multiples sont essentiellement de développement du procédé le plus ancien à tubes immergés utilisés pour dessaler de grandes quantités d'eau de mer. Les unités MED modernes utilisent des évaporateurs à film tombant horizontaux ou verticaux. Le procédé de dessalement à multi effets à tube horizontal à basse température est thermodynamiquement plus efficace que tous les procédés de distillation thermique [2, 4, 21].

Outre de l'industrie de dessalement, le processus d'évaporation à multiple effets se trouve dans les industries des produits alimentaires, des pâtes et papiers, du pétrole et de la pétrochimie [13].

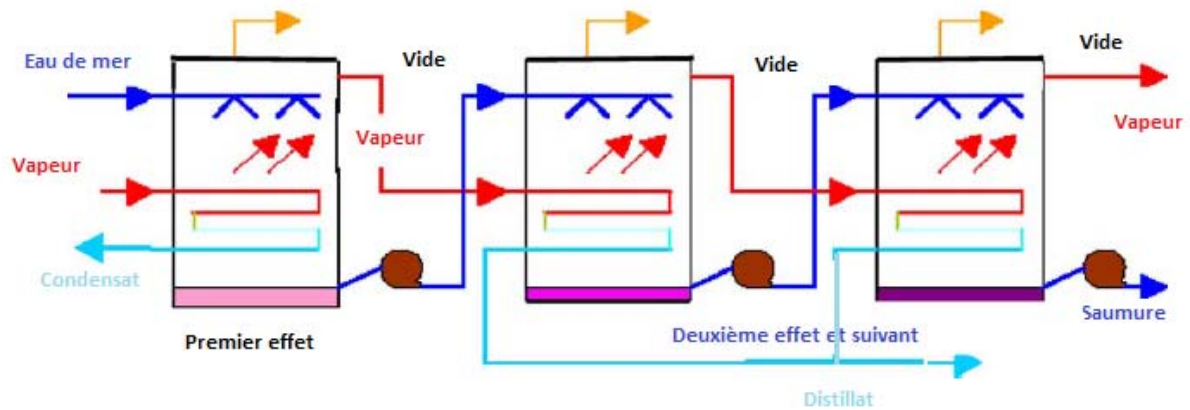


Figure I. 4. Procédé de distillation à multiple effets (MED) [19]

#### I.1.4. Procédé de distillation à compression de vapeur (CV)

Dans le procédé à compression de vapeur, la chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau de mer provient de la compression de la vapeur. Les usines de compression de vapeur utilisent le principe de la réduction de la température d'ébullition en réduisant la pression [2].

Dans ce processus [15], l'eau d'alimentation est préchauffée à l'aide d'un échangeur de chaleur ou d'une série d'échangeurs de chaleur par évacuation de la saumure chaude. Le compresseur crée un vide dans l'évaporateur, puis comprime la vapeur extraite de l'évaporateur et la condense à l'intérieur d'un faisceau de tubes. L'eau de mer est pulvérisée à l'extérieur du faisceau de tubes chauffés où elle bouillit et s'évapore partiellement, produisant plus de vapeur. Après la production de vapeur, elle est ensuite comprimée pour augmenter sa pression et par conséquent sa température de saturation avant qu'elle ne soit renvoyée dans l'évaporateur en tant que vapeur chauffante.

La vapeur produite dans le dernier effet ou dans l'effet unique (pour de petites unités) est aspirée par un compresseur. Après compression, la température de saturation de la vapeur à haute pression est augmentée. Cette vapeur peut donc être utilisée (elle est envoyée dans les tubes du faisceau tubulaire) pour porter à ébullition l'eau de mer dans l'évaporateur où règne une pression plus faible. La vapeur à haute pression est ainsi condensée et se transforme en eau distillée liquide et le cycle se reproduit avec la vapeur produite par l'évaporation partielle de l'eau de mer.

Les principaux composants de l'unité de compression de vapeur sont : l'évaporateur, l'éjecteur de vapeur et le réchauffeur d'alimentation ou le condenseur. L'évaporateur comprend un échangeur de chaleur évaporateur et condenseur, un espace de vapeur, un système de distribution d'eau et un éliminateur de fines gouttelettes. D'autres part, le réchauffeur d'alimentation ou la prise de chaleur est généralement un condenseur de surface à contre-courant.

Actuellement [11], deux procédés de compression de vapeur sont largement utilisés : la compression mécanique de vapeur (CMV) (Figure I. 5), dans laquelle un compresseur mécanique est utilisé et la compression thermique de vapeur (CTV) (Figure I. 6), dans laquelle un thermo compresseur est utilisé pour augmenter la pression de vapeur. Ces méthodes de compression de vapeur sont généralement utilisées en association avec d'autres méthodes, en particulier avec le distillateur à multiple effets (MED).

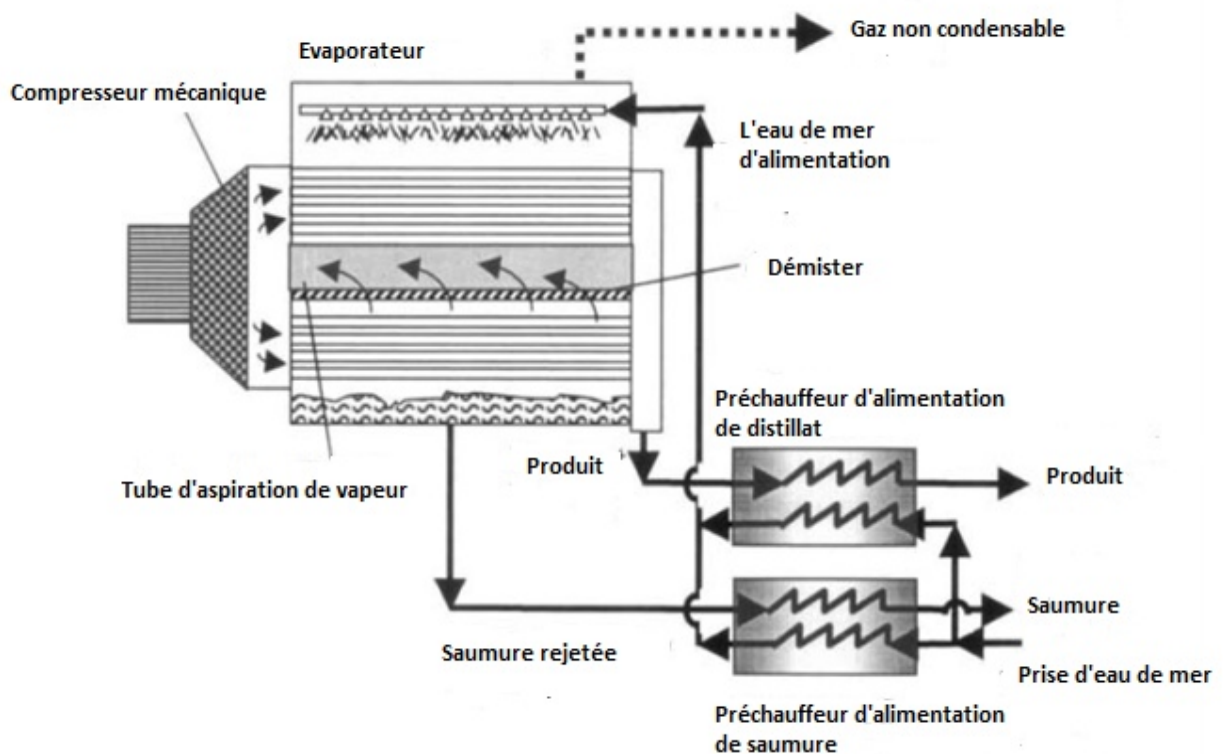


Figure I. 5. Procédé de distillation à compression mécanique de vapeur (CMV) [13]

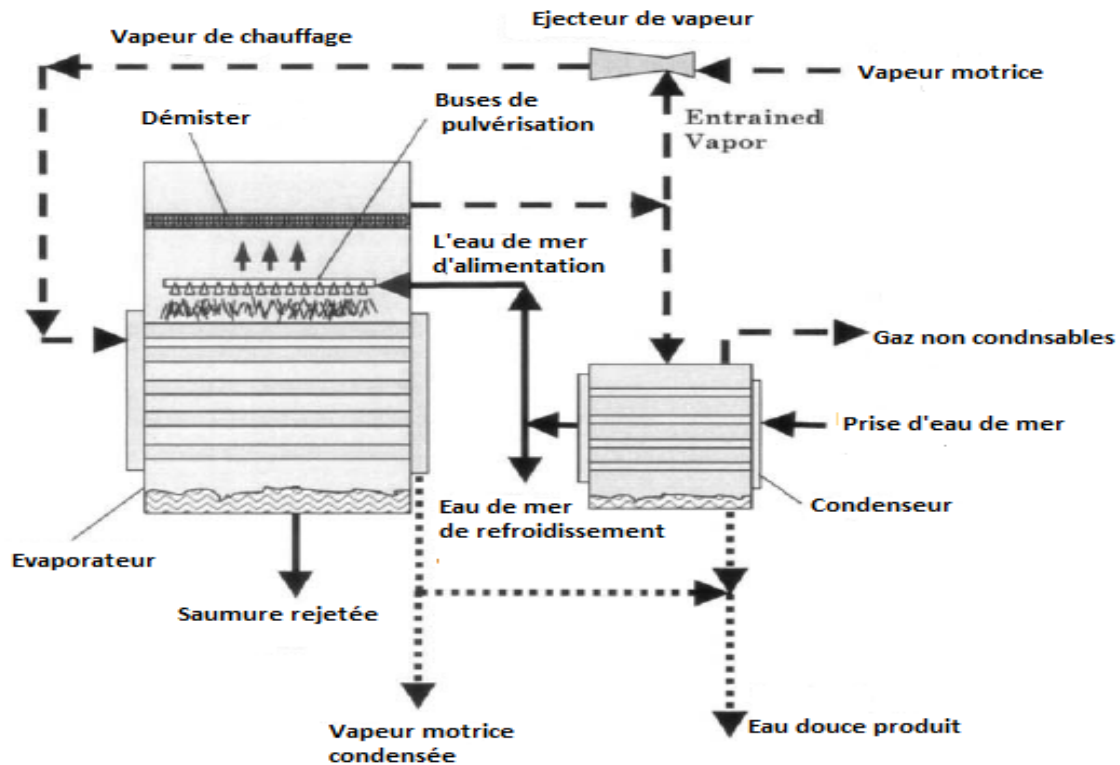


Figure I. 6. Procédé de distillation à compression thermique de vapeur (CTV) [13]

## I.2. Dureté de l'eau de mer

La dureté est causée par tous les cations de métaux divalents présents qui réagissent avec certains anions tels le carbonate et le sulfate pour former un précipité. Les principaux cations métalliques responsables à la dureté sont le calcium et le magnésium, la somme de ces concentrations appelée dureté totale [22]. La dureté de l'eau est un paramètre important dans plusieurs types d'applications, telles que la production d'eau potable, d'eau de refroidissement ou d'alimentation des chaudières.

Les sels de calcium présents dans les dépôts de carbonates, le calcium en particulier est abondant dans les eaux de surface et souterraines.

Sous l'effet de différents facteurs : augmentation de la température, libération de gaz carbonique, les ions de calcium et magnésium se cristallisent en formant avec le gaz carbonique, du carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium appelé le tartre alcalin. Cette cristallisation, après un échauffement important des cristaux, se fait généralement

sous forme d'aragonite (cristaux orthorhombiques) ou sous forme de calcite (cristaux rhomboédriques).

Le sulfate de calcium est l'un des tartres les courants dans les processus de dessalement de l'eau de mer, est appelé aussi le tartre non alcalin.

### **I.2.1. Encrassement et la formation de tartre**

L'encrassement dans les distillateurs MSF occupe les chercheurs depuis de nombreuses années. Beaucoup de travail a été fait et il reste encore à faire pour comprendre pleinement le rôle de divers composants et leurs interactions y compris les techniques de contrôle du tartre. L'encrassement, dû à la formation de tartre, est l'accumulation de couches indésirables de matériaux solides sur la surface de transfert de chaleur. Avec le temps ces matériaux s'accumulent et forment un film d'encrassement, ce qui entraîne une augmentation de la résistance thermique et réduit les performances de l'équipement de traitement [23]. La performance des installations de dessalement de distillation à détentes étagées (MSF) dépend principalement de l'état des surfaces de transfert de chaleur. Par conséquent, le tartre sur ces surfaces contenant des sels peuvent diminuer le coefficient de transfert de chaleur et réduire l'efficacité de son processus, ce qui entraîne une perte importante de production [24]. De plus, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de tartre entraîne une réduction du passage de l'eau de mer dans les tubes et par conséquent une augmentation de la consommation de l'énergie. L'eau de mer a tendance de causer des problèmes de formation du tartre et d'encrassement dûs aux sels dissous et aux solides en suspension. A haute température l'eau contient des sels minéraux qui le rend responsable à la formation du tartre. Cela peut entraîner des arrêts de l'installation pour le nettoyage [25]. La formation de tartre dans les distillateurs de MSF due à la précipitation de sels présents dans l'eau de mer. Il résulte de l'hydrolyse par décomposition de l'ion bicarbonate de l'eau de mer lorsque la température du procédé augmente. Les dépôts de tartre se déposent principalement sous l'effet thermique. En fait, le chauffage de l'eau de mer diminue la solubilité du dioxyde de carbone, le pH augmente et finalement le tartre précipite. Deux types de tartre peuvent se former dans les distillateurs de l'eau de mer, le tartre alcalin de

carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium, et le tartre non alcalin de sulfate de calcium. Les distillateurs MSF fonctionnent généralement à une température pouvant atteindre 120°C [23]. Le carbonate de calcium est la principale substance formée jusqu'à une température de l'eau de mer de 90°C, tandis que l'hydroxyde de magnésium se forme principalement à des températures supérieures de 95 à 100°C. Actuellement, on évite le tartre de sulfate de calcium en limitant la concentration de la saumure et la température de fonctionnement de l'évaporateur [24].

### I.2.1.1. Tartre alcalin

Les tartres les plus fréquents observés dans les distillateurs MSF sont à la base de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , ou hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , soient les deux. Les deux sont appelés des tartres alcalins. La formation de tartre alcalin de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium dépend de la température, du pH, du taux de libération de dioxyde de carbone ainsi que les concentrations des ions de bicarbonates, de carbonates, de calcium et de magnésium [26, 27]. L'abondance des ions de magnésium dans l'eau de mer et l'extrême solubilité de l'hydroxyde de magnésium conduira rapidement à sa formation.

Lorsque on chauffe l'eau à une température supérieure à 45°C, l'ion bicarbonate se décompose en ions carbonate d'après la réaction (R.I.1) [24, 28, 29]:



Cela provoque la précipitation du carbonate de calcium selon la réaction (R.I.2)



A des températures encore plus élevées ( $\geq 80^\circ\text{C}$ ), les ions carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  s'hydrolyse pour former les ions de l'hydroxyde  $\text{OH}^-$  selon la réaction (R.I.3)



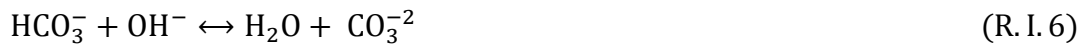
Les ions hydroxyde  $\text{OH}^-$  résultant conduisant à la précipitation de l'hydroxyde de magnésium d'après la réaction suivante selon la réaction (R.I.4)



Le pH de l'eau de mer se situe généralement entre 7,7 et 8,3. A pH élevé ( $\geq 8,8$ ), l'ion bicarbonate se décompose à la suite d'une réaction unimoléculaire (R.I.5)



Permettant la précipitation primaire de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  à basse température, parallèlement à la réaction (R.I.5) la neutralisation de  $\text{HCO}_3^-$ , s'effectue comme suit (R.I.6) :



Provoquent la précipitation ultérieure du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ .

Le carbonate de calcium et l'hydroxyde de magnésium possèdent une solubilité inverse, c'est-à-dire la solubilité des deux composés diminue avec l'augmentation de la température. La formation du tartre liée au système carbonate de la saumure.

### I.2.1.2. Tartre non alcalin de sulfate de calcium

Le problème de tartre est principalement centré sur le sulfate de calcium, qui se forme généralement à des températures plus élevées [30]. Les dépôts de sulfate de sulfates résultent de la cristallisation directe de l'eau de mer. Il peut exister en six phases solides différentes, sulfate de calcium dihydraté ou gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), sulfate de calcium hémihydraté ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) et sulfate de calcium anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ). La majeure partie du sulfate de calcium déposée dans les usines de dessalement de l'eau de mer se présente sous forme de d'hémihydraté [31-33]. Les minéraux sulfatés sont insolubles sous forme de d'hémihydraté, et ils sont insolubles dans les produits chimiques courants et leur développement dans un distillateur doit être évité par tous les moyens. Ceci est réalisé en faisant fonctionner l'usine à des températures et/ou des concentrations de saumure ne permettant pas des conditions de saturation et de précipitation [34, 35].

Le sulfate de calcium est deux fois plus soluble que le carbonate de calcium, si le carbonate de calcium et le sulfate de calcium sont présents dans une solution et à des températures plus élevées, le sulfate de calcium devient plus influent, car le tartre de carbonate de calcium, s'il n'a pas inhibé commence à précipiter à des températures plus basses.

Le gypse et l'anhydrite sont les formes prédominantes car ils précipitent à une température inférieure à 100°C par contre l'hémihydrate domine aux températures supérieures à 102°C [33].

### I.2.2. Traitement du tartre

La lutte contre la formation de tartre et de boues sur les surfaces internes des tubes de transfert de chaleur des réchauffeurs de saumure et des sections de récupération de chaleur dans les usines de dessalement de l'eau de mer MSF est une opération très importante. Avec le développement des produits chimiques, on a étudié la température maximale où l'efficacité des produits chimiques utilisées pour supprimer la formation de tartre [36]. L'inhibition de tartre est l'une des méthodes de traitements suivantes :

1. L'utilisation d'un acide pour provoquer l'épuisement des carbonates présents dans l'eau de mer représentant une méthode de traitement acide.
2. L'utilisation d'inhibiteur de tartre disponible dans le commerce, connu sous le nom de méthode de traitement additif chimique.
3. L'utilisation combinée des deux méthodes, c'est-à-dire utilisation d'inhibition de tartre suivi par un nettoyage acide est une méthode hybride.

#### I.2.2.1. Nettoyage par l'acide

Le traitement acide est une méthode ancienne utilisée dans les anciennes usines de dessalement MSF. L'acidification de l'eau de mer à un pH d'environ de 4 pour éviter la décomposition de l'ion bicarbonate. L'acide sulfurique dilué est utilisé dans cette méthode qui réagit avec le bicarbonate présent dans l'eau de mer. Cette réaction produit le gaz carbonique et l'eau comme indiqué dans la réaction suivante (R.I.7):



D'autres acides ont été testés pour contrôler le pH, mais leurs coûts sont plus élevés par rapport à l'acide sulfurique. De même, l'acidification par injection de faibles concentrations de gaz carbonique CO<sub>2</sub> dans l'alimentation en eau de mer est une technique utilisée dans les petites installations [28].

### **I.2.2.2. Injection d'un inhibiteur chimique du tartre**

Les inhibiteurs de tartre sont utilisés dans les usines d'évaporation de l'eau de mer depuis plusieurs années. Ils doivent présenter une stabilité thermique suffisante et être en mesure d'empêcher efficacement les sels de l'eau dure. Les inhibiteurs de tartre sont des substances inorganiques ou organiques polymériques ayant la capacité d'adsorber sur les surfaces des noyaux cristallins, ce qui les empêche de se développer davantage ou ralentir le processus de croissance. Le principe de base de l'inhibiteur de tartre est d'agir comme une forme de coagulant pour les carbonates de calcium et de magnésium, afin de les transformer en une boue fine inoffensive. Cependant, le traitement avec les aditifs chimiques doit être accompagné par un nettoyage à l'aide des billes en éponge qui élimine la boue [37, 38].

## **I.3. Techniques d'adoucissement**

Les techniques d'adoucissement font appel à trois procédés, à savoir la décarbonatation qui n'élimine que les ions calcium et magnésium liés aux bicarbonates, il s'agit alors d'un adoucissement partiel, et l'adoucissement total qui élimine l'ensemble des ions calcium et magnésium, mais sans modifier l'alcalinité de l'eau.

### **I.3.1. Adoucissement par décarbonatation**

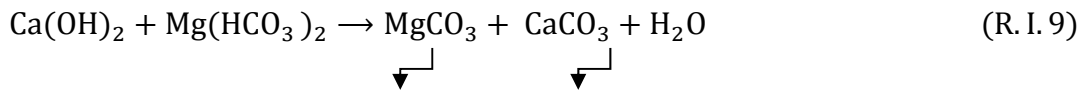
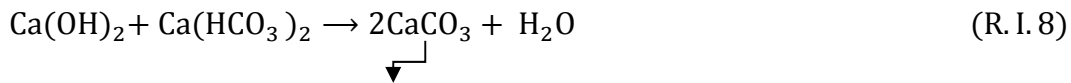
Dans cette catégorie de procédés, on élimine simultanément la dureté (TCa et éventuellement TMg) et les bicarbonates et carbonates (TAC) qui lui sont associés. Parmi les procédés de décarbonatation, on trouve :

1. La décarbonatation à la chaux ;
2. La décarbonatation à la soude ;
3. La décarbonatation sur résines échangeuses d'ions de type carboxylique, régénérée par un acide.

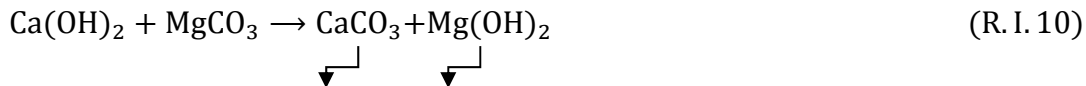
#### **I.3.1.1. Décarbonatation à la chaux**

Ce traitement, qui est mis en œuvre dans un réacteur-décanteur, abaisse les titres en calcium et en magnésium de l'eau par précipitation sous forme de carbonate et

d'hydroxyde, respectivement. On assiste donc, simultanément à un abaissement du TAC, d'où le procédé qui est basé sur les réactions suivantes :



Puis, avec un excès de chaux :



Si les doses de réactif sont exactement ajustées, on réduit l'alcalinité de l'eau à la solubilité théorique du système  $\text{CaCO}_3 + \text{Mg(OH)}_2$  qui est comprise entre 8,8 et 13,2 mg/L dans les conditions usuelles de concentration et de température. Cependant, cette valeur limitée peut être augmentée dans la pratique par la présence d'impuretés organiques, lesquelles peuvent toutefois être éliminées par une clarification préalable. Pour atteindre ce résultat optimal, le calcul de la dose D de chaux peut être basé, en général, sur l'équation suivante (E.I.1):

$$D(\text{g. m}^{-3}) = 7,4 \times (C + \text{TAC} + \text{TMg}) \quad (\text{E. I. 1})$$

Avec :

C : teneur en  $\text{CO}_2$  libre, en °F (4,4 mg/L pour 1 °F)

TAC et TMg en °F

Si l'on n'a besoin que d'un abaissement limité du TAC et/ou du TCa (décarbonatation partielle), la dose de chaux sera limitée, suivant le paramètre principal considéré (E.I.2) et (E.I.3), à :

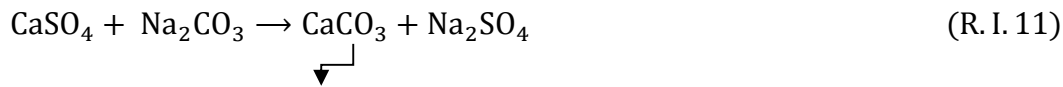
$$D = 7,4 \times (C + \Delta\text{TAC}) \quad (\text{E. I. 2})$$

Ou :

$$D = 7,4 \times (C + \Delta\text{TCa}) \quad (\text{E. I. 3})$$

La décarbonatation à la chaux peut en outre être associée à :

1. Un adoucissement plus poussé (en cas de présence de dureté calcique non carbonatée, c'est-à-dire lorsque  $\text{TCa} > \text{TAC}$ ) par addition de carbonates de sodium, par exemple (R.I.11) :



2. Un désiliciage par addition d'aluminat de sodium.

Parfois, la chaux peut être remplacée par la soude.

La réaction de la chaux sur les bicarbonates alcalino-terreux produit du carbonate de calcium, mais la cinétique de cristallisation est très lente. On l'améliore donc en mettant en contact l'eau additionnée de chaux avec les dépôts de carbonate déjà formés dans le décanteur.

Il existe deux grandes catégories d'appareils :

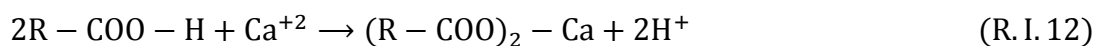
Appareils à recirculation de boues.

Appareils à contact granulaire.

### I.3.1.2. Décarbonatation sur résines

Procédé de traitement qui revient, en fait aussi, à un adoucissement partiel de l'eau par fixation des ions de calcium liés aux bicarbonates (dureté temporaire).

L'eau à traiter passe sur un lit de résine cationique (carboxylique) qui échange les ions calcium ( $\text{Ca}^{+2}$ ) contre des ions hydrogènes ( $\text{H}^+$ ) (R.I.12) :



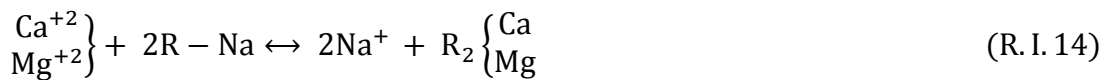
Ces ions hydrogène réagissent avec les ions bicarbonates selon la réaction (R.I.13) pour former de l'eau et du gaz carbonique éliminé ensuite sur une tour de dégazage.



La régénération de la résine saturée s'effectue avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

### I.3.2. Adoucissement par permutation sodique

L'adoucissement sur résines échangeuses de cations sous la forme ionique sodium permet la substitution, aux ions  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$  présents dans l'eau, d'ions  $\text{Na}^+$  fixés sur la résine, selon la réaction réversible (R.I.14) :



Lorsque la résine est saturée, on la régénère avec une saumure concentrée de chlorure de sodium.

Dans cette technique, l'eau qui a percolé au travers de la résine en sort complètement adoucie (TH voisin de zéro), mais contrairement à la technique de la décarbonatation, son alcalinité et sa minéralisation globale ne sont pas modifiés : ses sels de calcium et de magnésium se sont transformés en sels de sodium [39].

### Références bibliographiques

- [1]. Kaminski, W., J. Marszalek, and E. Tomczak, Water desalination by pervaporation—Comparison of energy consumption. *Desalination*, 2018. 433: p. 89-93.
- [2]. Khawaji, A.D., I.K. Kutubkhanah, and J.-M. Wie, Advances in seawater desalination technologies. *Desalination*, 2008. 221(1-3): p. 47-69.
- [3]. Karagiannis, I.C. and P.G. Soldatos, Water desalination cost literature: review and assessment. *Desalination*, 2008. 223(1-3): p. 448-456.
- [4]. He, T.-x. and L.-j. Yan, Application of alternative energy integration technology in seawater desalination. *Desalination*, 2009. 249(1): p. 104-108.
- [5]. El-Dessouky, H., et al., Analysis of multistage flash desalination flashing chambers. *Chemical Engineering Research and Design*, 2004. 82(8): p. 967-978.
- [6]. El-Dessouky, H., H.I. Shaban, and H. Al-Ramadan, Steady-state analysis of multi-stage flash desalination process. *Desalination*, 1995. 103(3): p. 271-287.
- [7]. Ettouney, H. and H. El-Dessouky, Teaching desalination. *Desalination*, 2001. 141(2): p. 109-127.
- [8]. Danis, P., Dessalement de l'eau de mer. Edition: Techniques Ingénieur, 2003.
- [9]. Al-Wazzan, Y. and F. Al-Modaf, Seawater desalination in Kuwait using multistage flash evaporation technology—historical overview. *Desalination*, 2001. 134(1-3): p. 257-267.
- [10]. AbouRayan, M., Desalination Technologies as a Response to Water Strategy Problems (Case Study in Egypt), in *Water Security in the Mediterranean Region 2011*, Springer. p. 339-352.

- [11]. Rayan, M.M.A. and B. Djebedjian, Advances in desalination technologies: solar desalination, in Potable Water2014, Springer. p. 181-211.
- [12]. Mizuno, H., et al., Thermal seawater desalination based on self-heat recuperation. Clean Technologies and Environmental Policy, 2013. 15(5): p. 765-769.
- [13]. El-Dessouky, H.T. and H.M. Ettouney, Fundamentals of salt water desalination2002: Elsevier.
- [14]. Al-Hengari, S., M. El-Bousiffi, and W. El-Mudir, Performance analysis of a MSF desalination unit. Desalination, 2005. 182(1-3): p. 73-85.
- [15]. Gray, S.R., et al., Seawater use and desalination technology. Treatise on water science, 2011. 4(0) : p.73-109.
- [16]. Malik, A.U., et al., Materials performance and failure evaluation in SWCC MSF plants. Desalination, 1994. 97(1-3): p. 171-187.
- [17]. Eltawil, M.A., Z. Zhengming, and L. Yuan, A review of renewable energy technologies integrated with desalination systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(9): p. 2245-2262.
- [18]. Tleimat, B. and M. Tleimat, Developments in saline water distillation technology. Desalination, 1993. 93(1-3): p. 15-42.
- [19]. Raluy, G., L. Serra, and J. Uche, Life cycle assessment of MSF, MED and RO desalination technologies. Energy, 2006. 31(13): p. 2361-2372.
- [20]. Mezher, T., et al., Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies. Desalination, 2011. 266(1-3): p. 263-273.
- [21]. Al-Mutaz, I.S. and I. Wazeer, Comparative performance evaluation of conventional multi-effect evaporation desalination processes. Applied Thermal Engineering, 2014. 73(1): p. 1194-1203.
- [22]. MacAdam, J. and P. Jarvis, Water-formed scales and deposits: types, characteristics, and relevant industries, in Mineral Scales and Deposits2015, Elsevier. p. 3-23.
- [23]. Al-Anezi, K. and N. Hilal, Scale formation in desalination plants: effect of carbon dioxide solubility. Desalination, 2007. 204(1-3): p. 385-402.
- [24]. Patel, S. and M.A. Finan, New antifoulants for deposit control in MSF and MED plants. Desalination, 1999. 124(1-3): p. 63-74.

- [25]. Alsadaie, S.M. and I.M. Mujtaba, Dynamic modelling of Heat Exchanger fouling in multistage flash (MSF) desalination. *Desalination*, 2017. 409: p. 47-65.
- [26]. Al-Rawajfeh, A.E., Modeling of alkaline scale formation in falling film horizontal-tube multiple-effect distillers. *Desalination*, 2007. 205(1-3): p. 124-139.
- [27]. Al-Rawajfeh, A.E., Simultaneous desorption–crystallization of CO<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub> in multi-stage flash (MSF) distillers. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2008. 47(12): p. 2262-2269.
- [28]. El Din, A.S., M. El-Dahshan, and R. Mohammed, Inhibition of the thermal decomposition of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> A novel approach to the problem of alkaline scale formation in seawater desalination plants. *Desalination*, 2002. 142(2): p. 151-159.
- [29]. Dooly, R. and J. Glater, Alkaline scale formation in boiling sea water brines. *Desalination*, 1972. 11(1): p. 1-16.
- [30]. Glater, J., K.S. Murdia, and R. Dooly, Calcium sulfate hemihydrate scaling threshold enhancement by magnesium ion augmentation. *Desalination*, 1974. 14(2): p. 197-207.
- [31]. Al-Rawajfeh, A.E., Influence of seawater composition on CO<sub>2</sub> release and scaling in multi-stage flash (MSF) distillers from different arabian gulf intakes. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2010. 1(1): p. 43.
- [32]. Chong, T. and R. Sheikholeslami, Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation. *Chemical engineering science*, 2001. 56(18): p. 5391-5400.
- [33]. Sheikholeslami, R. and H. Ong, Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M. *Desalination*, 2003. 157(1-3): p. 217-234.
- [34]. El Din, A.S., M. El-Dahshan, and R. Mohammed, Scale formation in flash chambers of high-temperature MSF distillers. *Desalination*, 2005. 177(1-3): p. 241-258.
- [35]. Helalizadeh, A., H. Müller-Steinhagen, and M. Jamialahmadi, Mixed salt crystallisation fouling. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2000. 39(1): p. 29-43.
- [36]. Ghani, S. and N.S. Al-Deffeeri, Impacts of different antiscalant dosing rates and their thermal performance in Multi Stage Flash (MSF) distiller in Kuwait. *Desalination*, 2010. 250(1): p. 463-472.
- [37]. Al-Deffeeri, N.S., Heat transfer measurement as a criterion for performance evaluation of scale inhibition in MSF plants in Kuwait. *Desalination*, 2007. 204(1-3): p. 423-436.

[38]. Wildebrand, C., et al., Effects of process parameters and anti-scalants on scale formation in horizontal tube falling film evaporators. *Desalination*, 2007. 204(1-3): p. 448-463.

[39]. Maurel, A., Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non convensionnement en eau douce. Edition : Technique et Documentation, Paris. 2001.

## **Chapitre II**

### **Matériels et méthodes**

## Introduction

La production de l'eau douce à partir de l'eau de mer dans des usines de dessalement thermique par le procédé de détentes étagées (MSF), est accompagnée d'un dépôt de tartre sur les surfaces de transfert de chaleur tel que les évaporateurs, les condenseurs et les réchauffeurs de saumure [1]. Le tartre est un processus complexe qui dépend d'une variété de facteurs.

Les principaux types de tartre dans les évaporateurs (MSF) : sont le tartre alcalin de carbonate de calcium, celui d'hydroxyde de magnésium [2, 3] et le tartre non alcalin de sulfate minéral [4].

La vaporisation de l'eau de mer est réalisée en chauffant la saumure à son d'ébullition, ce qui entraîne la libération de  $\text{CO}_2$ , ce qui augmente le pH de la saumure d'évaporation et influence considérablement sur les concentrations des ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , ce qui à son tour conduit à la précipitation du tartre alcalin au niveau des distillateurs [5]. La formation du tartre alcalin  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dépend fortement de la température, du pH, la vitesse de libération de  $\text{CO}_2$ , ainsi que les concentrations des ions  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , et  $\text{Mg}^{+2}$  [6, 7]. Le tartre alcalin résulte de l'interaction entre les produits de décomposition et l'hydrolyse des ions de bicarbonate avec les ions de calcium et magnésium pour produire de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [2, 8].

Les installations de MSF fonctionnent généralement à des températures élevées que  $120^\circ\text{C}$ . Par conséquent, le risque majeur du tartre est que la solubilité des minéraux diminue avec l'augmentation de la température [6].

Le tartre des sulfates résultent de la cristallisation directe de l'anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), de l'hémihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ), ou du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) qui se dépose dans les saumures chaudes, selon les conditions de fonctionnement de l'usine de dessalement. L'entartrage du sulfate commence lorsque la saumure devient sursaturée avec la modification stable du sulfate de calcium. La solubilité du sulfate de calcium diminue lorsque la température augmente. Et les minéraux de sulfates sont insolubles dans les produits chimiques à l'intérieur d'un distillateur. La solubilité de sulfate de calcium est fortement affectée par la présence de la concentration des ions dans le système. Le développement du sulfate de calcium à l'intérieur d'un distillateur réalisé pour fonctionner à des températures et/ou des concentrations de saumure ne permettent pas les conditions de saturation et de

---

---

précipitation [9, 10]. Pour éviter les dépôts de sulfates qui limitent la température supérieure de la saumure (TBT) par 110-113°C [4].

Beaucoup des recherches faites pour comprendre le phénomène de formation du tartre au niveau des distillateurs (MSF), et le rôle de diverses composantes et leurs interactions, y compris l'efficacité des techniques de contrôle du tartre.

Dans les usines de dessalement MSF, la formation du tartre sur surfaces interne des tubes de transfert de chaleur de la saumure et de la section de récupération de chaleur augmente la consommation d'énergie, baisse l'efficacité du procédé, et diminue la durée de vie des matériaux [11]. L'inhibition de ce tartre est réalisé par des méthodes de traitement suivantes : acidification, anti tartre et nettoyage à éponge. Ces techniques utilisées seules ou combinées. Les inhibiteurs de tartre chimiques facilitent la manipulation, minimisent la corrosion, et leurs coûts relativement faibles [9, 12].

Un contrôle total du tartre pendant le dessalement diminue le cycle de production, réduit le cout du nettoyage, augmente le rendement et améliore les avantages de production de l'usine de dessalement.

Dans les dernières années plusieurs recherches ont été faites pour éviter la formation de tartre dans les installations de dessalement par procédé thermique. Ces recherches utilisent des méthodes de prétraitement de l'eau de mer avant son introduction dans les évaporateurs. Plusieurs méthodes découvertes, parmi elles les prétraitements par décalcification, par échange d'ions et par précipitation.

Le tartre alcalin se produit dans les distillateurs d'eau de mer a besoin d'une connaissance approfondie du mécanisme de sa formation, et a trouvé la stratégie de la mise à l'échelle de la prévention avant le processus de dessalement de l'eau de mer. De nombreux chercheurs se sont consacrés à l'élimination des ions de calcium et magnésium comme prétraitement avant le processus de dessalement.

Par exemple, D. Barba et al. ont présentés une méthode de décalcification utilisant une résine cationique forte. Les résines échangeuses d'ions utilisées pour l'adoucissement des solutions aqueuses. Cela signifie que la résine échangeuse d'ions absorbe le calcium et le magnésium et libère des ions de sodium en même temps [13]. L'utilisation de l'adoucissement par précipitation comme étape de prétraitement de l'eau de mer, grâce à l'utilisation d'une variété de produits chimiques tels que la chaux, le bicarbonate de sodium, le carbonate de sodium et l'hydroxyde de sodium, individuellement ou en combinaison [14].

---

---

Ce prétraitement est utilisé pour l'élimination des ions causant des incrustations, tels que le calcium, le magnésium provenant de l'eau de mer et d'autres eaux. Abdessemed et G. Nezzal ont comparé les méthodes d'adoucissement de l'eau de mer à la chaux, à la résine et à l'ultrafiltration, puis aux méthodes d'échange d'ions-ultrafiltration et d'ultrafiltration de chaux [15].

D'autres méthodes telles que l'utilisation de la nanofiltration pour réduire la concentration du calcium, du magnésium et des sulfates, l'échange d'ions pour la réduction de sulfates [16].

Le prétraitement de décalcification à l'eau de mer a été réalisé en utilisant le  $\text{CO}_2$  comme précipitation et le  $\text{NaOH}$  en tant qu'alcalin a le potentiel d'éliminer l'entartrage majeur causé par le calcium et le magnésium dans les usines de dessalement d'eau de mer [17]. Al-Rawajfeh et al. ont présenté un modèle pour le développement de la formation de tartre dans l'évaporateur à passage unique (OT) et à saumure-recyclage (BR) de détente étagées (MSF), montrant que le facteur d'encrassement augmente avec l'augmentation de la température [4]. Le modèle commence à calculer les espèces de carbonates et les concentrations de sulfate dans l'alimentation en eau de mer et à faire circuler le trajet de l'alimentation de la dernière étape au premier étage atteignant la température de saumure supérieure (TBT).

La nouveauté de notre travail est d'étudier le prétraitement de l'eau de mer avant son introduction dans les chambres d'évaporation, il s'agit d'éliminer les ions de calcium et magnésium de l'eau de mer, en utilisant la zéolite commerciale Z3125 comme échangeuse d'ions, et des agents de précipitation tels que le carbonate de sodium, la chaux, la soude et le couplage soude –carbonate de sodium. L'élimination du calcium et magnésium avant le dessalement minimise le risque de formation de tartre sur les surfaces chaudes de transfert. Afin de déterminer le mécanisme et les conditions optimales de prétraitement par précipitation et par zéolite, une série d'expériences et d'analyses ont été menées dans ce chapitre pour étudier le processus de prétraitement.

Le but de ce travail est d'étudier le processus de prétraitement à l'échelle laboratoire, en utilisant les réactifs de précipitation comme  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaO}$  et la zéolite commerciale Z3125 comme échangeuse de cations.

---

---

## II. Méthodes et matériels

Ce chapitre présente le matériel et le protocole expérimental utilisés pour effectuer l'ensemble des expériences du processus de prétraitement de l'eau de mer.

### II.1. Prélèvement des échantillons

La connaissance de la composition exacte de l'eau de mer, la nature et la concentration des ses différents constituants normaux, éléments majeurs et éléments à l'état de traces. Il convient d'ajouter un certain nombre de recommandation.

Le premier objectif de l'échantillonnage est l'obtenir des prélèvements représentatifs de l'eau à analyser.

Le prélèvement global doit correspondre à la totalité des composés sous forme solubles, colloïdales et en suspension parmi lesquels les constituants de la matière vivante dans la représentativité peut être discutable et dépend de l'importance du prélèvement de ce fait les divers traitements opérés tels que: l'ajout des réactifs, la décantation, la filtration et l'élimination de corps flottants.

La profondeur du prélèvement doit être contrôlée avec précision et le dispositif de prélèvement doit permettre de connaître la température de l'eau à cette profondeur.

Le volume d'échantillon à prélever dépend du type d'analyse demandé. Enfin, il faut tenir compte pour le matériel de prélèvement, des phénomènes de corrosion qui se développent rapidement au milieu salé.

L'eau doit être prélevée dans des bouteilles particulièrement propres et rincées plusieurs fois avec l'eau à examiner. Si la bouteille provenant du laboratoire contient un agent chimique, par exemple, des acides ou des colorants, il faut s'assurer de leur élimination par rinçage.

Le prélèvement instantané est le plus fréquemment utilisé, les flacons sont remplis sans agiter l'eau en contact de l'air. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un tuyau adapté à la prise d'échantillon et prolongeant au fond de la bouteille. L'échantillon doit être maintenu à une température inférieure à celle du remplissage avec une simple réfrigération dans un réfrigérateur entre 2 et 5°C. En plus une conservation de l'échantillon durant son transport au laboratoire est une période relativement brève avant son analyse.

Le prélèvement d'eau de mer est manuel, pour les analyses physico-chimiques, le prélèvement a été effectué selon les étapes suivantes:

- ❖ Préparations des flacons propres en plastique pour l'échantillonnage,
- ❖ Rinçage des flacons d'échantillonnage au moins deux fois par de l'eau de mer de kahrama,
- ❖ Fermeture du flacon et s'assurer qu'il n'a pas de vide au dessus de l'échantillon,
- ❖ Etiquette des flacons d'échantillonnage en déterminant le point de prélèvement, la date et l'heure.

Les paramètres physico-chimiques de l'eau de mer avant et après prétraitement sont analysés au laboratoire du centre universitaire de Relizane " Ahmed Zabana".

## II.2. Propriétés de la matière brute (eau de mer)

L'eau de mer est la matière première de l'usine de dessalement, la composition, la température, et les matières en suspension sont les paramètres majeurs d'un fonctionnement d'une unité de dessalement [18].

L'eau de mer utilisée dans cette étude est l'eau de mer prélevée de la plage où est située l'usine de Kahrama, caractérisée par une dureté très élevée, c'est-à-dire une forte présence des ions de calcium et magnésium. Pour bien expliquer cet expérimental, il faut détailler les méthodes d'analyses et le protocole expérimental. La composition de l'eau de mer de Kahrama est représentée dans le tableau suivant :

Tableau II. 1 : Composition de l'eau de mer méditerranée

Paramètres	valeur
Dureté totale, mg/L	4200
Ca <sup>2+</sup> , mg/L	620
Mg <sup>2+</sup> , mg/L	644
Cl <sup>-</sup> , mg/L	20412
TA, mg/L	24
TAC, mg/L	90
Conductivité, ms/cm	54,5
pH	8,15
Température, °C	22

---

---

Avant de commencer le processus de prétraitement, il faut mesurer les paramètres tels que, la dureté totale (TH), la conductivité, le pH, la concentration des ions de calcium, des ions de magnésium, le TA et le TAC de l'eau de mer. Tous ces paramètres sont mesurés à une température donnée de 22°C.

### **II.3. Méthodes et appareils de mesure**

Il existe plusieurs méthodes d'analyses pour déterminer la dureté totale de l'eau de mer, en déterminant les ions calcium, magnésium, chlorure, etc.

#### **II.3.1. Méthodes volumétriques**

La méthode volumétrique (ou de titrage) était la méthode d'analyse la plus courante. Cette méthode repose sur l'ajout au moyen d'une burette d'une solution de concentration donnée (normalisée) à un échantillon, jusqu'à l'apparition du « point de virage ». Ce dernier est d'ordinaire indiqué par un changement de couleur ou détecté à l'aide d'un appareil potentiométrique (ex. un pH-mètre).

#### **II.3.2. Méthodes photométriques**

Les photomètres et les spectrophotomètres se révèlent les outils les plus précis aux fins de la détermination de la couleur d'échantillons ayant fait l'objet d'une réaction. Dans le cas des analyses sur le terrain, des spectrophotomètres à monochromateur ont remplacé les photomètres à filtre simple. Les principaux éléments d'un spectrophotomètre sont les suivants :

Une source stable d'énergie rayonnante,

Un système de lentilles, miroirs et fentes qui assurent la définition, la collimation et la localisation du faisceau,

Un monochromateur qui sert à réduire le rayonnement en longueurs d'onde ou « bandes » de longueurs d'onde,

Un contenant transparent destiné à l'échantillon,

Un détecteur de rayonnement muni d'un dispositif d'affichage.

La lumière provenant d'une lampe à filament de tungstène est réfléchiée par un miroir parabolique et dispersée en deux demi-faisceaux à l'aide d'un prisme à dispersion élevée. La

---

---

longueur d'onde sélectionnée est obtenue grâce à une fente réglable, ce qui permet d'assurer une largeur de bande uniforme.

### II.3.3. Méthodes colorimétriques

Les méthodes de dosage colorimétrique ne se révèlent pas aussi précises que les méthodes photométriques ou spectrophotométries. Ces méthodes peuvent servir à titre de complément aux instruments à lecture directe ou aux appareils optiques. Dans la pratique, les méthodes colorimétriques sont devenues de plus en plus courantes en raison de leur simplicité et du peu de frais qu'elles engendrent. Par contre, on ne peut s'en remettre qu'à ces techniques pour assurer un contrôle rigoureux de la plupart des circuits d'eau industrielle.

Lorsque l'on procède à un dosage colorimétrique, l'eau analysée prend une coloration dont l'intensité varie selon la concentration de l'élément à doser. La concentration de cet élément est établie par comparaison avec des indicateurs colorés. Il peut s'agir de bandes colorées en plastique ou en verre, ou de liquides conservés dans des contenants étanches à l'air.

Dans notre étude, nous avons utilisés la méthode volumétrique (titrage).

### II.3.4. Température

La température de l'eau de mer peut varier de quelques degrés sur les cotes sous l'influence des courants polaires jusqu'à 35°C. La température joue un rôle très important dans la solubilité des sels et des gaz. L'effet de la variation de la température de l'eau de mer l'alimentation (11-23°C) sur les paramètres de conductivité, de pH, de salinité, et la composition chimique tels que, le sodium, magnésium, potassium, calcium, bicarbonates, carbonates, chlorures, et sulfates, et le niveaux de turbidité de flux de l'eau de mer [19].

Le tableau II. 2 représente la variation de conductivité, de pH, de TDS et de salinité à différentes températures d'eau de mer d'alimentation.

Tableau II. 2 : Variation de conductivité, de pH, de TDS, et de salinité en fonction de variation de température de 11 à 23°C de l'eau de mer d'alimentation.

Température (°C)	Conductivité ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	pH	TDS (mg/L)	Salinité (‰)
11	59,800	8,2	39,941	39,1
13	59,800	8,2	40,145	39,3
14	51,900	8,2	34,322	39,6
15	52,200	8,2	39,941	39,1
23	56,700	8,2	38,408	37,6

Le tableau II. 3 représente les concentrations en cations et anions dans les flux d'alimentation à des températures différentes de l'eau de mer

Tableau II. 3 : Les concentrations des cations et des anions dans les flux d'alimentation à des températures différentes de l'eau de mer

Température (°C)	Concentrations en cations (mg/L)			Concentrations en anions (mg/L)		
	[Na <sup>+</sup> ]	[Mg <sup>+2</sup> ]	[Ca <sup>+2</sup> ]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> ]
11	11,400	1,118	350	163	21,349	2,898
13	10,276	1,057	384	166	22,419	2,794
14	9,235	1,058	457	181	21,499	2,880
15	9,955	991	402	152	22,401	3,208
23	12,850	934	461	182	24,582	3,184

Dans notre travail la température a une influence sur la composition de l'eau de mer. Le tableau II. 4 résume la variation de la composition de l'eau de mer en fonction de la variation de la température.

Tableau II. 4 : Variation de la composition de l'eau de mer méditerranéenne en fonction des températures.

Paramètres	Température (°C)			
	16	17	22	25
Dureté totale, mg/L	4800	4400	4200	4600
Ca <sup>+2</sup> , mg/L	660	660	620	610
Mg <sup>+2</sup> , mg/L	765,45	668,25	643 ,95	747,225
pH	8,07	8,30	8 ,15	7,79
Conductivité, ms/cm	56	55,4	54 ,5	50,5

La mesure de la température de l'eau de mer sur le lieu de prélèvement de l'échantillon est une partie intégrante de l'analyse des eaux, car de cette température dépend la solubilité de gaz et de la vitesse des réactions dans l'eau.

L'appareil de mesure de température est le thermomètre à mercure étalonné avec une graduation en 0,1°C.

Pour mesurer la température de l'eau de mer, plonger le thermomètre dans l'eau jusqu'à ce qu'il s'établisse une valeur constante environ une minute. L'échantillon de l'eau à analyser doit être prélevé dans des récipients de volume connu, pour avoir pris la température de l'eau. La mesure de la température de l'eau doit s'effectuer avec une précision de 0,1°C.

### II.3.5. pH

La différence de potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence plongeant dans la même solution, est une fonction linéaire du pH celle-ci selon la loi de Nernst, le potentiel de l'électrode est lié à l'activité des ions d'hydrogène H<sup>+</sup>.

Beaucoup d'appareils sont maintenant étalonnés en unités de pH, ils comportent aussi un régulateur ou un compensateur de température pour les mesures effectuées en dehors de 20°C.

Pour mesurer le pH, rincer l'électrode avec de l'eau distillée, l'immerger dans l'échantillon et ensuite procéder à une agitation pour homogène la température. Et la fin, faire une lecture après stabilisation du pH à une température donnée. Les mesures sont exprimées en unités de pH à la température de mesure.

Le terme pH est la concentration d'ions hydrogène dans une solution. Dans l'eau, ce facteur est d'une importance exceptionnelle, en particulier dans les processus de traitement.

Le pH de l'eau de mer est généralement compris entre 7,7 et 8,3 à la surface des eaux. L'ajout d'un acide ou base à une solution aqueuse d'une espèce carbonate modifie le pH et les concentrations de toutes les espèces constituant le système [20].

Il existe plusieurs dispositifs de pH-mètre sur le marché. Dans notre étude le potentiel d'hydrogène est mesuré par un pH-mètre digital, type OHAUS équipée d'une électrode combinée et sensible. La valeur du pH de l'eau de mer de KAHRAMA est indiquée dans le tableau (1) est égal à 8,15 à la température de 22°C.



Figure II. 1. pH-mètre type OHAUS

### II.3.6. Conductivité électrique

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm<sup>2</sup> de surface et séparées l'une de l'autre de 1cm [21].

La mesure de la conductivité électrique de l'eau de mer présente de nombreuses difficultés. Tous d'abord, compte tenu de la minéralisation importante du milieu, il faut utiliser des cellules de mesure spéciales pour obtenir une précision suffisante. En second lieu, étant donné la grande diversité des ions présente, la variation de la conductivité en fonction de la température est difficile à définir.

La mesure est basée sur le principe de Wheatstone en utilisant un appareil de Zéro un galvanomètre ou une image cathodique.

Rincer plusieurs fois la cellule à conductivité, d'abord avec de l'eau distillée puis en la plongeant dans récipient contenant de l'eau de mer à examiner en prenant soin que les électrodes de platine sont complètement immergées, agiter l'eau avec un barreau magnétique afin que la concentration ionique entre les électrodes soit identique à celle de l'eau ambiante. Cette agitation permet aussi d'éliminer les bulles d'air sur les électrodes. Introduire le thermomètre aussi près que possible de la cellule.

La conductivité électrique de l'eau est donnée par l'expression (E.II.1):

$$\text{Conductivité} \left( \frac{\text{ms}}{\text{cm}} \right) = \frac{\text{Conductance (ms)}}{K(\text{constante d'étalonnage})} \quad (\text{E. II. 1})$$

La conductivité est liée à la présence des ions dans l'eau, elle augmente avec la concentration des sels ioniques dissous et aussi avec la température.

Donc la valeur de la conductivité électrique est donnée à une température considérée.

La conductivité électrique s'exprime en ms/cm pour l'eau de mer, et en micro siemens ( $\mu\text{s/cm}$ ) par centimètre pour les eaux de faible salinité.

La conductivité de l'eau de mer est mesurée par un conductimètre électrique, type HANNA HI 2315. La lecture des résultats est obtenue à 22 °C et exprimée en ms/cm. La conductivité de l'eau de mer à cette température est égale à 54,5 ms/cm comme indiqué dans le tableau II. 1



Figure II.2. Conductimètre type HANNA HI 2315

### II.3.7. Dureté totale ou hydrométrie

La dureté totale ou le titre hydrométrique d'une eau correspond à la somme des concentrations en cations métalliques à l'exception de ceux des métaux alcalins et de l'ion hydrogène. Dans la plupart des cas la dureté est surtout due aux ions de calcium et de magnésium auxquels s'ajoutent quelquefois les ions de fer, d'aluminium et de manganèse.

La dureté totale ou le titre hydrométrique TH est la somme des concentrations calcique et magnésienne. Le TH indique la teneur globale en sel de calcium et de magnésium qui sont responsable à la dureté de l'eau.

L'unité de mesure du TH est souvent le degré Français (°F),  $1^{\circ}\text{F} = 4\text{mg/L}$  de calcium ou  $2,4\text{ mg/L}$  de magnésium, ou encore  $10\text{ mg/L}$  de  $\text{CaCO}_3$  (carbonate de calcium ou plus couramment le tartre). Le degré hydrométrique américain s'exprime en ppm ou en mg/L de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ .

Les deux duretés calcique et magnésienne sont la teneur global en sels du calcium et du magnésium, respectivement.

Pour déterminer la dureté totale, il existe d'autre méthode de calcul, dans cette méthode la dureté peut être calculée à partir des différents ions présents dans l'eau, les teneurs en milligrammes par litres de carbonate de calcium équivalent seront calculées en multipliant les valeurs trouvées, en milligrammes par litres, par les coefficients ci-dessous. Le plus souvent, on se borne à additionner les valeurs obtenues pour le calcium et le magnésium.

Les coefficients de calcium et de magnésium sont 2,497 et 4,116, respectivement. Cette méthode est applicable pour les eaux avec une précision satisfaisante.

La dureté totale est déterminée par la méthode la plus courante de titrimétrie par L'EDTA, qui permet de doser rapidement les ions calcium et magnésium avec certaines précautions, elle est appropriée à la plupart des types d'eau.

Les alcalinoterreux présents dans l'eau sont amenés à former un complexe de type chélate par le sel disodique de l'acide éhtylènediamine tétracétique à pH 10, la disparition des dernières traces d'éléments libres à doser est décelée par le virage d'un indicateur spécifique, le noir ériochrome T en milieu convenablement tamponné pour empêcher la précipitation du magnésium, la méthode permet de doser la somme des ions calcium et magnésium.

Les réactifs utilisés dans cette méthode de titrage par l'EDTA sont les suivants : indicateur noir d'ériochrome T (NET), solution EDTA de 0,02 N, une solution tampon préparée par 54g de chlorure d'ammonium, 350 mL d'ammoniaque à 25%, et 1000mL d'eau distillée.

Pour déterminer la dureté totale de l'eau de mer utilisée, prélever 10mL d'eau à analyser, ajouter 1 mL de solution tampon (pH = 9,5-10) et quelques grains d'indicateur coloré, agiter le mélange est fixé à la température de 22°C, ensuite verser la solution d'EDTA à travers une burette de 25 mL sur le mélange jusqu'au virage rouge au bleu. Soit V le volume de l'EDTA versé.

$$\text{TH}(\text{mg. L}^{-1}) = V(\text{mL}) \times 100 \quad (\text{E. II. 2})$$

$$\text{TH} (\text{°F}) = V(\text{mL}) \times 10 \quad (\text{E. II. 3})$$

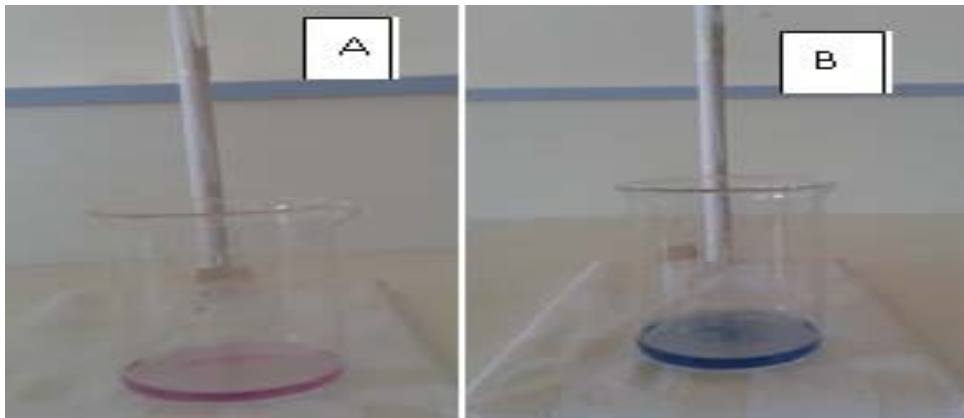


Figure II.3. Dosage du TH avant(A) et après (B) l'ajout (point de virage) l'EDTA.

### II.3.8. Dureté calcique ( $\text{Ca}^{+2}$ )

Pour déterminer la teneur en calcium et en magnésium de l'eau de mer, on utilise plusieurs méthodes telles la méthode par spectrophotométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma et la méthode par d'absorption atomique avec flamme. Celle à l'EDTA donne des résultats satisfaisants. On utilise cette dernière pour déterminer les concentrations de calcium de l'eau de mer.

La dureté calcique est déterminée par la méthode complexométrique avec l'EDTA. Le titrage se fait par EDTA en présence un indicateur coloré murexide et la solution d'hydroxyde de sodium de 2N. Comme le dosage se fait à un pH élevé, le magnésium est précipité sous

forme d'hydroxyde est n'intervient pas. L'indicateur coloré murexide combiné avec le calcium pour former un complexe rouge.

Dans un erlenmeyer, introduire un volume de 10 mL de l'eau de mer, ajouter un 1mL d'hydroxyde de sodium et quelques grains de l'indicateur murexide, ensuite agiter le mélange et fixer la température à 22°C. Verser la solution d'EDTA jusqu'à le virage rose au violet.

Soit V le volume d'EDTA versé, la teneur de calcium en mg/L est égale  $V \text{ (mL)} \times 100$

$$\text{Ca}^{+2}(\text{mg. L}^{-1}) = V(\text{mL}) \times 100 \quad (\text{E. II. 4})$$

La teneur du calcium dans l'eau de mer de KAHRAMA est comme indiquée dans le tableau II.1 est égal à 620mg/L à la température de 22°C.

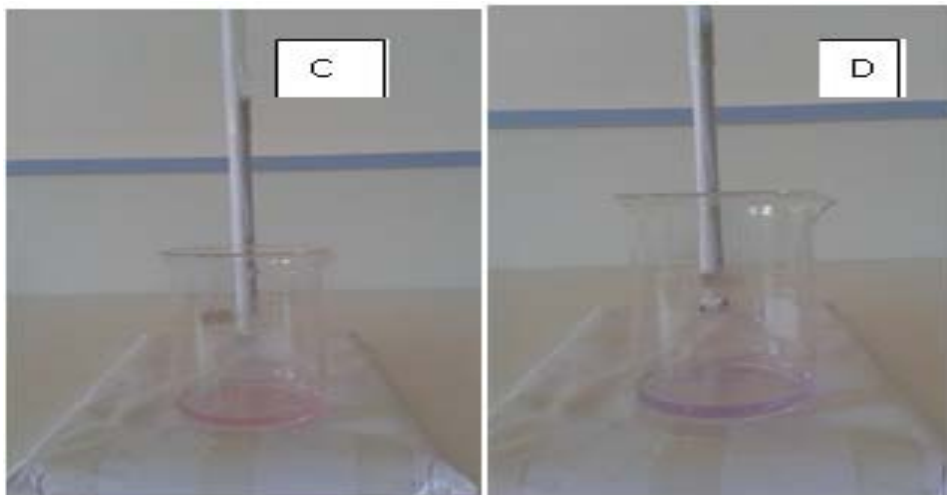


Figure II.4. Dosage de calcium avant (C) et après (D) l'ajout (point de virage) l'EDTA.

### II.3.9. Dureté magnésienne ( $\text{Mg}^{+2}$ )

C'est la teneur de magnésium dans l'eau de mer, on peut directement déterminer cette teneur de magnésium par la méthode suivante :

$$\text{Mg}^{+2}(\text{mg. L}^{-1}) = [\text{TH}(\text{mg. L}^{-1}) - 2,5 \times \text{Ca}^{+2}(\text{mg. L}^{-1})] \times 0,243 \quad (\text{E. II. 5})$$

La teneur de magnésium dans l'eau de mer à la température de 22°C est égale à 644mg/L.

### II.3.10. Chlorure ( $\text{Cl}^-$ )

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la teneur de chlorure de l'eau de mer, on cite cinq méthodes : la méthode de charpentier- volhard, les chlorures d'un volume connu d'eau sont précipités en présence d'acide nitrique par un excès de nitrate d'argent titré. L'excès de

sel argentique est déterminé par une solution titrée de thiocyanate d'ammonium en présence d'alun de fer.

La méthode potentiométrique et coulométrique : est utilisable en présence d'eaux colorées ou troubles, ou pour des concentrations très faibles qui peuvent être mesurées avec une grande précision.

La méthode par flux continu : les chlorures en présence de thiocyanate mercurique forment un chlorure mercurique soluble mais non ionisé. Les ions thiocyanates libérés, en présence d'ions ferriques, forment un complexe coloré rouge susceptible de dosage spectrophotométrique. Et aussi il existe une méthode d'analyse par chromatographie ionique.

La dernière méthode utilisée dans cette étude c'est la méthode de MORH, les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) en présence de chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ). La fin de la réaction est indiquée par l'apparition d'une teinte rouge caractérisant la présence du chromate d'argent.

Dans un erlenmeyer au col large, on introduit 100ml d'eau de mer à analyser, ajouter 2 à 3 gouttes de solution de chromate de potassium à 10%.

Ensuite verser au moyen d'une burette 10mL la solution de nitrate d'argent de 0,1N jusqu'à l'apparition d'une teinte rougeâtre, qui doit persister pendant 1 à 3min

Soit V le nombre de mL de nitrate d'argent 0,1N utilisé. Pour une prise d'eau de 100mL, la teneur des chlorures est donnée par la relation suivante

$$\text{Cl}^- (\text{mg. L}^{-1}) = V(\text{mL}) \times 3,55 \times 10 \quad (\text{E. II. 6})$$

La teneur de chlorures de l'eau de mer à la température 22°C est égale à 20412mg/L.

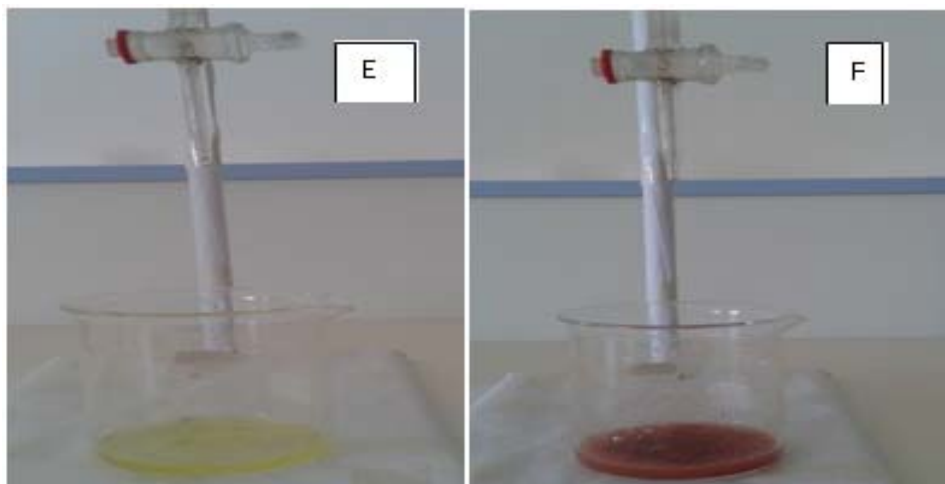


Figure II.5. Dosage du chlorure avant (E) et après (F) (point de virage) l'ajout de nitrate d'argent.

### II.3.11. L'alcalinité de l'eau de mer

L'alcalinité de l'eau de mer est essentiellement due à la présence de carbonates, de bicarbonates, et d'hydrogénocarbonates.

Le titre alcalimétrique TA et le titre alcalimétrique complet TAC, sont deux valeurs identifiant les concentrations en bicarbonates, carbonates, et hydroxydes contenues dans l'eau.

Le titre alcalimétrique TA mesure la teneur de l'eau en alcalis libres et en carbonates alcalins caustiques. Le titre alcalimétrique complet TAC correspond à la teneur de l'eau en alcalis libres, carbonates et bicarbonates. Ces déterminations sont basées sur la neutralisation d'un certain volume d'eau par un acide minéral dilué tel l'acide chlorodrique à 0,02N, en présence d'indicateurs colorés de la solution de phénolphtaléine dans l'alcool à 0,5% et de la solution de méthyle d'orange à 0,5%.

La phénolphtaléine pour le TA, virant du rose à l'incolore à un pH de 8,3. Le méthyle d'orange pour le TAC, virant du jaune à jaune orangé à un pH de 4,3.

Pour déterminer le TA, prélever 100mL d'eau à analyser dans un erlenmeyer, ajouter 2 à 3 gouttes de solution alcoolique de phénophtaléine. Une coloration rose doit alors se développer. Dans le cas contraire le TA est nul, ce qui se produit en général pour les eaux naturelles dont le pH est inférieur à 8,3. Verser ensuite doucement l'acide à l'aide d'une burette en agitant constamment, jusqu'à décoloration complète de la solution. Soit V le volume d'acide de 0,02N versé, le TA est égal à volume d'acide versé multiplié par 10 est exprimé en milligrammes par litre

$$\text{TA}(\text{mg. L}^{-1}) = V(\text{mL}) \times 10 \quad (\text{E. II. 7})$$

Pour déterminer le TAC, on utilise l'échantillon traité précédemment s'il n'y a pas eu de coloration. Ajouter 2 gouttes de solution de méthyle d'orange et titrer de nouveau avec le même acide jusqu'au virage du jaune au jaune orangé. Soit V' le volume d'acide versé depuis le début.

$$\text{TAC}(\text{mg. L}^{-1}) = (V' - V)(\text{mL}) \times 10 \quad (\text{E. II. 8})$$

Le TA dose la totalité des hydroxydes et la moitié des carbonates qui sont alors entièrement transformés en bicarbonates à pH de 8,3

Le TAC correspond à la totalité des bicarbonates et des carbonates.

Le TA et le TAC s'expriment généralement en degré Français (°F) et en mg/L.

Le TA et le TAC de l'eau de mer à la température de 22°C, est égal à 24 et 90mg/L, respectivement.

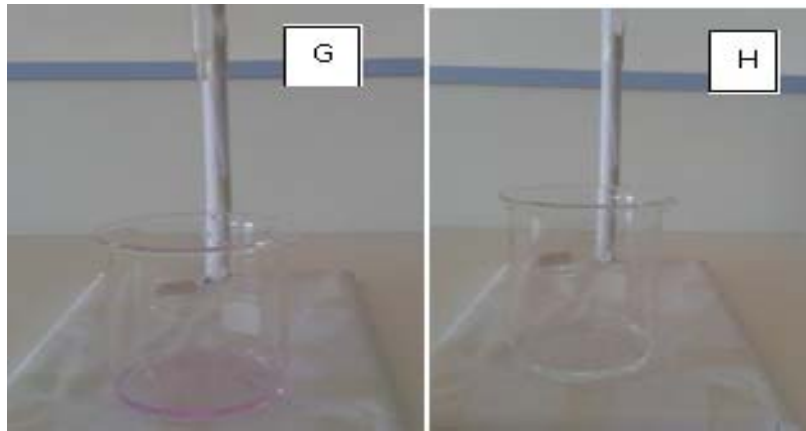


Figure II. 6. TA avant(G) et après (H) l'ajout l'acide chlorhydrique.



Figure II.7. TAC avant(I) et après (J) l'ajout l'acide chlorhydrique.

Tableau II. 5 : Concentrations de carbonates, bicarbonates et hydroxydes en fonction de TA et TAC

paramètres	TA = 0	TA < TAC/2	TA = TAC/2	TA >TAC/2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	TAC	TAC-2TA	0	0
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0	2TA	TAC	2(TAC-TA)
OH <sup>-</sup>	0	0	0	2TA-TAC

D'après ce tableau, on peut citer :

Si le TA est nul, l'alcalinité est due aux bicarbonates.

$$TAC = HCO_3^-$$

(E. II. 9)

Si le TA est inférieur à la moitié du TAC, carbonates et bicarbonates sont présents

$$\text{TA} = \frac{1}{2}[\text{CO}_3^{-2}] \quad (\text{E. II. 10})$$

$$\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{-2}] \quad (\text{E. II. 11})$$

Si le TA est supérieur à la moitié du TAC, les carbonates et les bicarbonates sont présents

$$\text{TA} = \frac{1}{2}[\text{CO}_3^{-2}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{E. II. 12})$$

$$\text{TAC} = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{-2}] \quad (\text{E. II. 13})$$

Le TA de l'eau de mer est égal à 24mg/L est inférieur à la moitié de TAC qui égal à 90mg/L.

Donc, la concentration des bicarbonates et carbonates est égal à 42mg/L et 48mg/L, respectivement à la température de 22°C.

D'après le tableau II.1 la dureté totale de l'eau de mer de KAHRAMA à la température 22°C, est égale à 4200mg/L ou 420°F, et les concentrations des ions de calcium et magnésium sont plus élevées, il faut diminuer le maximum cette dureté, pour empêcher la formation du tartre au niveau des évaporateurs de distillation. Pour faire cela, il s'agit de diminuer les ions de calcium et de magnésium existant dans l'eau. Pour ce problème, on utilise deux méthodes de prétraitement de l'eau de mer avant l'introduire dans les évaporateurs, le prétraitement par précipitation, en utilisant des agents de précipitation comme la chaux (CaO), le carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), hydroxyde de sodium (NaOH), le couplage de carbonate de sodium et la soude caustique. Et le prétraitement par un échangeur de cations telle la zeolite commercial Z3125.

## II.4. Prétraitement par précipitation

### II.4.1. Préparation des solutions d'analyses

Pour déterminer la dureté totale, on utilise les réactifs suivants :

EDTA de 0,02N

Solution tampon constituée de :

Chlorure d'ammonium : 54g

L'ammoniaque à 25%, 350mL

Eau distillée 1000mL

### II.4.1.1. L'EDTA

#### a) Définition

L'EDTA est un acide Ethylène Diamine Tétra Acétique de formule chimique  $C_{10}H_{16}N_2O_8$ , de masse moléculaire de 292,24g/mole, il est utilisé pour doser par complexométrie les ions métalliques en solutions, est liée aux cations métalliques sous forme d'une de ses bases conjuguées. De forme solide incolore et poudre blanche soluble dans l'eau. Il est généralement utilisé pour dissoudre le calcaire, de capacité à complexer les ions métalliques tels que les ions de calcium et les ions de fer. Donc est utilisé pour traiter les eaux, et pour éviter les précipitations.

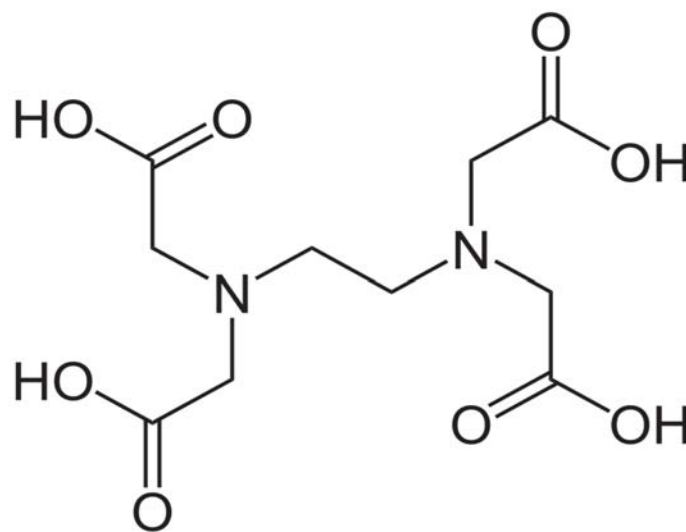


Figure II .8. Structure chimique de l'EDTA.

Dans cette méthode de titrage l'EDTA combiné avec les ions calcium et magnésium, forme un complexe avec ces ions. Pour détecter ce complexe, on ajoute un indicateur qui révèle sa formation et donc, révèle la dureté totale de l'eau (les ions de calcium et magnésium).

#### b) Préparation de la solution EDTA de 0,02N

Pour préparer une solution d'EDTA de concentration 0,02N, on introduit 5,85g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que l'EDTA se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

#### c) Préparation de solution tampon

Tout d'abord préparer la solution de l'ammoniaque à 25%.

L'ammoniaque de formule chimique  $NH_4OH$  à la température  $25^{\circ}C$ , de pureté 30-33%, de densité de 0,9 g/mL. Donc pour préparer la solution de l'ammoniaque à 25%, il faut

---

---

introduire un volume de 84,16mL d'ammoniaque pure (30-33%) dans une fiole de 1000mL et compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Préparation de la solution tampon : peser une masse de 54g de chlorure d'ammonium, et le dissolver dans un volume de 350mL d'ammoniaque préparé à 25%, et mettre le mélange dans une fiole de 1L et compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

## **II.5. Protocole expérimental**

### **II.5.1. Précipitation par la soude (NaOH)**

Pour la détermination des conditions optimales de précipitation par la soude, on introduire des quantités croissantes de la soude entre 1 à 4,5g dans une série de 5 flacons contenant 1 litre de l'eau de mer. Le mélange est agité pendant 2minutes à la température de 22°C, puis la solution de soude et de l'eau de mer est analysée. On détermine le pH, la dureté totale, les quantités de calcium, de magnésium et de chlorure.

Avant chaque expérience, il faut vérifier la dureté totale, la dureté de calcium et le pH de l'eau de mer à la température de 22°C.

### **II.5.2. Précipitation par carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)**

Le carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) réagit rapidement avec de l'eau de mer, donc la réaction de dissolution est rapide. Pour déterminer la quantité optimale de carbonate de sodium, nous avons introduit différentes quantités comprises entre 2 à 13 g dans des béchers contenant 1000mL de l'eau de mer. Le mélange a été bien agité pendant 10minutes à une vitesse de 100 tr/min.

### **II.5.3. Précipitation par le carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et la soude caustique (NaOH)**

Dans ce processus, on introduit des différentes quantités de soude caustique comprises entre 1 à 5 grammes dans une série de cinq flacons contenant 1000mL de la solution filtrée de la quantité optimale de carbonate de sodium de 13gramme. Puis la solution de la soude caustique et carbonate de sodium a été analysée. Cette méthode détermine les conditions optimales pour la soude et le carbonate de sodium.

#### II.5.4. Précipitation par la chaux (CaO)

Cette méthode a été réalisée avec la chaux (CaO), des échantillons de 1000mL de solution d'eau de mer, ont été transférés dans des Erlenmeyers de 125mL dans lesquels des quantités de 100, 200, 300, 350 et 380mg de CaO ont été ajoutés. Les échantillons ont été agités pendant 10min à une vitesse de 100 tr/min, afin de déterminer la quantité optimale de la chaux.

#### II.6. Prétraitement adoucissement par zeolite commerciale Z3125

Ce processus comporte deux étapes :

**Etape 1 :** pour déterminer le temps d'équilibre on introduit une masse de 0,5 g de zeolite dans une série de quatre flacons contenant 100mL de l'eau de mer. Les solutions ont été agitées pendant différents temps 10, 20, 30 et 60minutes.

**Etape 2 :** la quantité optimale de zeolite a été déterminée, en introduisant des quantités croissantes de zéolite de 5 à 60grammes dans une série de flacons contenant 1000mL de l'eau de mer. Les mélanges ont été agités pendant le temps d'équilibre de 30minutes, à une vitesse 100 tr/min, puis les solutions filtrées ont été analysées.

La composition de la zéolite commerciale avant son introduction dans l'eau de mer, et après son ajout à l'eau de mer, on prend la masse d'équilibre 55g dans 1000mL de l'eau de mer au temps d'équilibre de 30minutes, et ensuite en fait l'analyse. Donc la composition de la zéolite brute avant et après l'ajout de l'eau de mer est analysée par le DRX, MEB, EDX.

##### II.6.1. Techniques de caractérisations

Pour étudier les échantillons obtenus, différentes techniques de caractérisations ont été employées : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) associé à l'analyse par l'énergie dispersive de rayons X (EDX). Ces méthodes de caractérisations utilisées pour déterminer des propriétés structurales et la composition de la zéolite Z3125 avant et après le prétraitement.

### II.6.1.1. Diffraction des rayons X

Les rayons X ont été découverts en Allemagne, l'année 1895 par W. RÖNTGEN, le symbole de "X" venant de l'inconnue en mathématiques. En 1912, la détermination de la longueur d'onde des rayons X utilisant à un réseau cristallin.

La diffraction des rayons X est une technique importante pour résoudre nombreux problèmes industriels et technologiques, si les matériaux utilisés sont cristallins : suivi de production, c'est-à-dire contrôle de qualité, etc.

La technique de diffraction des rayons X permet d'identifier la nature et la structure des phases cristallisées, leurs paramètres de maille, et permet aussi de fournir l'identité et la proportion des composants cristallisés d'un échantillon. Cette méthode est utilisée dans les milieux cristallins comme les roches, argiles présentant les caractéristiques de l'état cristallin c'est-à-dire arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes. Les atomes s'organisent en plans réticulaires et qui sont désignés par leur coordonnées (h, k, l).

La diffraction des rayons X résulte de l'interaction d'un faisceau de rayons X et d'une substance ordonnée, un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires et équidistant. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan, et le faisceau non réfléchi tombe sur le deuxième plan, et ainsi de suite. Ce phénomène de diffraction est modélisé par la loi de Bragg (équation II. 14)

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{E. II. 14})$$

Avec :

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire des plans de la familles des indices de Miller (h, k, l), en Å°.

$\theta$  : l'angle de diffraction appelé angle de Bragg, en degré

n : Ordre de diffraction (nombre entier)

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement incident, en Å°.

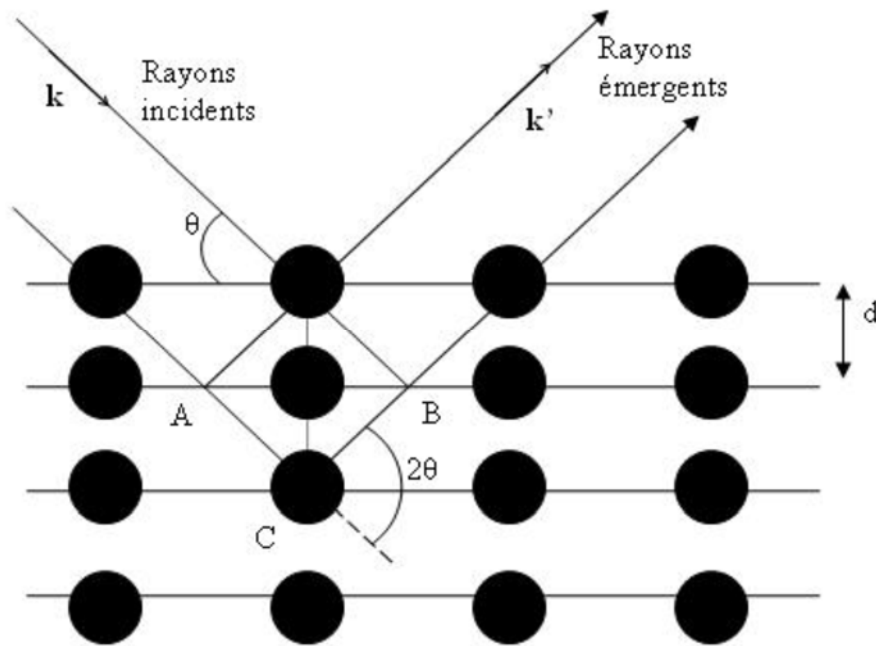


Figure II.9. Schéma de diffraction d'une famille de plans réticulaires (hkl), condition de Bragg.

Cette loi (équation II.14) exprime la relation entre la distance ( $d_{hkl}$ ), séparant les plans réticulaires portant les indices de Miller hkl, la longueur d'onde ( $\lambda$ ) du faisceau de rayons X, et l'angle ( $\theta$ ) du faisceau de rayons X incident.

La longueur d'onde étant prédéterminée est constante, et l'angle d'onde étant connu, donc il est possible de déterminer la distance réticulaire. Par comparaison avec la base de données des fichiers ASTM, les structures analysées peuvent être identifiées.

Pour obtenir de beaux diagrammes de diffraction de rayons X, il faut un bon échantillon, sous forme de poudre pour l'analyse. Tout d'abord réduire la taille de l'échantillon solide, utilisant un mortier, et ensuite sécher le dans l'étuve à la température de 70°C pour éliminer le maximum des teneurs d'eau, la quantité nécessaire de la poudre conforme à cette technique varie entre 0,2 et 700mg, pour avoir moins d'un millimètre d'épaisseur à analyser. Réellement, les grains doivent avoir un diamètre compris entre 10 à 50  $\mu\text{m}$ .

L'appareil utilisé dans ce travail est un diffractomètre Bruker D8 advance à anticathode de cuivre  $\text{CuK}\alpha$ , de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , couplé par un ordinateur qui permet un pilotage automatique de l'expérience ainsi que l'acquisition et le traitement des données. La puissance utilisée est de 40KV et l'intensité est de 15mA. Avec un pas de mesure de 2° et durée de pose 1 minute pour chaque mesure.



Figure II.10. L'appareil utilisé pour réaliser DRX.

### II.6.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour analyser tous types de matériaux, consiste à observer la texture d'un échantillon, et donne des informations sur la structure, la taille et la forme des grains.

Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage, est basé sur l'émission des électrons incidents primaires délivrés par un canon d'électrons, ces électrons incidents sont balayés à la surface du matériau. La pénétration des électrons primaire peut atteindre quelques micromètres et constitue un volume sous forme de poire d'interaction. L'interaction des électrons primaires avec la surface perdent leur énergie en libérant un nombre important d'électrons. Deux types d'électrons sont émis, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

Les électrons secondaires: ce sont des électrons incidents de faible énergie produits près de la surface, ils sont liés à l'atome et sont éjectés de l'échantillon par l'absorption d'une partie de l'énergie d'un électron incident primaire, ces électrons secondaires servent à donner des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon, provenant de faible profondeur. Ces électrons permettent d'obtenir des images de la surface et donnent des renseignements sur la taille des grains.

Les électrons rétrodiffusés: ce sont des électrons produits par l'interaction entre les électrons primaires et les noyaux de l'atome. Ils sont plus énergétiques et pénètrent plus en profondeur que les électrons secondaires, donnant des indications sur la composition atomique à travers la surface de l'échantillon.

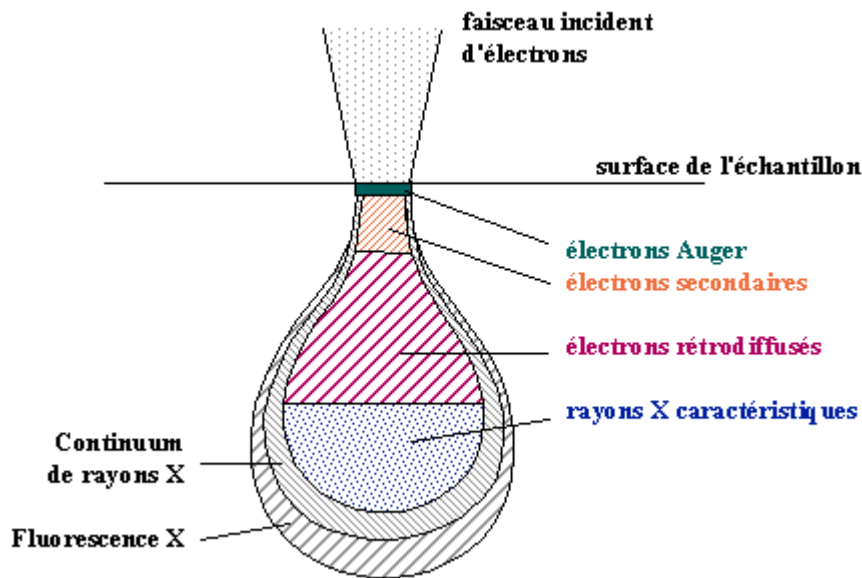


Figure II.11. Schéma de Poire d'interaction électrons- matière.

La microscopie électronique à balayage peut être couplée à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). La dispersion d'énergie par rayons X est une technique basée sur le balayage de la surface de matériau par rayons X et permettent d'identifier les éléments présents sur une image prise par MEB. Cette technique permet de quantifier chaque élément (pourcentage atomique par élément).

Les analyses des échantillons de la zéolite Z3125 avant et après le prétraitement par la méthode de microscopie électronique à balayage couplée par dispersion d'énergie de rayons X, ont été réalisées à l'aide un microscope à balayage de type Bruker, HIROX SH 400 M, opérant sous une tension d'accélération de 20KV avec des agrandissements allant jusqu'à 400 fois.

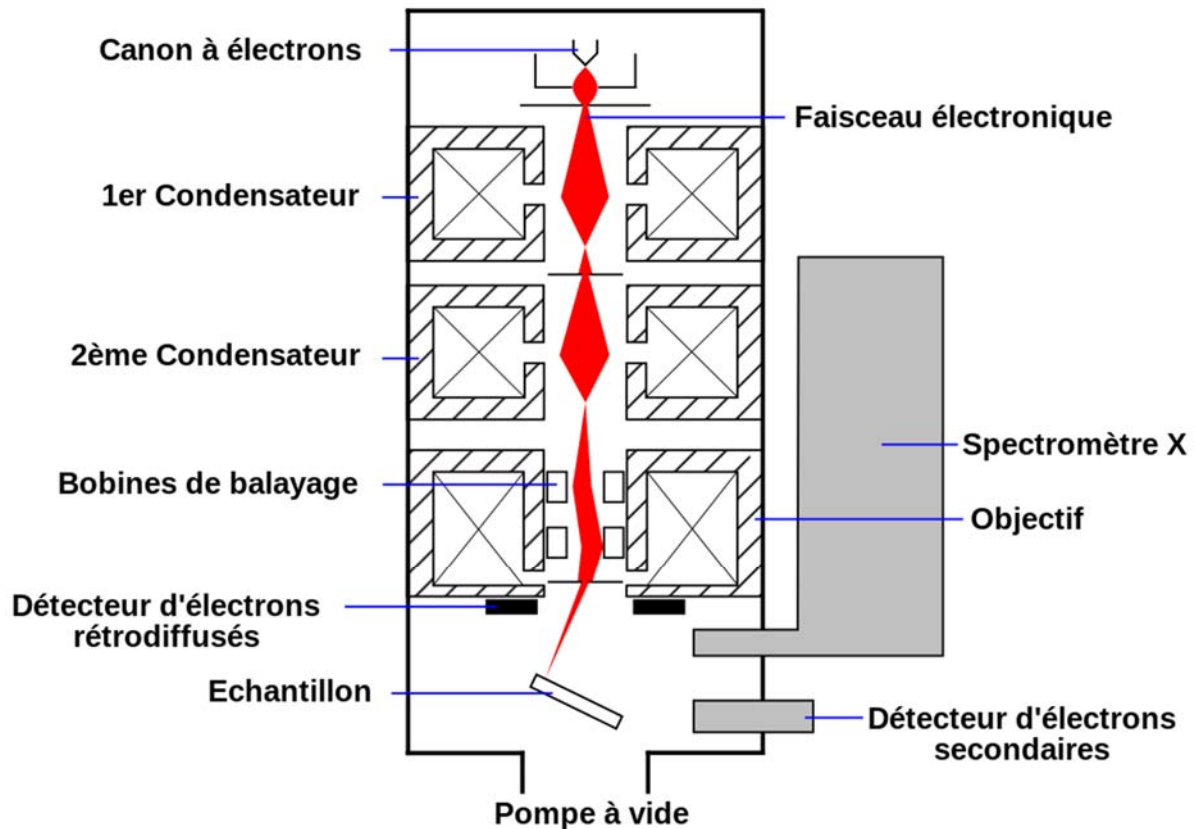


Figure II.12. Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS ».

### Références bibliographiques

- [1]. Al-Hamzah, A.A. and C.M. Fellows, A comparative study of novel scale inhibitors with commercial scale inhibitors used in seawater desalination. *Desalination*, 2015. 359: p. 22-25.
- [2]. Al-Sofi, M.A.-K., Fouling phenomena in multi stage flash (MSF) distillers. *Desalination*, 1999. 126(1-3): p. 61-76.
- [3]. El Din, A.S., M. El-Dahshan, and R. Mohammed, Scale formation in flash chambers of high-temperature MSF distillers. *Desalination*, 2005. 177(1-3): p. 241-258.
- [4]. Al-Rawajfeh, A.E., et al., Scale formation model for high top brine temperature multi-stage flash (MSF) desalination plants. *Desalination*, 2014. 350: p. 53-60.
- [5]. Al-Anezi, K., D.J. Johnson, and N. Hilal, An atomic force microscope study of calcium carbonate adhesion to desalination process equipment: effect of anti-scale agent. *Desalination*, 2008. 220(1-3): p. 359-370.
- [6]. Al-Anezi, K. and N. Hilal, Scale formation in desalination plants: effect of carbon dioxide solubility. *Desalination*, 2007. 204(1-3): p. 385-402.

- [7]. Al-Rawajfeh, A.E., H. Glade, and J. Ulrich, Scaling in multiple-effect distillers: the role of CO<sub>2</sub> release. *Desalination*, 2005. 182(1-3): p. 209-219.
- [8]. Ghani, S. and N.S. Al-Deffeeri, Impacts of different antiscalant dosing rates and their thermal performance in Multi Stage Flash (MSF) distiller in Kuwait. *Desalination*, 2010. 250(1): p. 463-472.
- [9]. Andritsos, N. and A. Karabelas, Calcium carbonate scaling in a plate heat exchanger in the presence of particles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003. 46(24): p. 4613-4627.
- [10]. Chong, T. and R. Sheikholeslami, Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation. *Chemical engineering science*, 2001. 56(18): p. 5391-5400.
- [11]. Zhao, Y., et al., A different approach for seawater decalcification pretreatment using carbon dioxide as precipitator. *Desalination*, 2013. 322: p. 151-158.
- [12]. Gill, J.S., A novel inhibitor for scale control in water desalination. *Desalination*, 1999. 124(1-3): p. 43-50.
- [13]. Barba, D., et al., High temperature distillation process with sea water feed decalcification pretreatment. *Desalination*, 1982. 40(3): p. 347-355.
- [14]. Ayoub, G.M., R.M. Zayyat, and M. Al-Hindi, Precipitation softening: a pretreatment process for seawater desalination. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014. 21(4): p. 2876-2887.
- [15]. Abdessemed, D. and G. Nezzal, Coupling softening—ultrafiltration like pretreatment of sea water case study of the Corso plant desalination (Algiers). *Desalination*, 2008. 221(1-3): p. 107-113.
- [16]. Hassan, A., et al., A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes (Part 1). *Desalination*, 1998. 118(1-3): p. 35-51.
- [17]. Zhao, Y., et al., Mechanism studies of a CO<sub>2</sub> participant softening pretreatment process for seawater desalination. *Desalination*, 2016. 393: p. 166-173.
- [18]. Danis, P., *Dessalement de l'eau de mer*. Edition: Techniques Ingénieur, 2003.
- [19]. Guler, E., et al., Effect of temperature on seawater desalination-water quality analyses for desalinated seawater for its use as drinking and irrigation water. *Environmental geochemistry and health*, 2010. 32(4): p. 335-339.
- [20]. Al-Rawajfeh, A.E. and M.N. Al-Amaireh, The influence of CO<sub>2</sub> injection on the carbonate chemistry and scaling in multiple-effect distillers. *Desalination and Water Treatment*, 2009. 7(1-3): p. 191-197.

[21]. et Coll, R., L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Paris, 2005.

## **Chapitre III**

### **Résultats et discussions**

## Introduction

Le problème de tartre est également rencontré dans les usines de dessalement thermique à détente étagée (MSF), qui fonctionnent à des températures pouvant atteindre 120°C [1]. Par conséquent, le principal risque de formation de tartre concerne les minéraux dont la solubilité diminue avec l'augmentation de la température. Les tartres alcalins les plus observés dans les installations MSF sont le carbonate de calcium et l'hydroxyde de magnésium. La formation de tartre alcalin dépend fortement des ions  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$  de la température, du pH, du taux de libération de gaz carbonique, ainsi que la concentration en ions  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ . La présence des ions d'hydroxyde sera de courte durée principalement due à la précipitation de  $\text{Mg}^{+2}$  en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . L'abondance des ions magnésium et l'extrême faible solubilité de l'hydroxyde de magnésium conduiront rapidement à sa formation [2].

La réaction primaire qui entraîne la formation de tartre est la décomposition thermique de l'ion bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$  [3, 4]. Deux mécanismes sont avancés pour expliquer cette transformation: mécanisme basé sur une réaction primaire (R.III.1), avec production d'ions carbonates  $\text{CO}_3^{-2}$  à température modérée.



Cela effectue la précipitation de carbonate de calcium, une fois que les limites de solubilités sont dépassées.

A des températures encore plus élevées, les ions de carbonates s'hydrolysent sous par la réaction suivante (R.III.2):



Les ions  $\text{OH}^-$  résultant provoquent la précipitation d'hydroxyde de magnésium. Il est également suggéré une décomposition du bicarbonate avec sa neutralisation selon les réactions suivantes (R.III.3 et R.III.4) :



On a donc suggéré la précipitation ultérieure de carbonate de calcium et d'hydroxyde de magnésium.

Le contrôle de tartre dans les unités de dessalement thermiques peut être obtenu par plusieurs méthodes : l'addition de l'acide, anti tartre, et maintenir la température supérieure de saumure en dessous de 120°C. D'autres méthodes telles que l'utilisation de nanofiltration pour réduire les concentrations de calcium, de magnésium et de sulfate.

L'adoucissement par précipitation utilisant les produits chimiques comme des agents de précipitation telle que : la soude, le carbonate de sodium, la chaux, et la combinaison de la soude et le carbonate de sodium. Et l'adoucissement par la zéolite LTA comme échangeur d'ions. Les méthodes d'adoucissement réduisent les ions de calcium et de magnésium de l'eau de mer. Les résultats obtenus démontré l'efficacité de ce processus d'adoucissement par précipitation et par la zéolite LTA.

### III.1. Précipitation par la soude caustique (NaOH)

Cette étude cinétique explique la réaction de la soude et l'eau de mer est une réaction rapide, donc la soude se dissout rapidement dans l'eau de mer, cette réaction ne dépend pas de temps. Et montre que l'ajout de la soude à l'eau de mer diminue la dureté et par conséquent, diminue la teneur de calcium et magnésium. La figure III. 1 montre la variation de la concentration des ions de calcium et de magnésium de l'eau de mer en fonction de la quantité d'hydroxyde de sodium ajoutée à la solution de l'eau de mer.

La figure 1 montre clairement la concentration de calcium  $\text{Ca}^{+2}$  et de magnésium  $\text{Mg}^{+2}$  dans la solution filtrée de l'eau de mer après l'ajout de diverses quantités d'hydroxyde de sodium (NaOH) et agité pendant 5 minutes. La concentration de  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$  dans la solution filtrée était proche de concentration initiale, en cas de quantité insuffisante de 1g de NaOH ajouté à la solution de l'eau de mer, il y avait de précipitation de quantité de 85 mg/L et de 142,813 mg/L de calcium et de magnésium, respectivement. Avec la quantité croissante de NaOH ajoutée, La concentration de  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$  dans la solution filtrée a diminué.

La concentration de  $\text{Mg}^{+2}$  dans la solution filtrée a diminué jusqu'à 12 mg/L après de la quantité de NaOH ajoutée ait atteint 4g dans un litre de solution de l'eau de mer. Le NaOH est un promoteur de la précipitation du magnésium plus que le calcium.

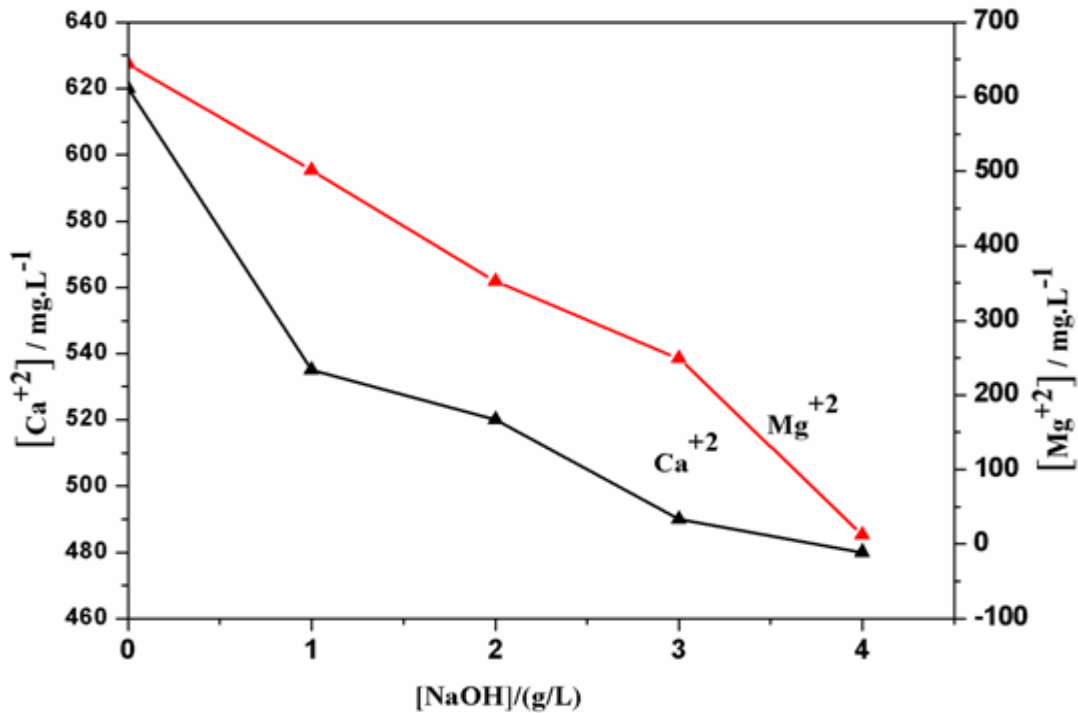


Figure III.1. Variation de la concentration du calcium et du magnésium de l'eau de mer par addition d'hydroxyde de sodium.

A partir du changement de concentration de  $\text{Ca}^{+2}$  et  $\text{Mg}^{+2}$  dans la solution filtrée, on pourrait supposer la source alcaline de  $\text{OH}^-$  ajoutée qui réagit d'abord avec les ions de  $\text{Mg}^{+2}$  pour former  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (R.III.6), puis les ions de  $\text{Ca}^{+2}$  se lient ensuite avec  $\text{OH}^-$  pour former  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (R.III.7) seulement lorsqu'il y avait suffisamment d' $\text{OH}^-$  introduit par NaOH.



La quantité de 4g de NaOH ajoutée à un litre de la solution de l'eau de mer, est la quantité optimale pour précipiter le maximum des ions de calcium et de magnésium, avec un temps suffisamment petit de 5 à 10 minutes. Donc la réaction de NaOH avec l'eau de mer est une

réaction rapide de dissolution de NaOH pour donner un ion de Na<sup>+</sup> et un ion d'OH<sup>-</sup> pour chaque atome de NaOH (R.III.5).

L'ajout de NaOH dans la solution de l'eau de mer libère les ions d'hydroxyde ce qui implique l'augmentation du pH, le tableau III. 1 montre l'augmentation du pH du fait de la croissance des ions d'hydroxyde dans la solution. Après avoir ajouter une quantité de 4g de NaOH dans un litre de solution de l'eau de mer, la valeur du pH atteint 9,28. Il a été postulé que lorsque le pH augmente suite à l'ajout de NaOH, les réactions suivantes (R.III.8 et R.III.9) entraînent la précipitation de carbonate de calcium:



La conductivité de l'eau de mer, après l'ajout de diverses quantités de NaOH, reste presque constante, cela est à la libération des ions de Na<sup>+</sup> et la précipitation des ions Ca<sup>+2</sup> et Mg<sup>+2</sup>. Pour deux ions de Na<sup>+</sup>, il y a précipitation d'un seul ion de Ca<sup>+2</sup>.

Les ions de chlorures ne changent pas après l'ajout de la soude.

Tableau III.1 : pH, conductivité, chlorure de l'eau de mer en fonction de la masse de soude caustique à une température de 22°C.

Paramètres	Eau de mer	La masse de la soude en gramme dans 1000mL de l'eau de mer			
		1	2	3	4
pH	8,15	9,000	9,130	9,190	9,280
Cond (ms/cm)	54,5	52,1	53,7	54,1	54,2
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	20412	20412	20412	20412	20412

### III.2. Effet de l'addition du carbonate de sodium pour éliminer les ions de calcium et de magnésium de l'eau de mer

La figure III. 2 ci-dessous montre que l'addition de carbonate de sodium à l'eau de mer diminue la dureté totale, le calcium, et le magnésium de l'eau de mer. Si la quantité de carbonate de sodium additionnée augmente, le calcium et le magnésium continuent à diminuer de la solution de l'eau de mer. Et par conséquent la diminution de la dureté de cette solution. La concentration des ions de calcium et de magnésium dans la solution de l'eau de mer a diminué après l'ajout de diverses quantités de carbonate de sodium, avec une agitation de 10 minutes (figure III. 2). On a remarqué que si la concentration de carbonate de sodium augmente dans la solution de l'eau de mer, la concentration des ions de calcium et magnésium continué à diminuer. Par exemple, la concentration de calcium diminue de 620mg/L jusqu'à la valeur de 10mg/L après l'ajout de 13grammes de carbonate de sodium dans un litre de l'eau de mer, mais la teneur de magnésium diminué de 644mg/L jusqu'à la valeur de 249mg/L. Cela signifie que le carbonate de sodium est un promoteur de la précipitation du calcium. La concentration en calcium a diminué à près de 0 mg / L après avoir ajouté 0,05 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en mélangeant pendant 30 min à température ambiante [5]. La quantité de 13g est la quantité optimale pour la précipitation des ions de calcium et de magnésium de la solution de l'eau de mer.

Lorsque du carbonate de sodium est ajouté à l'eau de mer, il se dissout et produit deux ions sodium [Na<sup>+</sup>] et un ion carbonate [CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>] pour chaque unité de carbonate de sodium (R.III. 10). Le carbonate de soude réagit avec les ions calcium et magnésium présents dans l'eau de mer pour donner les précipités insolubles de carbonate de calcium [CaCO<sub>3</sub>] et de carbonate de magnésium [MgCO<sub>3</sub>], respectivement (R.III. 11et R.III. 12).



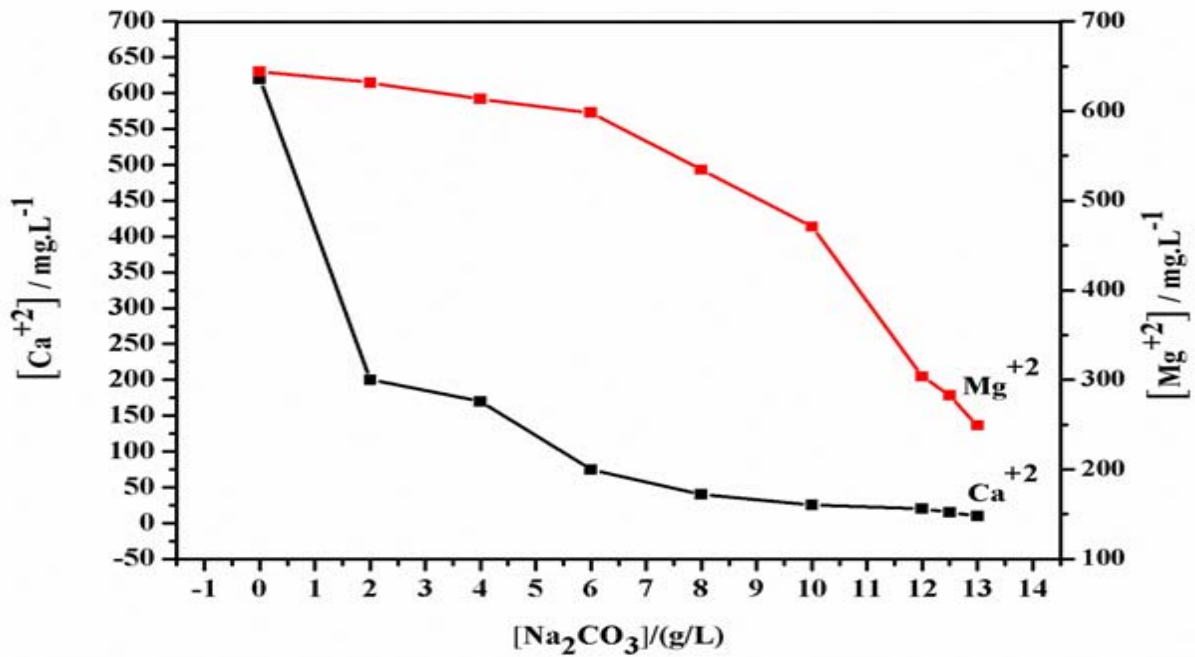


Figure III.2. Diminution de calcium et de magnésium de l'eau de mer par addition de carbonate de sodium.

### III.2.1. Analyse de l'alcalinité et de pH de la solution du carbonate de sodium

Afin de mieux comprendre le processus de précipitation par le carbonate de sodium et d'obtenir une explication plus détaillée de pH et la concentration des ions de carbonates, bicarbonates, et l'hydroxyde dans la solution filtrée de carbonate de sodium, comme indiqué dans le tableau III. 2. Il a été observé que la concentration des ions de bicarbonates tend vers zéro après ajouté d'une quantité de 2g à un litre de solution d'eau de mer, ayant une concentration de bicarbonates égale à 40mg/L. Tandis que la fraction de carbonates augmente avec l'augmentation de la quantité ajoutée. On peut déduire que l'augmentation du pH était principalement due à la production des ions d'hydroxyde dans solution filtrée. A la quantité de 8g du carbonate de sodium ajoutée, les ions d'hydroxydes commencent à augmenter de 300mg/L jusqu'à 450mg/L pour une quantité de 13g ajoutée.

Le chute des concentrations des ions de bicarbonates due la consommation ces ions forment les ions de carbonates.

La conductivité des solutions filtrées après l'ajout de différentes quantités de carbonate de sodium continue à augmenter due à la libération des ions de sodium dans la solution.

Tableau III. 2 : Conductivité, pH, carbonates et bicarbonates de l'eau de mer après l'addition des différentes quantités de carbonate de sodium à la température de 22°C.

Paramètres	Eau de mer	Masse de carbonate de sodium en gramme dans 1000mL d'eau de mer						
		2	4	6	8	10	12	13
pH	8,15	9,28	9,55	9,62	9,64	9,71	9,79	9,84
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	40	0	0	0	0	0	0	0
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (mg/L)	50	600	2000	3200	4400	5900	6800	7500
OH <sup>-</sup> (mg/L)	0	0	0	0	300	350	400	450
Cond (ms/cm)	54,5	54,6	55,9	57	57,6	59,4	60,9	61,1

### III. 3. Influence de la soude caustique ajoutée sur une solution de soda carbonatée filtrée dans l'eau de mer

La figure III.3 ci-dessous montre l'impact de l'addition de la soude à la solution filtrée de carbonate de sodium de 13g/L, sur les concentrations des ions de calcium et de magnésium de l'eau de mer.

Les concentrations de Ca<sup>+2</sup> et de Mg<sup>+2</sup> dans une solution filtrée de 13 g/L de carbonate de sodium après l'addition de diverses quantités de NaOH et agitées pendant 10 minutes sont indiquées sur la (figure III. 3). Au fur et à mesure que la quantité de NaOH ajoutée augmentait, la concentration de Ca<sup>+2</sup> et de Mg<sup>+2</sup> dans la solution filtrée diminuait. La concentration des ions calcium et magnésium dans la solution filtrée a diminué jusqu'à 5 mg/L et 9,11 mg/L, respectivement, après l'ajout de 400 mg de NaOH. Au-delà de cette concentration, les niveaux de calcium et de magnésium dans l'eau de mer sont restés constants. Ainsi, la combinaison de soude caustique et de carbonate de sodium a donné le meilleur résultat pour le prétraitement de l'eau de mer.

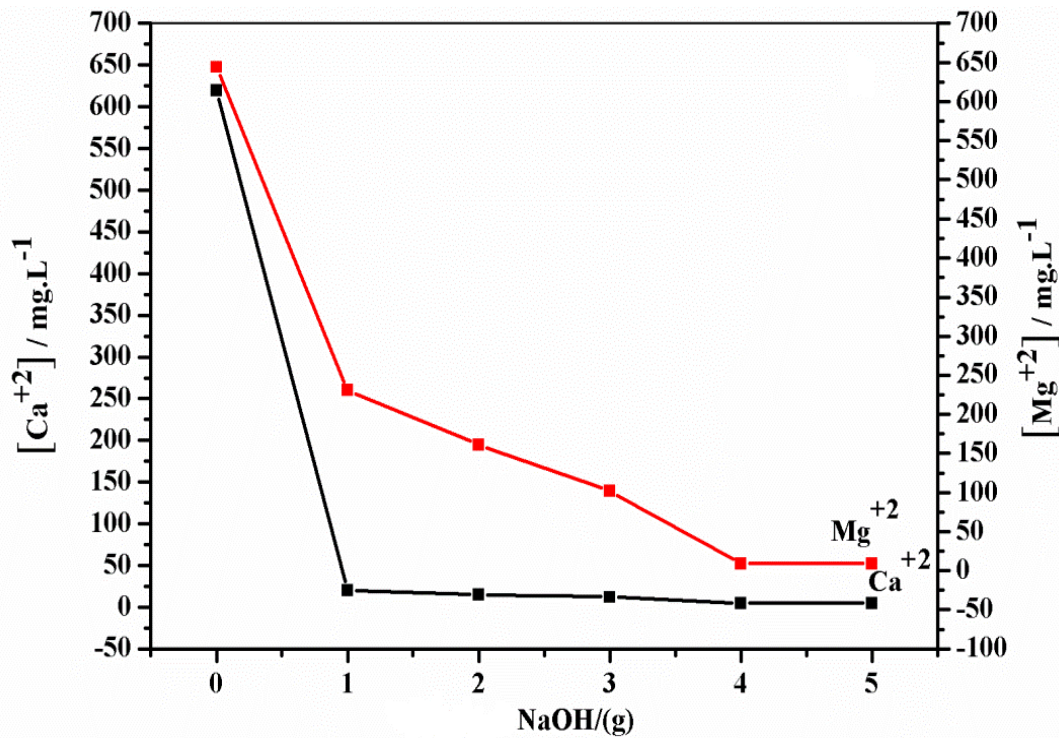


Figure III.3. Enlèvement de calcium et de magnésium par addition de NaOH à la solution filtrée de 13g/L de carbonate de sodium.

La variation des concentrations de  $\text{Ca}^{+2}$  et de  $\text{Mg}^{+2}$  dans la solution filtrée est clairement remarquable, car l'addition de NaOH a entraîné une augmentation de la concentration en  $\text{OH}^-$ , qui réagissent avec  $\text{Mg}^{+2}$  pour former  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  et avec  $\text{Ca}^{+2}$  pour former  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . L'existence d'une quantité suffisante d'ions  $\text{OH}^-$ , apportée par NaOH a conduit à la précipitation d'ions calcium et magnésium (R.III.13 et R.III. 14) [6].



Après un adoucissement de 3000 mg/L de soude à pH 11,3 et l'addition de la quantité optimale d'hydroxyde de sodium, les taux de calcium et de magnésium ont chuté en dessous de 15 mg/L et de 1 mg/L respectivement [6].

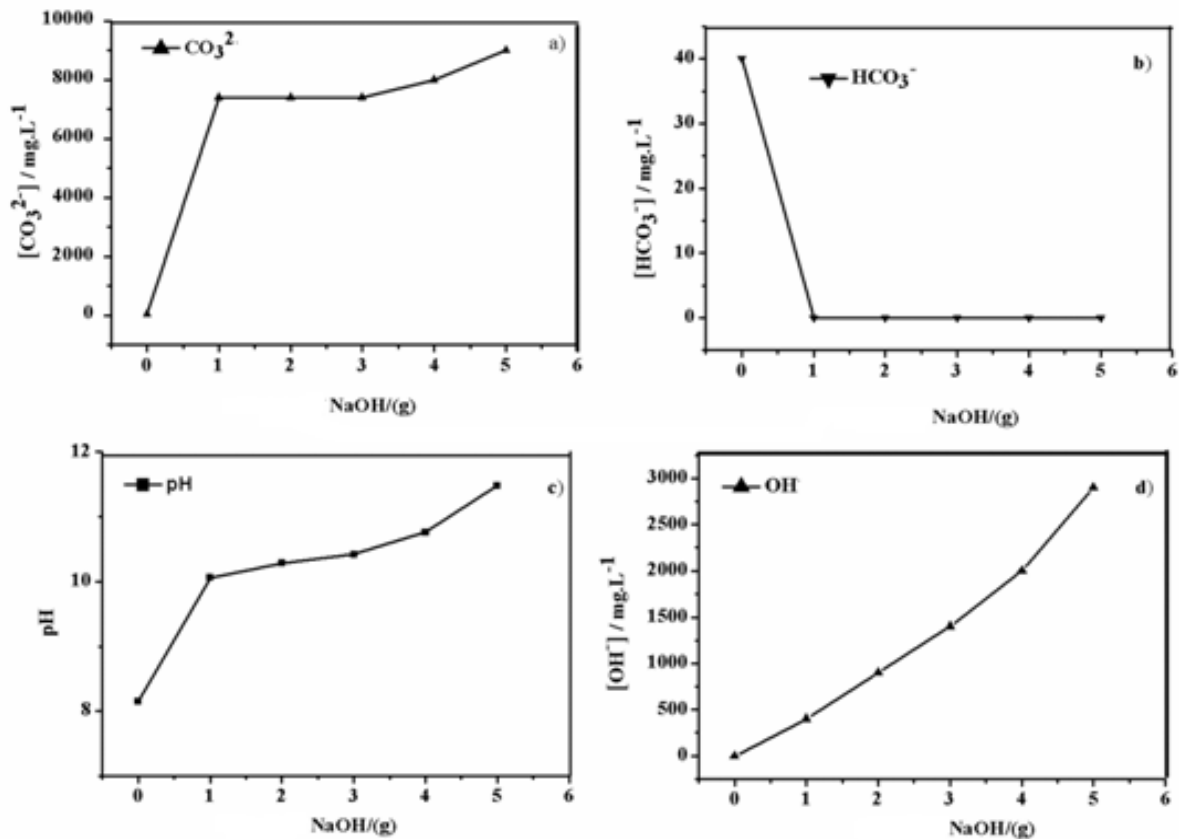


Figure III.4. pH et concentration des ions de carbonates, bicarbonates, et hydroxydes dans la solution filtrée de 1000 mL d'eau de mer contenant 13 g de carbonate de sodium après addition différentes quantités de la soude.

Le pH et la concentration des ions  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  dans une solution d'eau de mer brute et dans une solution filtrée de 13 g/L de carbonate de sodium, après l'ajout de diverses quantités d'hydroxyde de sodium et un mélange pendant 10 minutes à 100 tr/min ont été représentés à la (Figure III. 4 a b c et d).

Cette concentration d'ions bicarbonates est restée constante après l'ajout continu de NaOH. La concentration en ions carbonates a augmenté avec l'addition successive de NaOH, mais la concentration en ions bicarbonate a été abaissée à zéro après la quantité ajoutée de 1 g/L de soude, comme indiqué dans (Figure III.4 a et Figure III. 4 b), La courbe de pH (Figure III. 4 c) montre que le pH dans la solution filtrée de soude augmente avec l'ajout continu de NaOH. Le pH était de 9,84 avant l'ajout de la quantité de NaOH. Ensuite, le pH a atteint 10,80 après avoir ajouté une quantité de NaOH égale à 4 g/L. Ainsi, les taux d'élimination des ions

calcium et magnésium à pH égal à 10,80 étaient très élevés. L'ajout de NaOH a entraîné une augmentation du pH et fourni plus de  $\text{OH}^-$  qui sont liés aux ions magnésium restants dans la solution filtrée.

Cet effet a induit la précipitation de carbonate et d'hydroxyde de magnésium. La solution filtrée de 13 g/L de soude contient 7 000 mg/L de  $\text{CO}_3^{2-}$  et 400 mg/L de  $\text{OH}^-$  (Figure III. 4 a et Figure III. 4 d), après addition de NaOH, les concentrations de carbonates et d'hydroxydes ont toutes deux augmentées. Les ions carbonates ont réagi avec du calcium restant dans la solution filtrée pour provoquer la précipitation de carbonate de calcium ou d'hydroxyde de calcium.

### III. 4. Impact de la chaux sur les concentrations de $\text{Ca}^{+2}$ et $\text{Mg}^{+2}$ de l'eau de mer

La figure III. 5 représente l'effet de l'ajout de la chaux à l'eau de mer sur concentration des ions de calcium et magnésium.

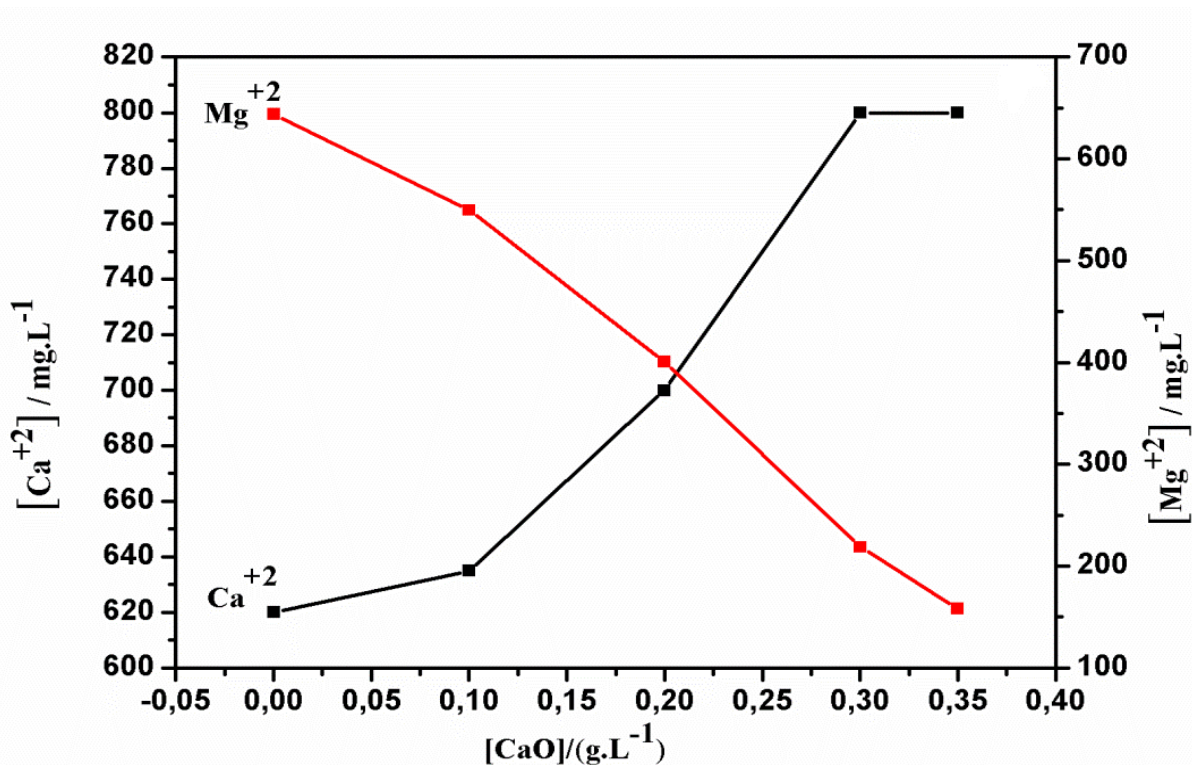


Figure III. 5. Elimination du calcium et du magnésium par addition de la chaux.

La variation des concentrations de calcium et de magnésium en fonction de la concentration de chaux (Figure III. 5). Afin de déterminer la quantité optimale de chaux, nous avons constaté que la concentration en magnésium était réduite de 643,95 mg/L à 157 mg/L après l'ajout d'une quantité de 350 mg/L de chaux, mais que la concentration en calcium était augmentée. La chaux est un promoteur de la précipitation du magnésium qui a conduit à la formation d'hydroxyde de magnésium. L'augmentation de la concentration en ions  $\text{Ca}^{+2}$  était due à la quantité de  $\text{Ca}^{+2}$  libérée lors de la dissolution de CaO dans l'eau.

Le tableau III. 3 ci-dessous montre la variation des ions de carbonates, bicarbonates, pH, et d'hydroxyde en fonction de la masse ajoutée de la chaux à l'eau de mer. On remarque que le pH augmente légèrement jusqu'à une valeur de 9,15 pour une masse de 380mg, tandis que les ions d'hydroxyde nuls signifie une consommation des ions d'hydroxyde pour former les ions carbonates à partir de la décomposition des ions de bicarbonates, et la constante des ions de carbonates due à la consommation et production en même temps des ions de carbonates, production à partir de décomposition des ions de bicarbonates et la consommation pour former le carbonate de magnésium.

Les ions d'hydroxyde de la chaux réagissent avec les ions de magnésium de l'eau de mer pour former d'hydroxyde de magnésium, la quantité de magnésium restante dans la solution de l'eau de mer réagit avec le carbonate pour former le carbonate de magnésium.

Tableau III.3. pH, conductivité, carbonates, bicarbonates, hydroxydes après addition différentes quantités de la chaux à 1000mL de l'eau de mer.

paramètres	Eau de mer	La masse de la chaux en (mg) dans 1000mL de l'eau de mer				
		100	200	300	350	380
pH	8,15	8,23	8,60	8,68	8,92	9,15
$\text{HCO}_3^-$ (mg/L)	40	0	0	0	0	0
$\text{CO}_3^{-2}$ (mg/L)	50	200	200	200	200	200
$\text{OH}^-$ (mg/L)	0	0	0	0	0	0

### III. 5. Prétraitement d'adoucissement par zéolite commerciale Z3125

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins microporeux aux structures des pores bien définis. Les cadres sont composés de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  et  $[\text{AlO}_4]^{-5}$  qui sont reliés à leurs angles pour former des canaux et des cages. La charge négative sur le réseau est neutralisée par la charge positive de cations, généralement des ions de métaux alcalins ou alcalino-terreux situés dans les pores du matériau. La structure de la zéolite donne leurs propriétés particulières comme une grande capacité d'échange d'ions. Les zéolites sont des échangeurs d'ions dont la sélectivité est affectée par la possibilité de diffusion à travers des pores bien définis, elles ont été étudiées et appliquées à une grande variété de séparation chimiques [7].

La synthèse et la caractérisation de la zéolite la plus produite et la plus utilisée dans l'industrie ; la zéolite LTA a été signalé en 1954. L'ouverture des pores de la zéolite LTA dépend des cations à échanger ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ). Les zéolites Na-LTA dont la taille des pores est proche de 4 Å (appelée zéolite 4A). Elles sont largement utilisées pour l'adoucissement des eaux. Dans le cas de la zéolite Ca-Na-LTA (appelé zéolite 5A), seule une partie des emplacements cationiques est occupée et la taille des pores est proches de 5Å. elles ont de nombreuses applications telles que la séparation de l'air pour le séchage de gaz [8, 9].

Le processus d'adoucissement de l'eau de mer a été réalisé en utilisant la zéolite commerciale Z3125, cette zéolite de type A de forme de calcium (Ca-A) [10], d'après les résultats obtenus à partir des caractérisations de diffraction des rayons X (DRX), de microscopie à balayage (MEB) et l'analyse (EDS).

La composition de la zéolite commerciale Z3125 avant et après traitement a été analysée à l'aide de DRX et de MEB-EDX.

La figure III. 6 montre les profils de diffraction des rayons X de la zéolite Ca-A avant prétraitement à zéro minute, c-à-dire avant d'être immergée dans la solution de l'eau de mer, et la zéolite Ca-A après le prétraitement à 30 minutes de contact avec de l'eau de mer à la température 22°C.

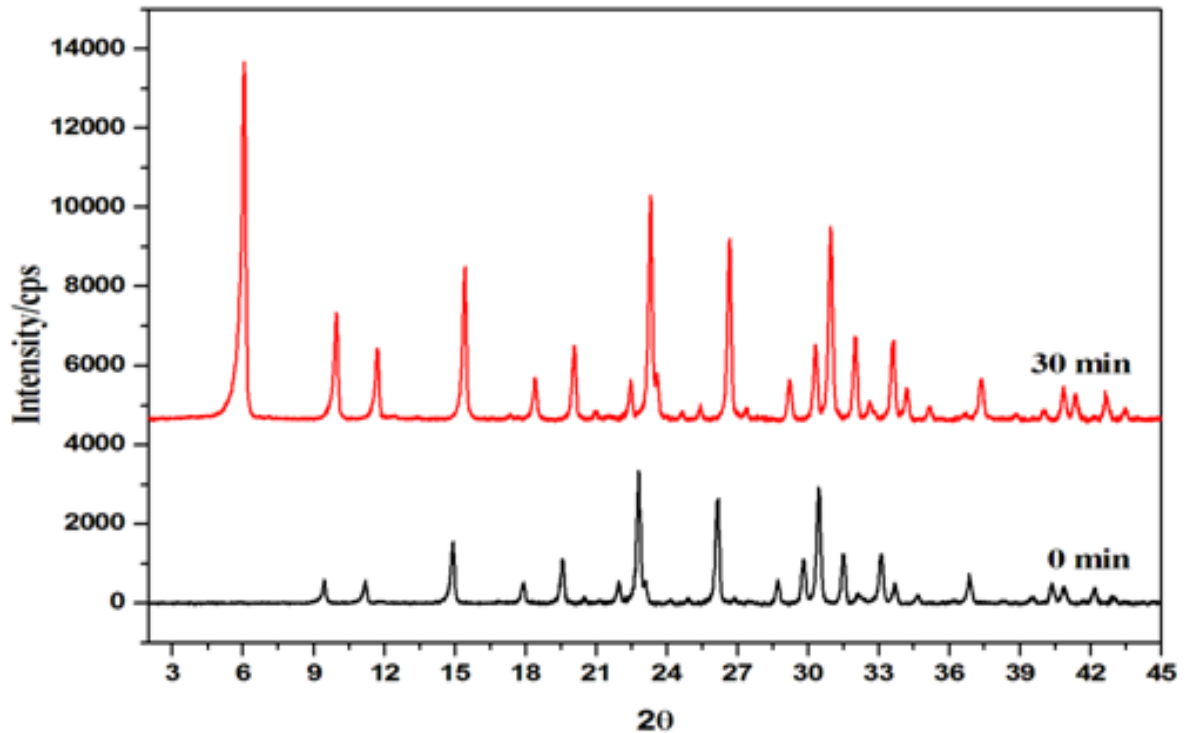


Figure III.6. Diagramme de diffraction de rayons X de la zeolite avant (en noir) et après prétraitement (en rouge)

Les zéolites 5A non traitées et traitées présentent des pics majeurs de zéolite LTA, indiquant ainsi que la cristallinité de la zéolite était conservée même après le prétraitement. Les pics caractéristiques de la zéolite 5A avant et après le prétraitement à des valeurs  $2\theta$  de  $9,43^\circ$  ;  $11,23^\circ$  ;  $15,00^\circ$  ;  $19,51^\circ$  ;  $22,88^\circ$  ;  $26,15^\circ$  ;  $30,53^\circ$  ;  $33,19^\circ$  et  $2\theta$  de  $6,1^\circ$  ;  $9,86^\circ$  ;  $11,65^\circ$  ;  $15,40^\circ$  ;  $20,16^\circ$  ;  $23,41^\circ$  ;  $26,71^\circ$  ;  $30,97^\circ$  ;  $33,71^\circ$ , respectivement. L'apparition d'un pic de  $2\theta$  de  $6,1^\circ$  dans la zéolite A après prétraitement indique la présence d'oxyde de magnésium (MgO) imprégné dans la zéolite A. Il y avait une augmentation d'intensité de ces pics due à l'augmentation de la teneur en MgO.

Les images au MEB utilisées pour analyser la morphologie des particules de la zéolite LTA (Ca) avant et après le prétraitement sont montrées dans la Figure III. 7. Les images de la zéolite 5A montrent que la structure cristalline n'était pas endommagée ou détruite après le processus de prétraitement. Après 30 minutes de contact avec la solution d'eau de mer, la surface de la zéolite A5 apparaît clairement chargée, entraînant l'apparition d'un nouvel

élément, ce changement de forme des agglomérats à la surface de la zéolite étant dû à la fixation du magnésium.

Les Figures III. 8 et III. 9 montrent les spectres EDX de la zéolite avant et après traitement, respectivement. Les résultats EDX indiquent qu'avant traitement, la zéolite était composée de 0% de magnésium, de 28,53% d'oxygène et de 71,47% de calcium et, après prétraitement, sa composition devenait 40,14% de magnésium, 35,96% d'oxygène et 23,90% de calcium. La zéolite Z3125 adsorbe les ions magnésium existants dans la solution d'eau de mer. Le taux d'élimination du magnésium par la zéolite Z3125 était de 40,14%, ce qui correspond à l'élimination de 258,50 mg/L d'eau de mer contenant 644 mg/L avant traitement.

MEB et EDX ont été utilisés pour confirmer la présence de Mg dans la zéolithe Z3125 après le prétraitement. Les résultats obtenus par analyse EDX confirment ceux obtenus par MEB.

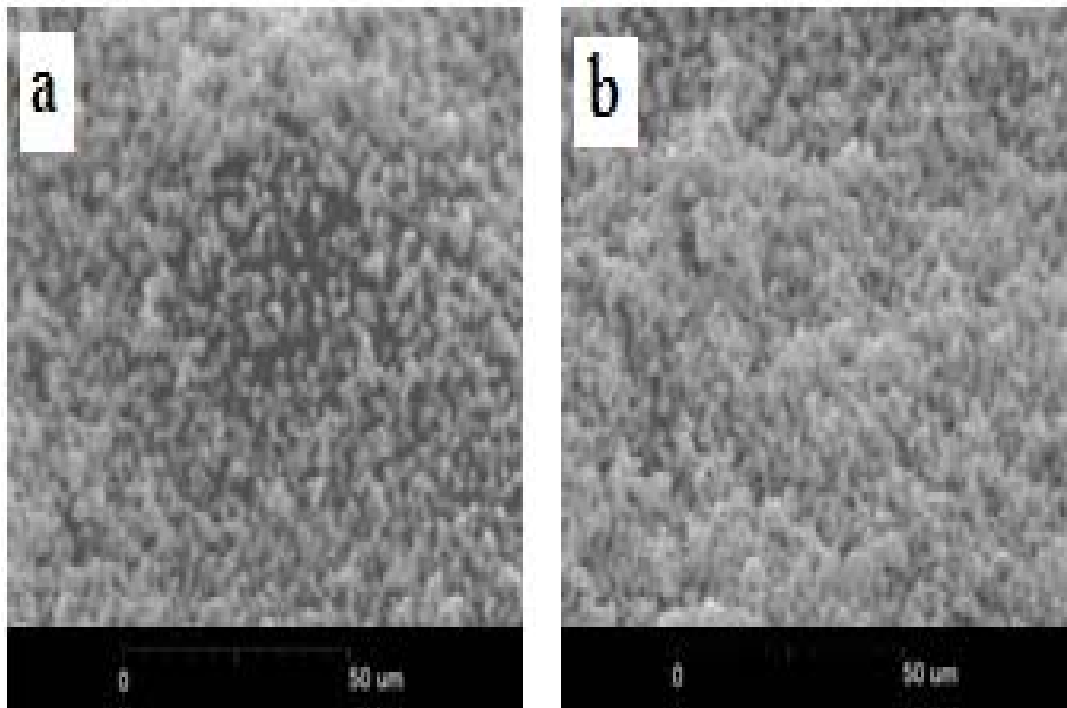


Figure III.7. Images de MEB de la zéolite Z3125 avant (a) et après prétraitement (b)

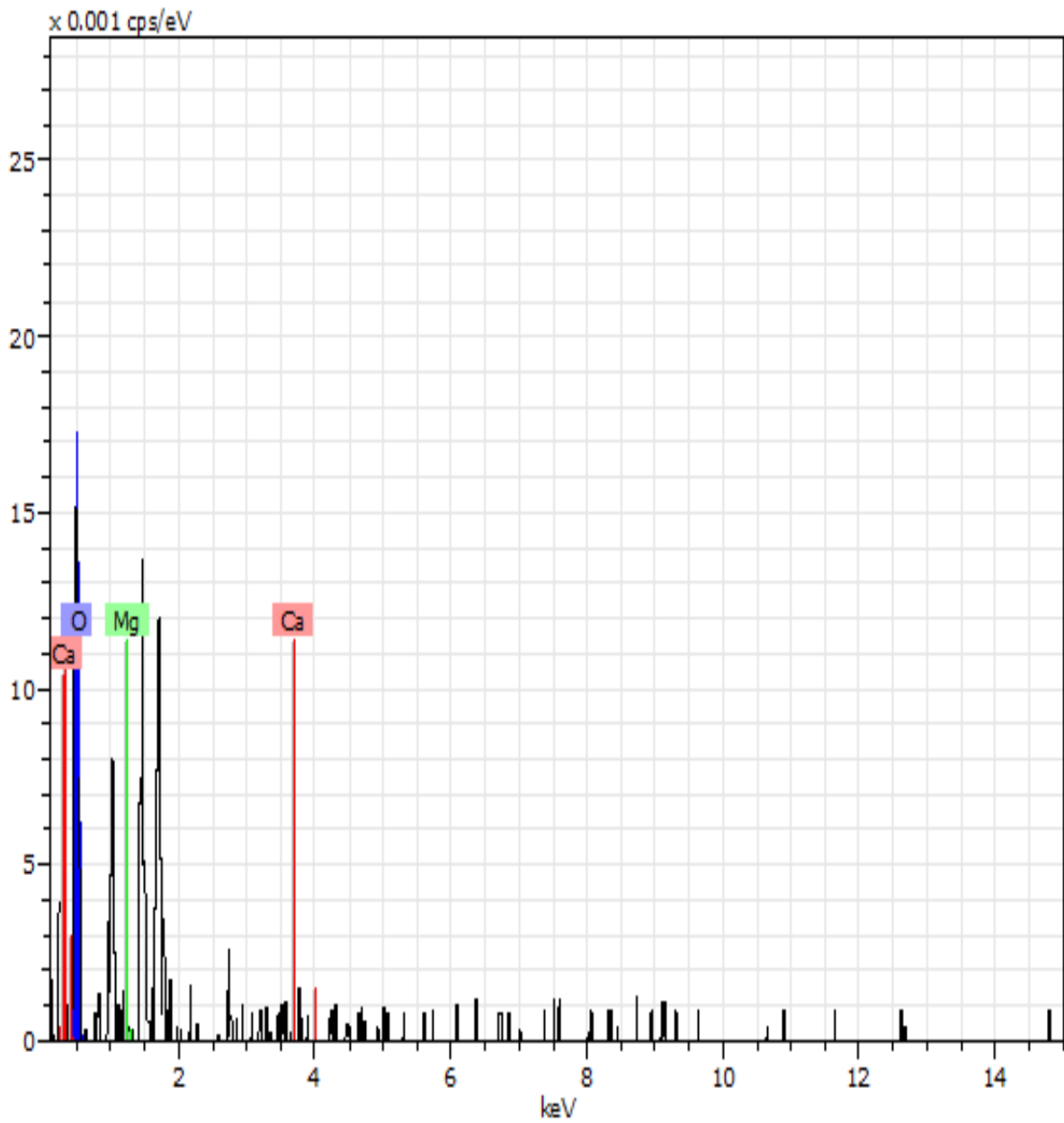


Figure III.8. Analyse EDX de la zéolithe Z3125 avant prétraitement

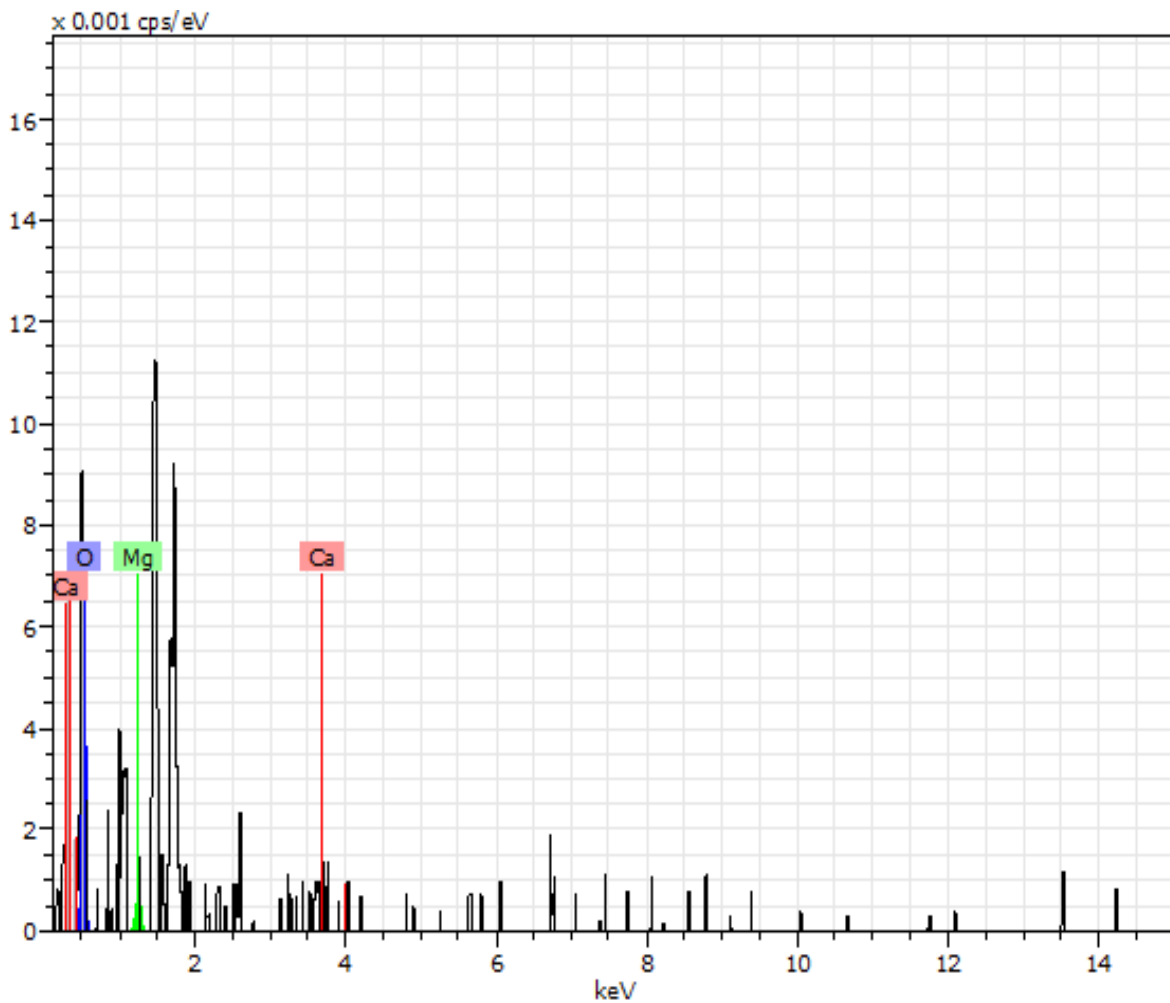


Figure III.9. Analyse EDX de la zéolithe Z3125 après prétraitement

### III. 6. Impact des agents de prétraitement sur l'environnement :

L'avenir de l'humanité sera affecté par trois grands efforts interdépendants: la protection de l'eau, de l'énergie et la protection de l'environnement. D'une part, l'énergie a besoin de l'eau pour le refroidissement, et d'autre part, l'eau est nécessaire pour la croissance des biocarburants et les biodiesels. Les effets environnementaux problématiques associés à la combustion de pétrole et biocarburants pour la production d'énergie sont la pollution de l'air et le réchauffement climatique. Une mauvaise utilisation de l'eau par le gaspillage incontrôlé et la négligence de la récupération des eaux usées intensifient sa pollution [11].

Les unités de dessalement existantes peuvent générer un impact environnemental négatif. Le dessalement de l'eau de mer consomme une grande quantité d'énergie et entraîne des émissions de polluants atmosphériques. Il pourrait également provoquer un impact et un entrainement d'organismes marins. Les impacts d'une unité de dessalement sur le milieu marin dépendent des propriétés physico-chimiques des rejets et des caractéristiques biologiques du milieu récepteur [12]. Tous les processus de dessalement produisent de grande quantité de concentré, contiennent des résidus de produits chimiques de prétraitement et de nettoyage, d'une salinité élevée de saumures et des produits chimiques utilisés posent des risques environnementaux pour l'écosystème marin [13].

Le prétraitement de l'eau de mer brute et de l'eau d'alimentation comprend l'injection et la filtration des produits chimiques pour éliminer les particules et minimiser l'encrassement, l'entartrage, le moussage et la corrosion dans les unités thermiques.

Dans notre travail, on a utilisé la zéolite Z3125 de type A comme échangeur d'ions pour prétraiter l'eau de mer d'alimentation. Le principe d'utilisation de zéolite comme agent d'échange d'ions est destiné aux applications d'adoucissement de l'eau dans l'industrie.

Les zéolites sont des matériaux cristallins alumino-silicatés avec une structure microporeuse [14]. La zéolite de type A est largement utilisée dans l'adsorption et l'échange ionique. La capacité d'échange ionique élevée et la sélectivité de certains cations se traduisent par leur large application dans l'industrie [15, 16]. Les zéolites sont compatibles avec l'environnement et sont stables dans les milieux à haute température, et sont reconnues non toxiques, elles n'ont pas d'effets négatifs sur le traitement biologique de l'eau, ni de toxicité aiguë sur les algues et les poissons. On conclut que notre zéolite n'a aucun effet sur l'environnement, mais l'utilisation des produits chimiques comme des agents de précipitation tels que la soude, la chaux et le carbonate de sodium possèdent des propriétés physico-chimiques qui influent négativement sur l'environnement marin. En perspective, il faut utiliser des agents de prétraitement comme la zéolite Z3125 de type A.

### III. 7. Conclusion

Le prétraitement de l'eau de mer par élimination du calcium et du magnésium en utilisant la zéolite comme échangeur de cations et la chaux, le carbonate de sodium et le bicarbonate de soude comme agents de précipitation a été étudié. Le prétraitement d'adoucissement à l'aide de zéolite est efficace pour éliminer les ions magnésium de l'eau de mer.

Les analyses DRX, MEB et EDX ont démontré la présence d'une quantité de 40,41% d'oxyde de magnésium dans la zéolite après 30 min de contact avec l'eau de mer. La technique de précipitation utilisant du carbonate de sodium est utile pour réduire le calcium, mais pas pour réduire le magnésium. Le mélange de carbonate de sodium et de soude pourrait simultanément réduire la teneur en ions calcium et magnésium dans l'eau de mer avec des taux de 99,19% et 98,58%, respectivement. L'utilisation de la chaux est prometteuse pour éliminer le magnésium de l'eau de mer; son taux a été réduit de 644 mg/L à 157 mg/L.

### Références bibliographiques

- [1]. Ayoub, G.M., R.M. Zayyat, and M. Al-Hindi, Precipitation softening: a pretreatment process for seawater desalination. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014. 21(4): p. 2876-2887.
- [2]. Al-Anezi, K. and N. Hilal, Scale formation in desalination plants: effect of carbon dioxide solubility. *Desalination*, 2007. 204(1-3): p. 385-402.
- [3]. El Din, A.S. and R. Mohammed, Brine and scale chemistry in MSF distillers. *Desalination*, 1994. 99(1): p. 73-111.
- [4]. Al-Sofi, M.A.-K., Fouling phenomena in multi stage flash (MSF) distillers. *Desalination*, 1999. 126(1-3): p. 61-76.
- [5]. Jeldres, R.I., et al., The impact of seawater with calcium and magnesium removal for the flotation of copper-molybdenum sulphide ores. *Minerals Engineering*, 2017. 109: p. 10-13.
- [6]. Subramani, A., et al., Impact of intermediate concentrate softening on feed water recovery of reverse osmosis process during treatment of mining contaminated groundwater. *Separation and purification technology*, 2012. 88: p. 138-145.

- [7]. Herrmann, C.C. and G. Klein, Zeolite a for selective calcium removal from brackish water? *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 1987. 5(3): p. 281-293.
- [8]. Singh, J. and R.L. White, A variable temperature infrared spectroscopy study of CaA zeolite dehydration and carbonate formation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019. 207: p. 189-196.
- [9]. Tounsi, H., S. Mseddi, and S. Djemel, Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap. *Physics Procedia*, 2009. 2(3): p. 1065-1074.
- [10]. Zhou, D., et al., Co<sup>2+</sup>-exchanged MOR and 5A zeolites as efficient solid catalysts for the epoxidation of styrene with air. *Catalysis Communications*, 2014. 45: p. 124-128.
- [11]. Semiat, R., Energy issues in desalination processes. *Environmental science & technology*, 2008. 42(22): p. 8193-8201.
- [12]. Zheng, X., et al., Seawater desalination in China: retrospect and prospect. *Chemical engineering journal*, 2014. 242: p. 404-413.
- [13]. Lattemann, S. and T. Höpner, Environmental impact and impact assessment of seawater desalination. *Desalination*, 2008. 220(1-3): p. 1-15.
- [14]. Belaabed, R., et al., Synthesis of LTA zeolite for bacterial adhesion. *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 2016. 55(4): p. 152-158.
- [15]. Xue, Z., et al., Effective removal of Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> ions by mesoporous LTA zeolite. *Desalination*, 2014. 341: p. 10-18.
- [16]. Youssef, H., et al., Novel synthesis method of micronized Ti-Zeolite Na-A and cytotoxic activity of its silver exchanged form. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2015. 2015.

**Conclusion générale  
et  
Perspectives**

### Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous avons présenté un travail concernant le dessalement de l'eau de mer par le procédé thermique.

Le dessalement est l'une des techniques largement utilisée pour résoudre le problème de manque d'eau, elle peut-être effectuée selon plusieurs principes physiques tels que : la distillation posant sur un changement de phase eau- vapeur, une séparation sel-eau faisant appel à des membranes semi-perméables (osmose inverse), soit un champ électrique (électrodialyse).

L'eau contient un certain nombre de minéraux dissous et, entre autres, le calcium et le magnésium. Ces deux minéraux peuvent provoquer la formation de tartre qui influe négativement le rendement d'une unité de dessalement.

Les problèmes majeurs durant l'évaporation de l'eau de mer sont dus à l'accumulation du tartre sur les surfaces chaudes. Pour se débarrasser de ce dernier, on a étudié le processus de prétraitement d'adoucissement par précipitation en utilisant des agents à cette fin, et une zéolite de type A comme échangeuse de cations pour l'élimination des titres de calcium et magnésium qui ont un effet direct sur la dureté de l'eau.

Pour adoucir l'eau de mer par précipitation chimique, on a utilisé des réactifs tels que la soude caustique, le carbonate de sodium, de la chaux et le couplage entre la soude caustique et le carbonate de sodium, ce qui nous a permis de relever les conclusions suivantes :

La précipitation chimique par la soude caustique a des effets sur l'augmentation du pH de l'eau de mer et la diminution de sa dureté favorisant ainsi l'abaissement du taux du magnésium à priorité et ensuite celui du calcium. Par contre, la précipitation chimique par le carbonate de sodium diminue la concentration des ions de calcium.

La précipitation chimique par l'addition de la soude caustique dans le filtrat du carbonate de sodium donne des résultats importants par rapport à l'adoucissement par la soude caustique ou carbonate de sodium seul avec laquelle, elle donne une diminution importante de la dureté et les taux de calcium et de magnésium.

## Conclusion Générale

---

---

L'adoucissement par la zéolite Z3125 de type A donne des résultats importants, pour l'élimination des ions de magnésium de l'eau de mer, la caractérisation par la diffraction par rayons X (DRX), MEB et EDX ont validés ces résultats.

La zéolite Z3125 de type A est largement utilisée dans l'adsorption et l'échange ionique. Cette zéolite est compatible avec l'environnement, stable dans des environnements à haute température, non toxique sur les algues et les poissons, donc, elle n'a pas d'effets négatifs sur le traitement biologique de l'eau. On conclut que notre zéolite n'a aucun effet sur l'environnement, mais l'utilisation des produits chimiques comme des agents de précipitation mentionnés ci-dessous possèdent des propriétés physico-chimiques qui influent négativement sur l'environnement marin.

Le dessalement d'eau de mer et des eaux saumâtres par les procédés thermiques pour la production d'eau douce est une opportunité pour des pays qui souffrent de la rareté des ressources hydriques. Mais reste toujours des inconvénients pour ces procédés thermiques, parmi eux le problème majeur en l'occurrence celui du tartre. L'utilisation de la méthode de prétraitement avant le dessalement d'eau de mer en utilisant des agents de précipitation et les échangeurs d'ions est l'une des méthodes la plus utilisée pour minimiser la formation du tartre au niveau des évaporateurs.

Dans ce travail, l'utilisation des agents de précipitation influe négativement sur l'environnement et l'utilisation de la zéolite Z3125 minimise seulement le magnésium avec un taux de 40%. Donc, ces méthodes donnent des résultats insuffisants pour obtenir un bon rendement de production d'eau distillée.

En perspective, il s'agit de trouver des méthodes de prétraitement donnant une bonne qualité de l'eau produite et ayant une influence positive sur l'environnement.

L'application des méthodes de prétraitements par d'autres matériaux comme la zéolite LTA de structure (Na-A) avec un rapport de Si/Al de 1, qui élimine efficacement le calcium et le magnésium. L'application de ce type de zéolite dans deux colonnes, l'une d'adsorption et l'autre de régénération avant le dessalement de l'eau de mer.

# Références bibliographiques

## Introduction générale

- [1]. Retiel, N., F. Abdessemed, and M. Bettahar, Etude expérimentale d'un distillateur solaire plan amélioré. *Revue des Energies Renouvelables*, 2008. 11(4): p. 635-642.
- [2]. Maurel, A., Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non convensionnement en eau douce. Edition : Technique et Documentation, Paris. 2001.
- [3]. Bechki, D. and H. Bouguettala, Etude comparative et optimisation des procédés de distillation solaire en vue de la production d'eau potable dans les zones arides sahariennes. Doctorat en sciences en génie mécanique. Université Hadj lakhdar Batna, 2011.
- [4]. Al-Sahali, M. and H. Ettouney, Developments in thermal desalination processes: Design, energy, and costing aspects. *Desalination*, 2007. 214(1-3): p. 227-240.
- [5]. Karagiannis, I.C. and P.G. Soldatos, Water desalination cost literature: review and assessment. *Desalination*, 2008. 223(1-3): p. 448-456.
- [6]. El-Dessouky, H., et al., Analysis of multistage flash desalination flashing chambers. *Chemical Engineering Research and Design*, 2004. 82(8): p. 967-978.
- [7]. Mizuno, H., et al., Thermal seawater desalination based on self-heat recuperation. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2013. 15(5): p. 765-769.
- [8]. Gray, S.R., et al., Seawater use and desalination technology. *Treatise on water science*, 2011. 4(0) : p.73-109.
- [9]. Khawaji, A.D., I.K. Kutubkhanah, and J.-M. Wie, Advances in seawater desalination technologies. *Desalination*, 2008. 221(1-3): p. 47-69.
- [10]. Tleimat, B. and M. Tleimat, Developments in saline water distillation technology. *Desalination*, 1993. 93(1-3): p. 15-42.
- [11]. Deng, R., et al., Integration of thermal energy and seawater desalination. *Energy*, 2010. 35(11): p. 4368-4374.
- [12]. Al-Rawajfeh, A.E., CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system in falling film on a bank of horizontal tubes: Model verification. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010. 16(6): p. 1050-1058.
- [13]. Al-Rawajfeh, A.E., et al., Scale formation model for high top brine temperature multi-stage flash (MSF) desalination plants. *Desalination*, 2014. 350: p. 53-60.

[14]. Al-Hamzah, A.A. and C.M. Fellows, A comparative study of novel scale inhibitors with commercial scale inhibitors used in seawater desalination. *Desalination*, 2015. 359: p. 22-25.

[15]. Al-Rawajfeh, A.E., H.E. Fath, and A. Mabrouk, Integrated salts precipitation and nano-filtration as pretreatment of multistage flash desalination system. *Heat Transfer Engineering*, 2012. 33(3): p. 272-279.

[16]. Herrmann, C.C. and G. Klein, Zeolite a for selective calcium removal from brackish water?. *Reactive Polymers*, 1987. 5(3): p. 281-293.

## Chapitre I

[1]. Kaminski, W., J. Marszalek, and E. Tomczak, Water desalination by pervaporation—Comparison of energy consumption. *Desalination*, 2018. 433: p. 89-93.

[2]. Khawaji, A.D., I.K. Kutubkhanah, and J.-M. Wie, Advances in seawater desalination technologies. *Desalination*, 2008. 221(1-3): p. 47-69.

[3]. Karagiannis, I.C. and P.G. Soldatos, Water desalination cost literature: review and assessment. *Desalination*, 2008. 223(1-3): p. 448-456.

[4]. He, T.-x. and L.-j. Yan, Application of alternative energy integration technology in seawater desalination. *Desalination*, 2009. 249(1): p. 104-108.

[5]. El-Dessouky, H., et al., Analysis of multistage flash desalination flashing chambers. *Chemical Engineering Research and Design*, 2004. 82(8): p. 967-978.

[6]. El-Dessouky, H., H.I. Shaban, and H. Al-Ramadan, Steady-state analysis of multi-stage flash desalination process. *Desalination*, 1995. 103(3): p. 271-287.

[7]. Ettouney, H. and H. El-Dessouky, Teaching desalination. *Desalination*, 2001. 141(2): p. 109-127.

[8]. Danis, P., Dessalement de l'eau de mer. Edition: Techniques Ingénieur, 2003.

[9]. Al-Wazzan, Y. and F. Al-Modaf, Seawater desalination in Kuwait using multistage flash evaporation technology—historical overview. *Desalination*, 2001. 134(1-3): p. 257-267.

[10]. AbouRayan, M., Desalination Technologies as a Response to Water Strategy Problems (Case Study in Egypt), in *Water Security in the Mediterranean Region 2011*, Springer. p. 339-352.

- [11]. Rayan, M.M.A. and B. Djebedjian, Advances in desalination technologies: solar desalination, in Potable Water 2014, Springer. p. 181-211.
- [12]. Mizuno, H., et al., Thermal seawater desalination based on self-heat recuperation. Clean Technologies and Environmental Policy, 2013. 15(5): p. 765-769.
- [13]. El-Dessouky, H.T. and H.M. Ettouney, Fundamentals of salt water desalination 2002: Elsevier.
- [14]. Al-Hengari, S., M. El-Bousiffi, and W. El-Mudir, Performance analysis of a MSF desalination unit. Desalination, 2005. 182(1-3): p. 73-85.
- [15]. Gray, S.R., et al., Seawater use and desalination technology. Treatise on water science, 2011. 4(0) : p.73-109.
- [16]. Malik, A.U., et al., Materials performance and failure evaluation in SWCC MSF plants. Desalination, 1994. 97(1-3): p. 171-187.
- [17]. Eltawil, M.A., Z. Zhengming, and L. Yuan, A review of renewable energy technologies integrated with desalination systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. 13(9): p. 2245-2262.
- [18]. Tleimat, B. and M. Tleimat, Developments in saline water distillation technology. Desalination, 1993. 93(1-3): p. 15-42.
- [19]. Raluy, G., L. Serra, and J. Uche, Life cycle assessment of MSF, MED and RO desalination technologies. Energy, 2006. 31(13): p. 2361-2372.
- [20]. Mezher, T., et al., Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies. Desalination, 2011. 266(1-3): p. 263-273.
- [21]. Al-Mutaz, I.S. and I. Wazeer, Comparative performance evaluation of conventional multi-effect evaporation desalination processes. Applied Thermal Engineering, 2014. 73(1): p. 1194-1203.
- [22]. MacAdam, J. and P. Jarvis, Water-formed scales and deposits: types, characteristics, and relevant industries, in Mineral Scales and Deposits 2015, Elsevier. p. 3-23.
- [23]. Al-Anezi, K. and N. Hilal, Scale formation in desalination plants: effect of carbon dioxide solubility. Desalination, 2007. 204(1-3): p. 385-402.
- [24]. Patel, S. and M.A. Finan, New antifoulants for deposit control in MSF and MED plants. Desalination, 1999. 124(1-3): p. 63-74.
- [25]. Alsadaie, S.M. and I.M. Mujtaba, Dynamic modelling of Heat Exchanger fouling in multistage flash (MSF) desalination. Desalination, 2017. 409: p. 47-65.

- [26]. Al-Rawajfeh, A.E., Modeling of alkaline scale formation in falling film horizontal-tube multiple-effect distillers. *Desalination*, 2007. 205(1-3): p. 124-139.
- [27]. Al-Rawajfeh, A.E., Simultaneous desorption–crystallization of CO<sub>2</sub>–CaCO<sub>3</sub> in multi-stage flash (MSF) distillers. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2008. 47(12): p. 2262-2269.
- [28]. El Din, A.S., M. El-Dahshan, and R. Mohammed, Inhibition of the thermal decomposition of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> A novel approach to the problem of alkaline scale formation in seawater desalination plants. *Desalination*, 2002. 142(2): p. 151-159.
- [29]. Dooly, R. and J. Glater, Alkaline scale formation in boiling sea water brines. *Desalination*, 1972. 11(1): p. 1-16.
- [30]. Glater, J., K.S. Murdia, and R. Dooly, Calcium sulfate hemihydrate scaling threshold enhancement by magnesium ion augmentation. *Desalination*, 1974. 14(2): p. 197-207.
- [31]. Al-Rawajfeh, A.E., Influence of seawater composition on CO<sub>2</sub> release and scaling in multi-stage flash (MSF) distillers from different arabian gulf intakes. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2010. 1(1): p. 43.
- [32]. Chong, T. and R. Sheikholeslami, Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation. *Chemical engineering science*, 2001. 56(18): p. 5391-5400.
- [33]. Sheikholeslami, R. and H. Ong, Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5 M. *Desalination*, 2003. 157(1-3): p. 217-234.
- [34]. El Din, A.S., M. El-Dahshan, and R. Mohammed, Scale formation in flash chambers of high-temperature MSF distillers. *Desalination*, 2005. 177(1-3): p. 241-258.
- [35]. Helalizadeh, A., H. Müller-Steinhagen, and M. Jamialahmadi, Mixed salt crystallisation fouling. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2000. 39(1): p. 29-43.
- [36]. Ghani, S. and N.S. Al-Deffeeri, Impacts of different antiscalant dosing rates and their thermal performance in Multi Stage Flash (MSF) distiller in Kuwait. *Desalination*, 2010. 250(1): p. 463-472.
- [37]. Al-Deffeeri, N.S., Heat transfer measurement as a criterion for performance evaluation of scale inhibition in MSF plants in Kuwait. *Desalination*, 2007. 204(1-3): p. 423-436.
- [38]. Wildebrand, C., et al., Effects of process parameters and anti-scalants on scale formation in horizontal tube falling film evaporators. *Desalination*, 2007. 204(1-3): p. 448-463.
- [39]. Maurel, A., Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non convensionnement en eau douce. Edition : Technique et Documentation, Paris. 2001.

## Chapitre II

- [1]. Al-Hamzah, A.A. and C.M. Fellows, A comparative study of novel scale inhibitors with commercial scale inhibitors used in seawater desalination. *Desalination*, 2015. 359: p. 22-25.
- [2]. Al-Sofi, M.A.-K., Fouling phenomena in multi stage flash (MSF) distillers. *Desalination*, 1999. 126(1-3): p. 61-76.
- [3]. El Din, A.S., M. El-Dahshan, and R. Mohammed, Scale formation in flash chambers of high-temperature MSF distillers. *Desalination*, 2005. 177(1-3): p. 241-258.
- [4]. Al-Rawajfeh, A.E., et al., Scale formation model for high top brine temperature multi-stage flash (MSF) desalination plants. *Desalination*, 2014. 350: p. 53-60.
- [5]. Al-Anezi, K., D.J. Johnson, and N. Hilal, An atomic force microscope study of calcium carbonate adhesion to desalination process equipment: effect of anti-scale agent. *Desalination*, 2008. 220(1-3): p. 359-370.
- [6]. Al-Anezi, K. and N. Hilal, Scale formation in desalination plants: effect of carbon dioxide solubility. *Desalination*, 2007. 204(1-3): p. 385-402.
- [7]. Al-Rawajfeh, A.E., H. Glade, and J. Ulrich, Scaling in multiple-effect distillers: the role of CO<sub>2</sub> release. *Desalination*, 2005. 182(1-3): p. 209-219.
- [8]. Ghani, S. and N.S. Al-Deffeeri, Impacts of different antiscalant dosing rates and their thermal performance in Multi Stage Flash (MSF) distiller in Kuwait. *Desalination*, 2010. 250(1): p. 463-472.
- [9]. Andritsos, N. and A. Karabelas, Calcium carbonate scaling in a plate heat exchanger in the presence of particles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003. 46(24): p. 4613-4627.
- [10]. Chong, T. and R. Sheikholeslami, Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation. *Chemical engineering science*, 2001. 56(18): p. 5391-5400.
- [11]. Zhao, Y., et al., A different approach for seawater decalcification pretreatment using carbon dioxide as precipitator. *Desalination*, 2013. 322: p. 151-158.
- [12]. Gill, J.S., A novel inhibitor for scale control in water desalination. *Desalination*, 1999. 124(1-3): p. 43-50.
- [13]. Barba, D., et al., High temperature distillation process with sea water feed decalcification pretreatment. *Desalination*, 1982. 40(3): p. 347-355.

- [14]. Ayoub, G.M., R.M. Zayyat, and M. Al-Hindi, Precipitation softening: a pretreatment process for seawater desalination. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014. 21(4): p. 2876-2887.
- [15]. Abdessemed, D. and G. Nezzal, Coupling softening—ultrafiltration like pretreatment of sea water case study of the Corso plant desalination (Algiers). *Desalination*, 2008. 221(1-3): p. 107-113.
- [16]. Hassan, A., et al., A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes (Part 1). *Desalination*, 1998. 118(1-3): p. 35-51.
- [17]. Zhao, Y., et al., Mechanism studies of a CO<sub>2</sub> participant softening pretreatment process for seawater desalination. *Desalination*, 2016. 393: p. 166-173.
- [18]. Danis, P., Dessalement de l'eau de mer. Edition: Techniques Ingénieur, 2003.
- [19]. Guler, E., et al., Effect of temperature on seawater desalination-water quality analyses for desalinated seawater for its use as drinking and irrigation water. *Environmental geochemistry and health*, 2010. 32(4): p. 335-339.
- [20]. Al-Rawajfeh, A.E. and M.N. Al-Amaireh, The influence of CO<sub>2</sub> injection on the carbonate chemistry and scaling in multiple-effect distillers. *Desalination and Water Treatment*, 2009. 7(1-3): p. 191-197.
- [21]. et Coll, R., L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Paris, 2005.

### **Chapitre III**

- [1]. Ayoub, G.M., R.M. Zayyat, and M. Al-Hindi, Precipitation softening: a pretreatment process for seawater desalination. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014. 21(4): p. 2876-2887.
- [2]. Al-Anezi, K. and N. Hilal, Scale formation in desalination plants: effect of carbon dioxide solubility. *Desalination*, 2007. 204(1-3): p. 385-402.
- [3]. El Din, A.S. and R. Mohammed, Brine and scale chemistry in MSF distillers. *Desalination*, 1994. 99(1): p. 73-111.
- [4]. Al-Sofi, M.A.-K., Fouling phenomena in multi stage flash (MSF) distillers. *Desalination*, 1999. 126(1-3): p. 61-76.
- [5]. Jeldres, R.I., et al., The impact of seawater with calcium and magnesium removal for the flotation of copper-molybdenum sulphide ores. *Minerals Engineering*, 2017. 109: p. 10-13.

- [6]. Subramani, A., et al., Impact of intermediate concentrate softening on feed water recovery of reverse osmosis process during treatment of mining contaminated groundwater. *Separation and purification technology*, 2012. 88: p. 138-145.
- [7]. Herrmann, C.C. and G. Klein, Zeolite a for selective calcium removal from brackish water? *Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents*, 1987. 5(3): p. 281-293.
- [8]. Singh, J. and R.L. White, A variable temperature infrared spectroscopy study of CaA zeolite dehydration and carbonate formation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019. 207: p. 189-196.
- [9]. Tounsi, H., S. Mseddi, and S. Djemel, Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap. *Physics Procedia*, 2009. 2(3): p. 1065-1074.
- [10]. Zhou, D., et al., Co<sup>2+</sup>-exchanged MOR and 5A zeolites as efficient solid catalysts for the epoxidation of styrene with air. *Catalysis Communications*, 2014. 45: p. 124-128.
- [11]. Semiat, R., Energy issues in desalination processes. *Environmental science & technology*, 2008. 42(22): p. 8193-8201.
- [12]. Zheng, X., et al., Seawater desalination in China: retrospect and prospect. *Chemical engineering journal*, 2014. 242: p. 404-413.
- [13]. Lattemann, S. and T. Höpner, Environmental impact and impact assessment of seawater desalination. *Desalination*, 2008. 220(1-3): p. 1-15.
- [14]. Belaabed, R., et al., Synthesis of LTA zeolite for bacterial adhesion. *boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, 2016. 55(4): p. 152-158.
- [15]. Xue, Z., et al., Effective removal of Mg<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> ions by mesoporous LTA zeolite. *Desalination*, 2014. 341: p. 10-18.
- [16]. Youssef, H., et al., Novel synthesis method of micronized Ti-Zeolite Na-A and cytotoxic activity of its silver exchanged form. *Bioinorganic chemistry and applications*, 2015. 2015.