

RÉPUBLIQUE DU SÉNÉGAL

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

ÉCOLE SUPÉRIEURE POLYTECHNIQUE DE THIÈS

DÉPARTEMENT DE GÉNIE ÉLECTROMÉCANIQUE



GM.0096

PROJET DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME D'INGÉNIEUR DE CONCEPTION

SUJET:

*Modélisation et Optimisation de l'encrassement des échangeurs
thermiques Moncanto
Industries Chimique du Sénégal - Plateforme de Darou*

Auteur:

M. Mamadou SYLLA

Directeurs Internes:

**M. Paul DEMBA
M. Banda NDOYE**

Directeur externe:

**M. Jean Pierre Mendy
Chef Unité sulfurique**

10 juin 2000

REMERCIEMENTS

J'aimerais exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce projet de fin d'études : les sujets qui ont accepté de se soumettre à un encadrement technique de haut niveau avec des conseils pratiques et de la documentation de qualité, il s'agit de:

- Monsieur Jean Pierre MENDY chef d'Atelier sulfurique/Utilités, mon Directeur externe, qui a beaucoup apporté à ma formation de futur ingénieur;
- Monsieur Banda NDOYE et Monsieur Paul DEMBA mes Directeurs internes, qui m'ont beaucoup aidé à la réalisation de mon projet ;

Je voudrais remercier vivement Monsieur Momath BA Chef du Département Production pour tout ce qu'il a fait pour moi et au Directeur de la Plate-forme.

Je remercie tous les professeurs et techniciens du Département Génie Électromécanique à mes camarades de promotion.

DEDICACES

Je dédie ce modeste Projet de Fin d'Etude à :

- mes parents et à toute ma famille ;
 - Serigne Diop, Alassane Mbodj, Maïssa Dieng et Cheikh Sylla qui m'ont beaucoup aidé ;
 - Serigne Cheikh Fall pour tout ce qu'il a fait pour moi ;
 - Siradji, Ibrahima, Mariama, Lissa et Cheikh qui m'ont aidé à la saisie et la correction du rapport;
 - Tous mes amis ;
 - Tous les élèves de l'ESP Thiès ;
- et à Toi.

SOMMAIRE

Ce présent projet de fin d'études porte sur la modélisation et l'optimisation de l'encrassement des échangeurs thermiques Monsanto de l'usine des Industries Chimiques du Sénégal, plate-forme de Darou.

Le premier chapitre est consacré à une présentation de la plate-forme, des unités phosphoriques et sulfuriques/utilités.

Dans le second chapitre, une étude du circuit de l'eau de refroidissement est faite avec la description des équipements qui le composent.

Le troisième chapitre traite de la chimie de l'eau pour permettre de définir les différents termes chimiques employés dans le rapport.

Le quatrième chapitre relate les différentes causes de l'encrassement des échangeurs Monsanto et le traitement des eaux de refroidissement approprié pour chaque type d'encrassement.

Le cinquième chapitre permet de trouver modèle mathématique pour décrire la diminution du coefficient d'échange thermique des échangeurs Monsanto.

Le sixième chapitre donne les valeurs optimales des différents paramètres qui influent sur l'encrassement des échangeurs thermiques.

En fin, des conclusions sont tirées suivies d'un certain nombre de recommandations pour l'amélioration du fonctionnement de ces échangeurs thermiques.

LISTE ALPHABETIQUE DES SYMBOLES

symboles	Désignations
A	Aire d'une surface en m ²
\vec{A}	Vecteur obtenu après régression
a_i	Coefficient de régression
Ba	Débit d'acide sulfurique en m ³ /h
Be	Débit d'eau en m ³ /h
Cond	Conductivité électrique en siemens (s)
DTML	Différence de Température Moyenne Logarithmique
Δ	Variation ou différence
ΔP	Partie utile du phosphate en mg/l
e	Epaisseur de tube en m
ea	Epaisseur de l'encrassement coté acide en m
ee	Epaisseur de l'encrassement coté eau
ha	Coefficient de film coté acide en kcal/m. ^{°C}
he	Coefficient de film coté eau en kcal/m. ^{°C}
Hg	Coefficient d'échange thermique en kcal/h.m ² . ^{°C}
IR	Indice de Ryznar
k	Conductivité thermique du tube en kcal/m. ^{°C}
OP	Concentration des Orthophosphates en mg/l
pH	Potentiel hydronium
pHs	Potentiel hydronium de stabilité
Q	Charge thermique en kcal
Ra	Résistance d'encrassement coté acide en m. ^{°C} /kcal
Re	Résistance d'encrassement coté eau en m. ^{°C} /kcal
Σ	Somme de

T _{ae}	Température de l'acide à l'entrée en °C
T _{as}	Température de l'acide à la sortie en °C
T _{ee}	Température de l'eau à l'entrée en °C
T _{es}	Température de l'eau à la sortie en °C
T _x	Taux de concentration
TH	Dureté totale en °F
X	Vecteur variable
x _i	Paramètre quelconque
[]	Concentration de

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Titres	Pages
3.1	Impuretés dans l'eau	15
3.2	Solubilité de certain sels dans l'eau en fonction de la température	19
4.1	Origines des encrassements	38
4.2	Composés chimiques pour le traitement des eaux de refroidissement	39
6.1	Plage de fonctionnement de chaque paramètre	52

LISTE DES FIGURES

Figures	Titres	Pages
2.1:	Circuit de l'eau de refroidissement	13
4.1:	Réaction fondamentales de la corrosion	26
5.1:	Schéma d'un échangeur concentrique	41
5.2:	Coupe d'une portion d'un échangeur en service	43

TABLE DES MATIERES

Titres	ages
Remerciements	I
Dédicaces	II
Sommaire	III
Liste alphabétique des symboles	IV
Liste de Figures	VII
Table des matières	VIII
Introduction	1
Chapitre 1 : Présentation des Industries Chimiques du Sénégal Plate-forme de	
Darou	3
1.1./ Unité phosphorique	3
1.2./ Unité sulfurique/Utilités	5
1.2.1./ Atelier sulfurique	5
1.2.2./ Utilités	8
Chapitre 2 : Etude du circuit de refroidissement de l'acide sulfurique	
2.1./ Description du procédé	9
2.2./ Rôle des différentes parties de l'installation	10
2.2.1./ Le bassin d'eau	10
2.2.2./ Les pompes	11
2.2.3./ Les échangeurs thermiques Monsanto	11
2.2.4./ Les tours de refroidissement	11
Chapitre 3 : Notion sur la chimie de l'eau	
3.1./ Les impuretés dans l'eau	16
3.1.1./ Les gaz dissous dans l'eau	17

3.1.2./	Les minéraux dissous (sels solubles) dans l'eau	18
3.1.2.1./	Dureté de l'eau	20
3.1.2.2./	Silice	21
3.1.3./	Les minéraux en suspension (sels insolubles)	21
3.1.4./	Les contaminants ou déchets industriels	21
3.2./	L'alcalinité de l'eau	22
3.3./	L'acidité de l'eau	23
<hr/>		
	Chapitre 4 : Traitement des eau de refroidissement	24
4.1./	L'encrassement des surfaces d'échange thermique	25
4.1.1./	La corrosion	25
4.1.2./	L'entartrage	27
4.1.3./	La sédimentation	28
4.2./	Lutte contre l'encrassement	28
4.2.1./	Lutte contre la corrosion	29
A	Utilisation des chromates	29
B /	Utilisation des orthophosphates	31
C /	Utilisation du zinc	32
D /	Utilisation des polyphosphates	33
4.2.2./	Lutte contre l'entartrage	34
4.2.3./	Lutte contre la sédimentation	35
A°/	Lutte contre les dépôts	35
B°/	Lutte contre les développements micro-biologiques	36
<hr/>		
	Chapitre 5 : Modélisation de l'encrassement des échangeurs Monsanto	40
	Introduction	40
5.1./	Identification des variables indépendantes	40
5.1.1./	Identification des variables physico-thermiques	40
5.1.2./	Identification des variables chimiques	44

5.2./	Variable dépendante	45
5.3./	Modélisation de la variation du coefficient d'échange thermique..	46

Chapitre 6 : Optimisation de l'encrassement des échangeurs Monsanto		49
Introduction		49
6.1./	Influence de chaque paramètre sur l'encrassement	49
6.2./	Optimisation de l'encrassement des échangeurs	50
6.3./	Commentaires des résultats du tableau	52

Conclusions et recommandations		54
--------------------------------------	--	----

Bibliographie		56
---------------------	--	----

Annexes		57
Annexe 1 : Tableau de valeurs des paramètres de l'encrassement		58
Annexe 2 : Courbes caractéristiques de l'influence de chaque paramètre sur l'encrassement		65
Annexe 3 : Résultats obtenus par régression		83

INTRODUCTION

Les Industries Chimiques du Sénégal (I.C.S) plate-forme de Darou produisent de l'acide sulfurique H_2SO_4 à partir du soufre.

Au cours du processus de production, le soufre subit différentes transformations chimiques exothermiques en particulier au niveau des tours de séchage et d'absorption. Ces transformations du soufre sont très souvent des réactions chimiques réversibles. Pour favoriser ces réactions dans le sens exothermique qui est le sens de la production d'acide, il est indispensable d'évacuer les quantités de chaleur générées au niveau des tours de séchage et d'absorption. Cette évacuation de la chaleur est possible grâce à l'utilisation des échangeurs thermiques Monsanto.

La performance de l'atelier dépend étroitement de la capacité de ces équipements à évacuer la chaleur, matérialisée par le coefficient de transfert de chaleur des échangeurs.

Au cours du fonctionnement des échangeurs, il se produit une baisse du coefficient de transfert due à l'encrassement des équipements. A Darou, un échangeur Monsanto est considéré comme encrassé si son coefficient d'échange thermique atteint la valeur de $550 \text{ kcal/h.m}^2.\text{°C}$. Lorsque cette valeur limite est atteinte, la production est arrêtée et les échangeurs nettoyés chimiquement pour ramener leur coefficient de transfert thermique à $1000 \text{ kcal/h.m}^2.\text{°C}$. Le temps de

marche de l'atelier entre deux arrêts correspond à la durée que mettent les coefficients de transfert pour passer de 1000 à 550 kcal/h.m².C°.

Dans un passé récent, cette durée était d'environ trois (3) mois mais depuis le dégoullottage, elle est portée à six (6) mois.

L'objectif du projet est de la porter à plus de douze (12) mois de sorte que les arrêts de l'atelier sulfurique soient annuels.

Ce projet de fin d'étude porte sur la modélisation et l'identification des différents facteurs qui influent sur la cinétique de l'encrassement des échangeurs Monsanto pour enfin trouver les conditions optimales de fonctionnement de ces équipements.

C'est donc une étude sur les installations, le traitement des eaux de refroidissement, la modélisation et l'optimisation des paramètres de l'encrassement que constituent les chapitres suivants.

Chapitre 1 :

**Présentation des Industries Chimiques du
Sénégal - Plate-forme de DAROU**

Les Industries Chimiques du Sénégal (I.C.S.) constituent un groupe opérant dans la filière du phosphate. Elles sont constituées de deux plates-formes : celle de Mbao qui assure la production d'engrais, celle de Darou qui assure la production d'acide sulfurique et de l'acide phosphorique ainsi que diverses sociétés annexes.

Aujourd'hui, les I.C.S. sont classées troisième producteur mondial d'acide, derrière les U.S.A. et le Maroc avec une production de 3000 tonnes d'acide par jour ; avec le projet I.C.S. 2 la production devra atteindre 6000 tonnes par jour à l'an 2001.

La plate-forme de Darou est constituée de deux unités de production : une unité phosphorique et une unité sulfurique/utilités.

1.1./ Unité phosphorique

Cette installation est prévue pour produire de l'acide phosphorique à 54% de P_2O_5 en utilisant un mélange de 60% de phosphate standard et 40% de schlamms enrichis.

Le procédé de fabrication d'acide phosphorique comporte plusieurs phases :

- ☞ la préparation d'une pulpe de phosphate à 40% d'eau à partir du phosphate avec une humidité variable (30% max.) et/ou sous forme de schlamms (à environ 40% d'eau) ;
- ☞ la fabrication de l'acide à 30% de P_2O_5 qui comprend :
 - ☞ L'attaque qui consiste à faire le dosage des matières premières, puis la réaction (attaque du phosphate par l'acide sulfurique) dans une cuve violemment agitée sans cloisonnement intérieur ;
 - ☞ La séparation de l'acide phosphorique à 30% de P_2O_5 et du gypse fabriqués dans la cuve : c'est la filtration ;
 - ☞ L'épuration et le stockage avec une désaturation et une décantation de l'acide.
- ☞ Clarification de l'acide à 40-42% de P_2O_5 qui consiste à préparer de l'acide à 42% de P_2O_5 par mélange d'acides 30% et 54% de P_2O_5 , à le désaturer pour obtenir un acide clarifié ;
- ☞ Concentration de l'acide de 40 à 54% de P_2O_5 : dans cette étape, l'acide clarifié à 40-42% de P_2O_5 est concentré sous vide après réchauffage à la vapeur à 54% de P_2O_5 . La concentration fournit également un sous produit : l'acide fluosilicique ;

☞ Stockage de l'acide 40% P_2O_5 et 54% P_2O_5 dans des bacs ; l'acide 40% P_2O_5 alimente l'atelier de concentration.

1.2./ Unité sulfurique / Utilités

1.2.1./ Atelier sulfurique :

Avec une capacité de production de 3000 tonnes par jour, cet atelier produit de l'acide sulfurique H_2SO_4 concentré à 98.5% à une température de $45^\circ C$ à partir du soufre qui a une pureté de 99.5% à sec, et au maximum 0.4% de cendre, 0.1% de carbone, une acidité de 0.02% en H_2SO_4 , une humidité de 1%.

Au cours du processus de fabrication, le soufre subit les différentes transformations suivantes :

☞ *Fusion - filtration - stockage :*

Le soufre solide est d'abord stocké en tas dans l'aire de stockage puis repris par des engins chargeurs pour l'alimentation des fondoirs. A la sortie des fondoirs, le soufre brut liquide est d'abord stocké puis envoyé par des pompes vers les filtres avant d'être stocké dans le bac de soufre filtré ;

☞ *Combustion du soufre :*

La combustion du soufre se fait dans un four équipé de brûleurs à soufre, d'un système d'admission d'air de combustion, d'un motoventilateur de préchauffage du four, d'un briquetage interne, des moyens de mesure, d'un système de préchauffage autonome de la caisse de catalyse pour un démarrage à froid,... ;

☞ *Conversion du SO₂ en SO₃*

La conversion s'effectue dans une caisse de conversion équipée d'échangeurs gaz/gaz, de surchauffeurs, et d'économiseurs.

L'étape la plus critique de la fabrication d'acide sulfurique est la transformation, par oxydation, du dioxyde de soufre SO₂ en trioxyde de soufre SO₃. La réaction



est exothermique, réversible et le degré maximum de formation du trioxyde de soufre est déterminé par l'équilibre de cette réaction.

C'est une réaction très lente sans catalyseur ; avec catalyseur et selon sa nature, elle a une température d'amorçage de 400°C. Le catalyseur utilisé est le pentoxyde de vanadium (V₂O₅).

La chaleur générée par la réaction est utilisée pour produire de la vapeur HP.

☞ *Absorption du SO₃ :*

Le gaz trioxyde de soufre ne peut pas être directement absorbé dans l'eau parce qu'il entre d'abord en contact avec la vapeur d'eau au-dessus du liquide et réagit avec celle-ci pour produire un brouillard stable formé de minuscules gouttelettes d'acide sulfurique.

Ce brouillard ainsi formé traverse la tour d'absorption et forme un panache visible à la sortie de la cheminée.

C'est pourquoi le gaz est absorbé dans de l'acide sulfurique à 98.5% qui a une tension de vapeur d'eau très basse. L'eau de dilution est ajoutée à l'acide sulfurique en roulement pour maintenir la concentration requise.



(dans 98.5% de H₂SO₄)

☞ *Séchage (absorption d'eau) :*

En quittant les précipitations de brouillard, le gaz est saturé d'eau et doit être séché jusqu'à une teneur en humidité de 100 mg H₂O/Nm³ avec de l'air sec. Une baisse de la teneur en humidité est nécessaire puisqu'elle influence directement sur le point de rosée du gaz SO₃ quittant la caisse de catalyse.

Plus la teneur en humidité est basse, plus le point de rosée est bas et moindres sont les chances de condensation de l'acide dans les zones les plus froides des équipements.

L'eau absorbée dans la tour de séchage est combinée au trioxyde de soufre pour produire l'acide sulfurique de production (voir équation de la réaction ci-dessus).

1.2.2./ Utilités :

Les utilités assurent l'alimentation en eau, air comprimé, vapeur et électricité de l'usine. Elles comprennent :

- ☞ une centrale électrique avec deux turboalternateurs
(1 turboalternateur principal de 13 MW et 1 turboalternateur secondaire de 9 MW) alimentés par de la vapeur HP surchauffée à 40 bars et 425°C ;
- ☞ deux chaudières auxiliaires à fuel de 50 tonnes/heure de vapeur à 40 bars ;
- ☞ une installation de préparation d'eau déminéralisée de 60 m³/h ;
- ☞ un bac de stockage d'eau brute ;
- ☞ deux bacs de stockage d'eau déminée ;
- ☞ deux aérocondenseurs de vapeur ;
- ☞ l'alimentation en eau de l'usine ;

☞ la production d'air comprimé.

Chapitre 2 :

Etude du circuit de refroidissement de l'acide sulfurique

Introduction :

La production d'acide sulfurique dépend étroitement de la performance du système de refroidissement.

Le rôle de cette installation est d'extraire de la chaleur engendrée par les réactions exothermiques du soufre pour favoriser la formation d'acide sulfurique. Une installation d'eau de refroidissement représente un ensemble particulier, si nous prenons en considération les équipements qui la composent.

Ce chapitre passe en revue les différentes parties de l'installation d'eau de refroidissement de l'unité sulfurique des ICS et le rôle de chacun de ces équipements (cf annexe figure 2.1.).

2.1./ Description du procédé:

L'eau quitte le bassin avec une température égale à l'ambiance. Cette eau est aspirée par les pompes P1803a, b, c, d et P1853 puis refoulée vers les échangeurs thermiques. Au niveau de ces échangeurs de chaleur, l'eau est soumise à une charge calorifique constituée par l'acide sulfurique chaud

provenant des tours de séchage et d'absorption ; un transfert de chaleur s'effectue de l'acide vers l'eau de refroidissement. L'eau quitte les échangeurs de chaleur avec une température voisine de 40°C pour passer dans les tours de refroidissement où elle est refroidie par évaporation à l'atmosphère avant de retourner dans le bassin.

2.2./ Rôle des différentes parties de l'installation

2.2.1./ Le bassin d'eau :

Il permet d'alimenter en eau le circuit de refroidissement. C'est un réservoir de stockage où se mélangent deux eaux :

- ↗ l'eau de recirculation venant des tours de refroidissement qui permet de réduire de façon considérable les besoins et les rejets ;
- ↗ l'eau d'appoint qui est une eau douce utilisée pour compenser la perte par évaporation et celle due à la purge.

La purge de déconcentration est faite à l'entrée du condenseur principale. En effet, la perte par évaporation est constituée d'une eau pure. A défaut d'autres pertes d'eau, les matières dissoutes et en suspension restent concentrées dans le bassin et y forment une saumure, ce qui peut provoquer un dépôt très important et de la corrosion. Pour maintenir constante la concentration de ces

matières dissoutes et en suspension, un prélèvement régulier, appelé *purge de déconcentration*, se fait sur l'installation en fonctionnement.

2.2.2./ **Les pompes :**

L'installation comporte cinq (5) pompes (P1803 a, b, c, d et P1853) en parallèle. Ces pompes aspirent à partir du bassin et refoulent entre autres vers les échangeurs Monsanto. Ce sont des pompes centrifuges permettant la circulation de l'eau à travers l'installation.

2.2.3./ **Les échangeurs thermiques Monsanto :**

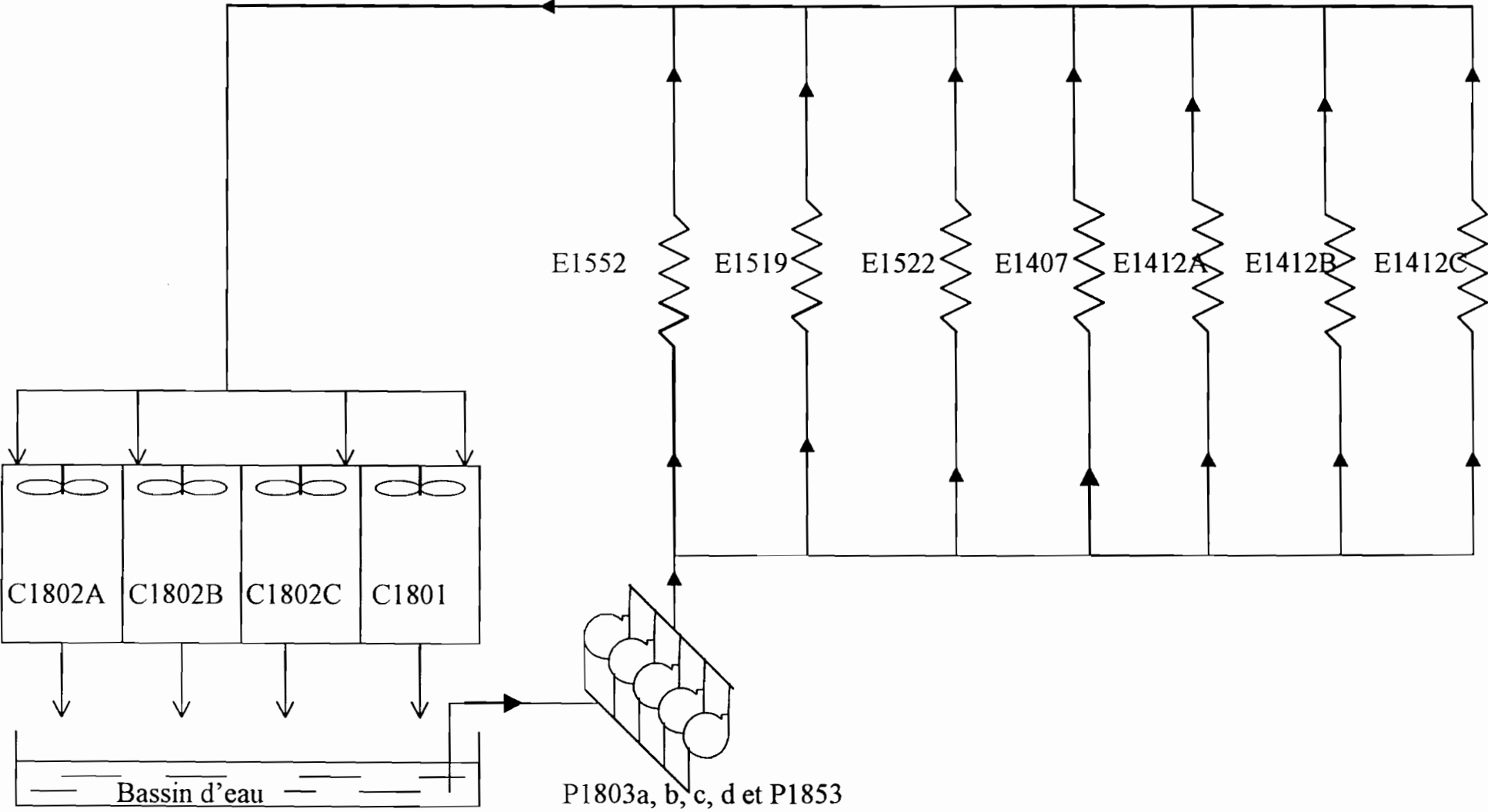
Ce sont des échangeurs tubulaires qui permettent d'extraire la chaleur de l'acide sulfurique. Ces échangeurs thermiques sont les éléments moteurs du système de refroidissement ; leur baisse de performance affecte directement la production d'acide sulfurique. Le refroidissement de l'acide sulfurique s'effectue grâce à un transfert de chaleur de la source chaude (acide sulfurique) vers la source froide (l'eau de refroidissement) à travers une surface métallique appelée *surface d'échange thermique*. Ce transfert thermique se fait sans mélange des deux fluides.

2.2.4./ **Les tours de refroidissement :**

Les tours de refroidissement ont pour rôle d'évaporer l'eau, en mettant celle-ci en contact direct avec l'air.

Nous rappelons que les tours de refroidissement se diffèrent selon la méthode utilisée pour introduire l'air (tirage naturel ou tirage forcé) et aussi en fonction de la direction du débit d'air (soit à contre-courant, soit à courants-croisés) par rapport au débit d'eau qui est descendant.

Figure 2.1. : Schéma de principe de l'installation d'eau de refroidissement.



Chapitre 3 : .**Notions sur la chimie de l'eau**

L'eau peut être considérée comme un composé chimique pur de formule très simple. Elle représente l'union de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène pour former une molécule d'eau (H_2O). Il n'en est pas ainsi en réalité, car l'eau peut être considérée comme un solvant universel. Ainsi, la vapeur d'eau formant les nuages dans le ciel est absolument pure, mais aussitôt qu'elle se condense pour former l'eau de pluie et qu'elle tombe à travers l'atmosphère, cette eau réagit avec les gaz de l'atmosphère tels que le gaz carbonique (CO_2), l'oxygène (O_2) et l'azote (N_2) ainsi que des poussières. Par exemple la réaction du CO_2 avec l'eau forme de l'acide carbonique (H_2CO_3). Par suite, l'eau au contact de la terre, dissout des sels minéraux et se charge de particules variées en suspension.

Le tableau 3.1 donne les désignations chimiques, les noms usuels et les symboles chimiques de quelques-unes des impuretés les plus communes présentes dans les eaux de refroidissement.

Tableau 3.1 : Impuretés dans l'eau

(Extrait du cours Centrales et Machines thermiques)

Désignation chimique	Nom usuel	symbole chimiqu
Silice	Sable	SiO ₂
Calcium	--	Ca
Oxyde de calcium	Chaux vive	CaO
Hydroxyde de calcium	Chaux éteinte	Ca(OH) ₂
Carbonate de calcium	Craie, pierre à chaux	CaCO ₃
Bicarbonate de calcium	--	Ca(HCO ₃) ₂
Sulfate de calcium	Gypse, plâtre de Paris	CaSO ₄
Chlorure de calcium	--	CaCl ₂
Magnésium	--	Mg
Oxyde de magnésium	Magnésie	MgO
Carbonate de magnésium	Magnésite	MgCO ₃
Bicarbonate de magnésium	--	Mg(HCO ₃) ₂
Sulfate de magnésium	Sel d'Epsom	MgSO ₄
Chlorure de magnésium	--	MgCl ₂
Sodium	--	Na
Chlorure de sodium	Sel de table	NaCl
Carbonate de sodium	Soude calcinée	Na ₂ CO ₃
Bicarbonate de sodium	Bicarbonate de soude	NaHCO ₃

Sulfate de sodium	Sulfate de soude	Na_2SO_4
Hydroxyde de sodium	Soude caustique	NaOH
Acide chlorhydrique	--	HCl
Acide sulfurique	--	H_2SO_4
Acide carbonique	--	H_2CO_3
Oxygène	--	O_2
Azote	--	N_2
Gaz carbonique		CO_2

3.1. / Les impuretés dans l'eau :

En pratique, aucun produit chimique n'est pur, qu'il soit issu de la nature ou qu'il soit fabriqué. Nous avons montré que toute eau est impure et que tout corps dans un milieu aquatique qui ne soit pas H_2O est un produit de contamination ou une impureté. La tâche principale du chimiste de l'eau est de déterminer ces impuretés en vue de trouver des méthodes de traitement qui soient économiques pour atteindre les seuils de qualité préétablis.

Ces impuretés peuvent être classées de la manière suivante :

- ☞ Les gaz dissous ;
- ☞ Les minéraux dissous (sels solubles) ou en solution ;
- ☞ Les minéraux en suspension (sels insolubles) ;
- ☞ Les contaminations ou déchets industriels.

3.1.1. / Les gaz dissous :

Les principaux gaz dissous que nous pouvons retrouver dans l'eau d'apport sont : l'oxygène (O₂), l'azote (N₂), le gaz carbonique (CO₂). Il en existe d'autres dont la présence est causée par des contaminations atmosphériques. En effet, tous les gaz mis en contact avec l'eau y sont solubles dans certaines proportions. D'après la loi de Henry, la solubilité d'un gaz dans un système binaire (liquide / gaz) est directement proportionnelle à sa pression partielle (p) dans la phase gazeuse au-dessus du liquide (eau). Le coefficient de proportionnalité noté K(T) dépend de la température (T) du mélange. L'expression mathématique de la loi de Henry se résume à :

$$C = K(T) \times p$$

- ✎ L'oxygène est essentiel à la vie aquatique. Néanmoins, il représente un des facteurs de base pour le procédé de corrosion des métaux.
- ✎ L'azote : même s'il y a de l'azote dissout dans l'eau d'apport, ce gaz agit comme un gaz inerte et n'a pas d'effet sur les caractéristiques de l'eau utilisée dans les échangeurs et les chaudières.
- ✎ Le gaz carbonique (CO₂) que nous retrouvons dans l'eau d'apport est soit dissous (procédé physique) ou lié chimiquement à d'autres substances. Il contribue d'une façon significative à la corrosion des

métaux en se liant chimiquement à l'eau pour former de l'acide carbonique (H_2CO_3), augmentant ainsi l'acidité de l'eau.



3.1.2. / **Les minéraux dissous (sels solubles) :**

Les principaux sels solubles que nous retrouvons dans les eaux de refroidissement ont été énumérés dans le tableau 3.1. Ils se composent essentiellement de sels de calcium, de magnésium et de sodium, de la silice et de différents oxydes métalliques. Nous notons qu'il y a une différence entre les solides en solution (sels solubles, minéraux dissous) et ceux en suspension (sels minéraux).

La solubilité des différents minéraux dans l'eau n'est jamais identique, pas plus que la solubilité d'une même substance à des températures différentes. Pour chaque substance (sels, minéraux, ...) et pour chaque température, il existe un maximum de concentration (ou de solubilité) à laquelle l'addition de l'impureté ou l'évaporation d'une certaine quantité d'eau provoque la solidification de la substance qui reste alors dans l'eau sous forme de sédiment. A partir de ce point la substance devient insoluble (en suspension) c'est à dire ne peut se dissoudre dans l'eau. Cette substance conserve sa forme première pour demeurer soit en surface, en suspension, soit se déposer au fond sur les parois de la tuyauterie.

Le tableau 2.2 illustre la solubilité maximale de certains sels que nous retrouvons dans l'eau d'apport en fonction de la température de l'eau.

Nous pouvons y constater qu'à l'exception du sulfate de magnésium (MgSO_4), la solubilité des sels de calcium et de magnésium diminue avec l'élévation de la température.

Tableau 2.2 : Solubilité de certains sels dans l'eau en fonction de la température (en unité de ppm CaCO_3 - base massique).

Substances	0° C	100° C
<u>CALCIUM</u>		
Bicarbonate ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$)	1 620	Décomposition
Carbonate (CaCO_3)	15	13
Sulfate (CaSO_4)	1 290	1 250
<u>MAGNESIUM</u>		
Bicarbonate ($\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$)	37 100	Décomposition
Carbonate (MgCO_3)	101	75
Sulfate (MgSO_4)	170 000	356 000

<u>SODIUM</u>		
Bicarbonate (NaHCO_3)	38 700	Décomposition
Carbonate (Na_2CO_3)	61 400	290 000
Chlorure (NaCl)	225 000	243 000
Hydroxyde (NaOH)	370 000	970 000
Sulfate (Na_2SO_3)	33 000	210 000

A l'exception du bicarbonate de sodium, la solubilité des autres sels de sodium augmente avec une élévation de température.

3.1.2.1 / **Dureté de l'eau :**

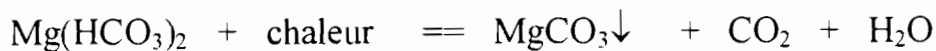
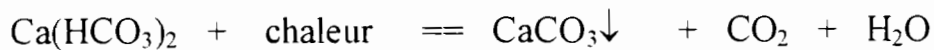
La dureté totale de l'eau est principalement causée par la présence de composés de calcium et de magnésium. Cette dureté totale est subdivisée en deux parties :

- ↗ dureté temporaire (ou carbonatée),
- ↗ dureté permanente (ou non-carbonatée).

Dureté temporaire :

Les bicarbonates de calcium, de magnésium et de fer sont à l'origine de la dureté dite carbonée. Cette dureté peut être précipitée par une élévation de la température de l'eau jusqu'à l'ébullition.

Par exemples :



Dureté permanente :

Les sulfates, les chlorures et les carbonates de calcium et de magnésium produisent la dureté non-carbonatée, connue sous le nom de dureté permanente. Ces constituants ne se décomposent pas par l'ébullition.

3.1.2.2 / **Silice :**

La silice (SiO_2) que nous rencontrons dans l'eau d'apport provient du contact de l'eau avec le sable ou avec les minéraux contenant du quartz.

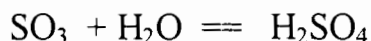
3.1.3 / **Les minéraux en suspension (sels insolubles) :**

Les solides en suspension sont ceux qui causent la turbidité de l'eau, et peuvent comprendre les constituants minéraux suivants : *sable fin, boue, glaise;* et les matières organiques provenant de la décomposition de matières végétales (*algues*) et animales (*bactéries*).

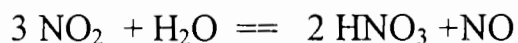
3.1.4 / **Les contaminants ou déchets industriels :**

La nature des contaminants et déchets industriels dépend du voisinage immédiat de la prise d'eau. Parmi ces contaminants, nous pouvons citer :

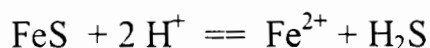
☞ Les oxydes de soufre (gaz) provenant de la combustion des combustibles fossiles contenant du soufre. Dissous dans l'eau, ces oxydes de soufre forment de l'acide sulfurique et accélèrent ainsi la corrosion des métaux.



☞ Les oxydes d'azote qui sont aussi produits par le procédé de combustion. Lorsque dissous dans l'eau, ces oxydes d'azote forment de l'acide nitrique et contribuent à la corrosion des métaux.



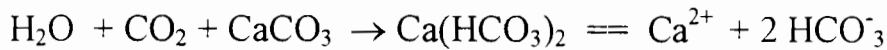
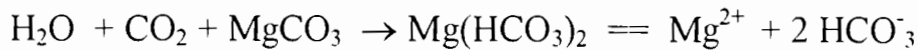
☞ Le sulfure d'hydrogène qui provient de la décomposition de matières végétales et des dépôts de soufre. Dans ce dernier cas, le H_2S résulte de l'action de l'eau (contenant de l'acide) et de dépôts minéraux sulfurés (ex. pyrite).



3.2.1. L'alcalinité de l'eau :

C'est une mesure de la concentration des minéraux alcalins (basiques) comportant les ions carbonates (CO_3^{2-}), bicarbonates (HCO_3^-) et hydroxyles (OH^-) dans l'eau. Toutes les eaux naturelles contiennent une certaine quantité de minéraux alcalins dissous (MgSO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ...). Par exemple les équations qui vont suivre montrent de quelle manière l'eau

qui contient du CO_2 tiré de l'air dissout le magnésium et le calcium à partir de la dolomite (MgCO_3 , CaCO_3) pour former la dureté et l'alcalinité de l'eau.



3.3. / **L'acidité de l'eau :**

L'acidité de l'eau est rendue compte par la mesure de son pH défini comme suit :

$$pH = - \log [H^+]$$

La connaissance du pH de l'eau est nécessaire pour prévoir son caractère corrosif ou entartrant en calculant son indice de Ryznar (IR) ou indice de stabilité donné par la formule :

$$IR = 2 \times pH_s - pH$$

Le pH_s est appelé pH de stabilité de l'eau.

Selon cet indice, une eau est considérée comme corrosive lorsque son indice de Ryznar dépasse environ la valeur de 6 et comme entartrante en dessous de cette valeur. Cette limite de 6 n'est pas absolue. Elle est donnée à titre indicatif et dépend de la nature de l'eau utilisée.

Chapitre 4 :**Traitement des eaux de refroidissement**Introduction

La majeure partie de l'eau, employée à des fins industrielles est utilisée pour refroidir un produit ou les équipements d'un procédé de fabrication. La disponibilité de l'eau dans la plupart des régions industrielles et sa grande capacité d'absorption de la chaleur ont fait de l'eau le milieu idéal pour le transfert de la chaleur dans l'industrie et dans les centrales électriques.

Dans les installations d'eau de refroidissement, le produit ou le procédé à refroidir est la source de chaleur tandis que l'eau de refroidissement est le récepteur. L'eau de refroidissement n'est généralement pas en contact direct avec la source ; les deux parties sont généralement séparées par une paroi métallique. Cette paroi qui permet à la chaleur de passer de la source au récepteur est appelée surface de transfert de chaleur et l'ensemble de ces surfaces rassemblées dans une enceinte fermée est un échangeur de chaleur.

Dans l'unité de production de l'acide sulfurique, des échangeurs de chaleur appelés échangeurs Monsanto sont utilisés pour refroidir les produits (H_2SO_4) provenant des tours de séchage et d'absorption.

Au cours du fonctionnement de ces échangeurs, des changements interviennent dans la chimie de l'eau de refroidissement influant ainsi la corrosion, la formation de dépôts et l'encrassement potentiel de ces échangeurs.

Ce chapitre passe en revue les problèmes de corrosion, de formation de dépôts et d'encrassement sur les parois des échangeurs thermiques et les divers procédés de traitement de l'eau de refroidissement.

4.1. / **L'encrassement des surfaces d'échange thermique:**

4.1.1/. **La corrosion :**

La corrosion est une loi de la nature qui permet aux métaux tels que l'acier, le cuivre et le zinc de se retrouver à l'état natif sous forme de composés chimiques ou minéraux. Par exemple, le fer se trouve à l'état naturel sous forme d'oxydes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2O), mais lorsqu'il est transformé en fer ou en acier, il perd son oxygène et devient le fer métal (Fe^0). De façon continue, l'eau de refroidissement attaque la paroi interne des échangeurs et participe à la conversion du fer métal (Fe^0) en oxyde, généralement sous les formes Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .

La corrosion peut être aussi considérée comme une succession de réactions électrochimiques résumée par la figure suivante :

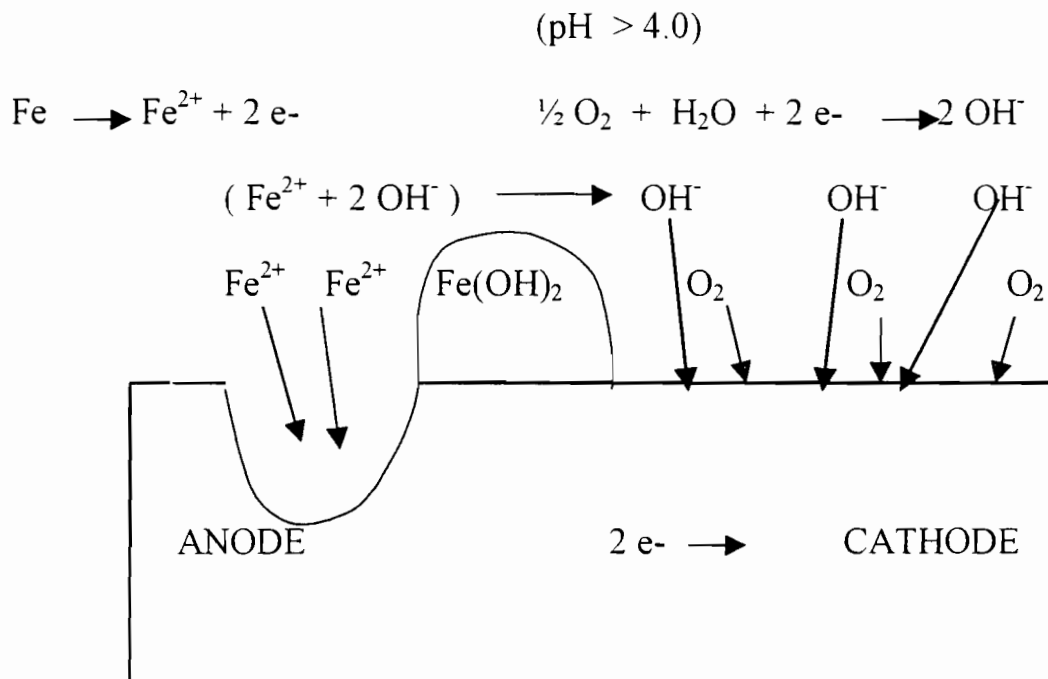


Figure 4.1 : Réactions fondamentales de la corrosion

Nous pouvons donc dire que la corrosion s'effectue en trois phases :

1. Une perte de métal prend naissance dans la partie métallique nommée zone anodique (anode). Dans cette phase, le fer Fe est transformé en Fe^{2+} .
2. Il résulte de la formation de Fe^{2+} , une émission de deux électrons qui quittent l'acier pour cheminer vers une zone cathodique (cathode).
3. L'oxygène (O_2) de la solution aqueuse se dirige vers la cathode et forme le circuit électrique en utilisant les électrons qui sont émis par l'anode ; cela a pour résultat la formation d'un ion hydroxyde (OH^-) à la surface du métal.

La troisième phase (la réaction cathodique) est la plus lente des trois. Cette lenteur s'explique par le fait que l'oxygène diffuse difficilement dans l'eau. Cette phase détermine la vitesse d'évolution de la corrosion. Une

augmentation de la température de l'eau entraîne une diminution de la viscosité et par conséquent accélère la vitesse de diffusion de l'oxygène.

4.1.2. / **L'entartrage :**

Le tartre est provoqué par la précipitation de composés qui deviennent insolubles à haute température. Il s'agit des produits comme le carbonate de calcium (CaCO_3), le carbonate de magnésium (MgCO_3), le sulfate de calcium (CaSO_4), le sulfate de magnésium (MgSO_4), le phosphate de calcium,...

Ces précipitations sont provoquées par la croissance constante du Ca, du Mg et de l'alcalinité. Principalement, ce sont les duretés calcique et magnésienne qui définissent la tendance de l'eau à l'entartrage.

Le contact de l'eau de réfrigération ordinaire avec la surface chaude de l'échangeur accélère le phénomène d'entartrage. Les dépôts de calcaire et de carbonate provoquant l'entartrage des conduites isolent le métal de l'eau ; ce qui peut ainsi ralentir la corrosion. Cependant, si ces dépôts ne sont pas uniformément répartis sur la surface d'échange, il peut y avoir corrosion par piqûres très fréquentes dans les tubes en cuivre. Le tartre interfère sur le transfert de chaleur.

4.1.3./ **La sédimentation :**

La sédimentation résulte des particules en suspension, des produits de corrosion et de la prolifération microbienne. La sédimentation provoque les mêmes effets que le tartre, mais peut aussi être une cause de la corrosion.

Les agents de contamination hydrocarbures, les glycols, l'ammoniaque (NH_3), le dioxyde de soufre (SO_2), l'hydrogène sulfuré (H_2S) sont aussi responsables de la sédimentation et de la croissance bactérienne.

L'eau d'appoint peut contenir des produits en solution et des matières en suspension, chacun de ces derniers pouvant contribuer à l'encrassement. L'eau brute et l'airensemencent l'installation avec des matières organiques colloïdales, de la vase, du fer soluble et des microbes.

4.2./ **Lutte contre l'encrassement : traitement des eaux de refroidissement**

Le traitement de l'eau de refroidissement dans ces échangeurs suit les mêmes principes de base que ce qui est utilisé pour résoudre tous les autres problèmes d'eaux de refroidissement.

☞ La première étape est de définir correctement le problème à savoir s'il s'agit de tartre, de corrosion, de sédimentation ou de la combinaison de ces facteurs.

☞ L'étape suivante consiste en une surveillance attentive des échangeurs aussi bien du côté de l'eau de refroidissement que du côté de l'acide sulfurique, dans le cas des ICS. Cette étape permet d'effectuer une étude de l'installation en ce qui concerne les caractéristiques de fonctionnement et la chimie de l'eau. Ces considérations sont importantes pour définir et appliquer un véritable programme de traitement économique.

4.2.1. / **Lutte contre la corrosion :**

La corrosion des installations d'eau de refroidissement en recirculation peut être évitée en utilisant un ou plusieurs inhibiteurs, parmi les quatre principaux et des produits complémentaires variés à faible dose.

Les quatre principaux inhibiteurs de base sont *les chromates, le zinc, les orthophosphates et les polyphosphates.*

Parmi les produits complémentaires, il y a *les molybdates, les nitrites, les nitrates, les divers composés organiques de l'azote, les silicates et les produits organiques naturels.*

a°) **Utilisation des chromates :**

Les chromates sont des inhibiteurs de corrosion particulièrement sûrs. Il est possible d'éviter la précipitation du carbonate de calcium en utilisant des chromates à fortes doses, généralement entre 200 et 300 mg/l en CrO_4^{2-} et en

ajoutant de l'acide au système pour ramener le pH entre 6 et 7. Ce traitement est très efficace pour éviter à la fois le tartre et se protéger contre la corrosion, mais un des points faibles est qu'une attaque par piqûres a tendance à se développer lorsque le taux résiduel de chromate devient trop faible. La teneur en chromates peut être diminuée jusqu'à 20 ou 30 mg/l en CrO_4^{2-} en les mélangeant avec d'autres inhibiteurs, en particulier avec ceux de type cathodique (par exemple le Zinc et le Polyphosphate) tout en obtenant de meilleurs résultats qu'avec 200 ou 300 mg/l de chromates seuls.

L'utilisation d'un chromate synergisé s'effectue conjointement avec de l'acide afin d'obtenir un pH situé entre 6 et 7. Un autre avantage des chromates synergisés est représenté par la marge de sécurité qu'ils apportent contre les attaques par piqûres même lorsque l'injection de chromate est momentanément sous-dosée.

Ces formules de chromates synergisés sont encore considérées comme étant les meilleurs inhibiteurs de corrosion utilisés actuellement. Avec les exigences croissantes de l'environnement, de nouvelles formules de chromates synergisés ont été créés pour abaisser la teneur en chromate des installations à recirculation nettement en dessous de 10 mg/l en CrO_4^{2-} tout en continuant à fournir une protection efficace contre la corrosion. Pour obtenir de bons résultats avec ce procédé, il faut ajuster le pH avec soin et utiliser des dispersants et des biocides pour garder l'installation en état de propreté.

Malgré tous ces avantages, ce procédé reste incompatible avec la nuance d'acier (A 316L) utilisée pour fabriquer les tubes des échangeurs Monsanto. Par conséquent, cette solution sera écartée.

b°/ **Utilisation des orthophosphates :**

Comme les polyphosphates minéraux, les composés organiques du phosphore évitent la formation de tartre par effet de seuil. Cependant les similitudes s'arrêtent là : les polyphosphates minéraux s'hydrolysent facilement en orthophosphates en fonction du temps de résidence, de la température et de l'attaque microbienne. Les composés organiques du phosphore ne subissent pas de réversion en orthophosphates sauf en cas de dégradation microbienne très importante. Contrairement aux polyphosphates inorganiques, les orthophosphates sont généralement capables d'éviter la précipitation du carbonate de calcium et des autres produits susceptibles de former du tartre à un pH plus élevé et avec une alcalinité plus importante que dans le cas des polyphosphates minéraux.

C'est le procédé de traitement par composés organiques du phosphore que nous allons retenir. Ce procédé s'accompagne :

- ↳ d'une augmentation du pH entre 7.5 et 9 pour réduire la nature corrosive de l'eau de recirculation ;
- ↳ d'un ajout d'un organophosphate pour éviter la formation de carbonate de calcium.

Il est toujours possible de compléter le traitement aux phosphates organiques avec des inhibiteurs de corrosion tels que le zinc, les orthophosphates, les polyphosphates, les chromates ou un mélange de ces derniers.

L'avantage principal des composés organiques du phosphore sur les traitements thermiques antérieurs est que la diminution de pouvoir corrosif de l'eau permet d'utiliser des doses résiduelles d'inhibiteurs plus faibles tout en obtenant un taux de corrosion acceptable.

Un autre avantage particulier à ce procédé de traitement alcalin est la réduction de façon considérable de l'injection d'acide.

*c°/ **Utilisation du zinc :***

Bien que les chromates soient utilisés avec succès, les objectifs d'amélioration de l'environnement poussent à la recherche de nouveaux inhibiteurs de corrosion qui aient un moindre impact environnemental. Un des premiers résultats de cette recherche est l'apparition de complexes organo-zinciques.

Le zinc est un inhibiteur cathodique. Il forme un film moins résistant que le chromate. Le pH dans un programme où les complexes organo-zinciques sont utilisés doit être augmenté jusqu'à 7 ou 8 afin de rendre l'eau moins corrosive et permettre au zinc d'établir une barrière inhibitrice satisfaisante. La partie organique du traitement agit en tant que dispersant et met l'installation à

l'abri des dépôts, ce qui favorise, par conséquent, la formation du film de zinc approprié. En plus de leur action dispersante, certains produits organiques augmentent la solubilité du zinc à pH plus élevé, ce qui est nécessaire pour cette méthode de traitement. Ces programmes de traitement sont satisfaisants ; mais étant donné que le film inhibiteur pour le pH de fonctionnement n'est pas aussi efficace qu'un film de chromate, ces programmes ne se substituent pas en proportion importante aux traitements traditionnels par les chromates.

d°/ **Utilisation des polyphosphates :**

Les polyphosphates minéraux et les produits organiques naturels sont les premiers produits chimiques utilisés pour traiter les eaux de refroidissement en recirculation. Le principe consiste à fixer l'indice de stabilité de l'eau à une valeur légèrement entartrante.

Les polyphosphates et les produits organiques naturels sont ajoutés au programme de traitement pour éviter à la fois la corrosion et la formation de tartre. L'inhibiteur du tartre découle de l'utilisation des polyphosphates en tant que traitement de seuil. De plus, les polyphosphates se combinent avec le calcium pour former un inhibiteur cathodique qui ralentit la vitesse de corrosion. Les produits organiques naturels ont tendance à maintenir la surface du métal relativement propre, ce qui permet à l'inhibiteur de former un film protecteur. Ils provoquent aussi la dispersion des matières en suspension et modifient les précipités de carbonate de calcium et de phosphate si ces précipités ont

tendance à se former sur les surfaces chaudes. Les précipités du phosphanate de calcium qui se forment sont moins adhérents que ceux du carbonate de calcium qui sont très incrustantes.

L'avantage principal des composés organiques du phosphore sur les traitements antérieurs est que la diminution du pouvoir corrosif de l'eau permet d'utiliser des doses résiduelles d'inhibiteurs plus faibles, tout en obtenant un taux de corrosion acceptable. Un autre avantage particulier à ce principe de traitement alcalin est de réduire de façon importante l'injection d'acide et occasionnellement de la supprimer.

L'inconvénient de ce type de traitement des eaux de refroidissement réside dans le fait que le polyphosphate a tendance à se transformer en orthophosphate. Si cela se produit, il y a combinaison de l'orthophosphate avec le calcium et le résultat en est la formation de phosphate tricalcique. Cela peut être très ennuyeux si la quantité qui précipite est importante. Afin d'éviter cela, il est difficile de maintenir la valeur du pH désiré.

Aux ICS, le traitement des eaux de refroidissement se fait à base de *polyphosphates* avec du zinc utilisé comme inhibiteur de corrosion.

4.2.2. / **Lutte contre l'entartrage :**

Nous avons constaté que les polyphosphates minéraux sont des inhibiteurs utilisés pour éviter la formation des tartres. Il faut noter qu'au-dessus de 60°C, ils se convertissent en orthophosphates comme dans le cas si des pH

acides ou si le temps de rétention est trop prolongé. Sous forme d'orthophosphates ils n'ont pas de pouvoir d'inhibition vis-à-vis du tartre.

Les inhibiteurs d'entartrage les plus utilisés sont :

1. les esters de l'acide polyphosphorique ;
2. les phosphonates ;
3. les polymères organiques tels que les polymères et les copolymères de l'acide acrylique ou du méthacrylique.

Les divers esters de phosphate sont d'un emploi courant, ils sont compatibles avec la plupart des eaux de refroidissement. Les phosphates et les polymères ont des avantages particuliers là où la température de l'eau dépasse 90°C. Les dosages varient selon la température et la teneur en matière en suspension puisque les produits solides adsorbent l'inhibiteur, ce qui nécessite de plus fortes concentrations pour que l'inhibiteur soit efficace. Le dosage est aussi en relation directe avec le taux de sursaturation.

4.2.3./ **Lutte contre la sédimentation :**

a°/ **Lutte contre les dépôts :**

Eviter les dépôts dans les installations d'eaux de refroidissement est absolument nécessaire pour maintenir les taux de transfert de chaleur. Nous avons vu que la plupart des produits chimiques couramment utilisés pour éviter le tartre peuvent aussi éviter la sédimentation, mais ils ne sont pas tous

également efficaces pour disperser tous les types de dépôts. Le choix d'un dispersant convenable pour une installation donnée est basé sur l'analyse réelle du dépôt. Les produits organiques naturels et synthétiques, parmi lesquels se trouvent les lignosulfonates, les tanins et les produits tensioactifs, sont généralement utilisés pour disperser les dépôts d'oxydes hydratés et les dépôts organiques.

↗ Les produits de la famille des acrylates sont les dispersants qui conviennent pour les dépôts de vase, de sable, les oxydes de fer durcis et autres produits minéraux.

↗ Les composés organiques du phosphore qui englobent les esters de polyalcools et les phosphates sont des dispersants vis-à-vis des précipités de carbonate de calcium et de sulfate de calcium.

Aux Industries Chimiques du Sénégal le traitement courant était à base de phosphate et il a été amélioré par introduction d'un acrylate.

b°/ **Lutte contre les développements micro-biologiques :**

Les dépôts microbiens représentent un cas particulier d'encrassement. Le traitement a souvent recours aux biocides pour tuer les colonies microbiennes et aux dispersants pour les désagréger et les éliminer par entraînement.

Le biocide le plus souvent utilisé dans ces installations est le chlore. Le chlore est considéré comme étant moins efficace à un pH supérieur à 8 par

rapport à un pH inférieur à 7, ceci est dû à l'équilibre bien connu de l'hypochlorite. Néanmoins c'est toujours un biocide efficace et indispensable pour les traitements de l'eau de refroidissement.

Un problème lié à l'utilisation du chlore est qu'il peut réagir sur certains produits organiques en particulier sur les composés phénoliques pour donner des produits de réactions qui ne sont pas biodégradables ou qui sont indestructibles, ce qui présente des problèmes de rejet.

Bien que le chlore soit un très bon produit biocide, il y a quelques limitations importantes à son utilisation, ce qui rend nécessaire l'utilisation de *biocides non oxydants* dans la plupart des systèmes (c'est le cas des I.C.S.). Le chlore n'a aucun pouvoir de pénétration, ainsi il ne peut atteindre et tuer que les micro-organismes qui se trouvent à la surface sur un dépôt microbien, mais il ne pénètre pas la couche de boue pour éliminer et détruire les micro-organismes qui s'y trouvent. Ceci est en parfaite opposition avec les biocides non oxydants et les bio-dispersants sélectifs qui, eux, ont une capacité remarquable de pénétration des magmas biologiques.

Tableau 4.1: Origine des encrassements (extrait du Manuel de l'eau)

Eau brute	Air	Eau recirculée
Colloïdes organiques	Boues	Entartrage: CaCO_3 , CaSO_4 , MgSiO_3
Limon, boues, fer	Gaz réactifs: H_2S , SO_2 , NH_3	Produits de corrosion: Fe_2O_3 Fuites dans le circuit: hydrocarbures, sulfures
Contamination micro-biologique	Contamination micro-biologique	Dépôts micro-biologiques

Tableau 4.2: Composés chimiques pour le traitement des eaux de refroidissement (extrait du Manuel de l'eau)

Traitements chimiques	Problèmes			
	Corrosion	Entartrage	Sédimentation	Microbes
Chromates	Oui			
Zinc	Oui			
Molybdates	Oui			
Silicates	Oui			
Polyphosphates	Oui	Oui		
Polyol esters		Oui	Oui	
Phosphanates		Oui	Oui	
Produits organiques naturels		Oui	Oui	
Polyacrylates		Oui	Oui	
Biocides non oxydants			Oui	Oui
Chlore				Oui
Ozone				Oui

Chapitre 5:**Modélisation de l'encrassement des échangeurs thermiques Monsanto.**Introduction:

La cinétique de l'encrassement des échangeurs Monsanto dépend d'un nombre important de variables physico-thermiques et chimiques (variables indépendantes).

Dans ce chapitre, nous nous proposerons d'identifier toutes les variables indépendantes qui influent sur la cinétique de l'encrassement des échangeurs Monsanto puis de chercher un modèle mathématique permettant d'expliquer le phénomène d'encrassement.

5.1./ Identification des variables indépendantes:**5.1.1./ Identification des variables physico-thermiques:**

Pour mettre en exergue les différentes variables physico-thermiques de l'encrassement, nous pouvons considérer une portion d'un échangeur concentrique schématisée suivante:

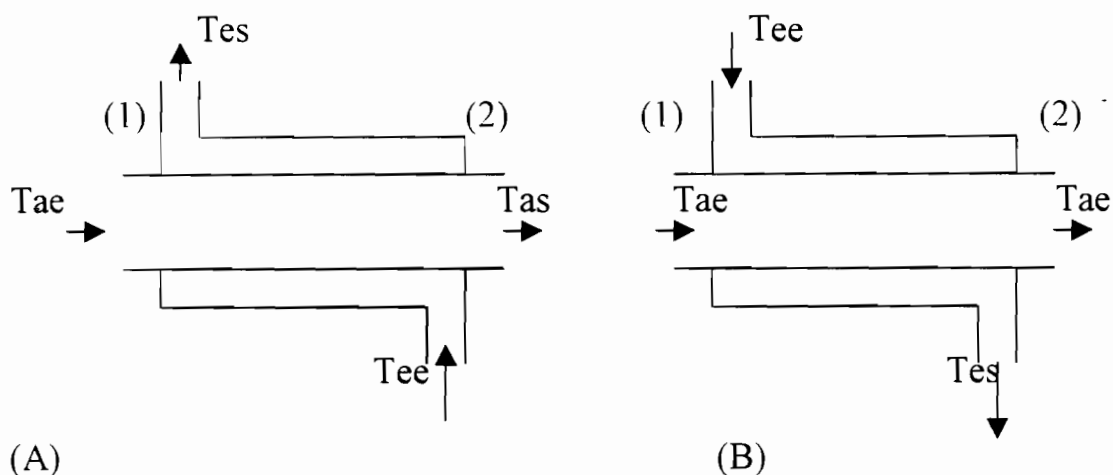


Figure 5.1: schéma d'un échangeur concentrique.

(A) circulation contre-courant

(B) circulation co-courant

Nous savons que, pour un échangeur de chaleur, le coefficient global d'échange du transfert thermique s'exprime par:

$$Hg = \frac{Q}{A \times DTML}$$

Avec

Hg – coefficient global d'échange

A – surface d'échange

Q – quantité de chaleur échangée par unité de temps

DTML – Différence de Température Moyenne Logarithmique

$$DTML = \frac{(\Delta T)_2 - (\Delta T)_1}{\text{Log}[(\Delta T)_2 / (\Delta T)_1]}$$

avec

◆ Circuit contre-courant :

$$(\Delta T)_1 = T_{as} - T_{ee}$$

$$(\Delta T)_2 = T_{ae} - T_{es}$$

◆ Circuit co-courant :

$$(\Delta T)_1 = T_{ae} - T_{ee}$$

$$(\Delta T)_2 = T_{as} - T_{es}$$

Q est fonction du débit massique B de l'eau .

Donc les variables physico-thermiques retenues sont :

- ☞ la Différence de Température Moyenne Logarithmique ;
- ☞ la charge thermique Q ;
- ☞ la conductivité thermique ;
- ☞ la température de l'eau à l'entrée ;
- ☞ la température de l'eau à la sortie.

Considérons à nouveau une portion du tube intérieur d'un échangeur thermique en fonctionnement.

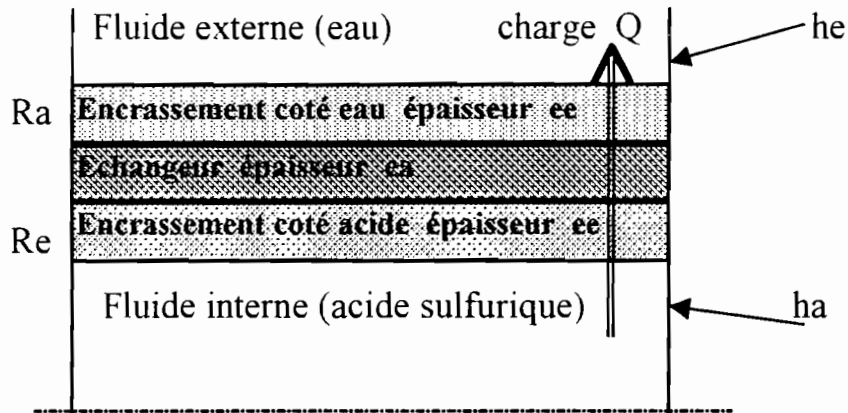


Figure 5.2 : Coupe d'une portion d'un échangeur en service ; modèle du film laminaire

h_a - coefficient du film coté acide

k - conductivité thermique du tube échangeur

h_e - coefficient de film coté eau de refroidissement

R_a - Résistance thermique de l'encrassement coté acide

R_e - Résistance thermique de l'encrassement coté eau

Le coefficient d'échange global est donné par :

$$H_g = \frac{1}{\frac{1}{h_a} + R_a + \frac{e}{k} + R_e + \frac{1}{h_e}}$$

L'encrassement du coté de l'acide est très négligeable car la surface de la paroi métallique en contact avec l'acide est quasiment propre. En temps normal les petits dépôts que nous pouvons rencontrer sur cette surface sont à base de

silicates provenant de l'eau utilisée pour diluer l'acide. Nous pouvons donc supposer que $R_a \approx 0$

Quant à la résistance thermique de l'encrassement coté eau (R_e), elle est la principale cause de la diminution du coefficient d'échange global. Sa valeur dépend du traitement des eaux, de la nature des sels qui se déposent sur les surfaces d'échanges donc de la chimie de l'eau,...

La valeur du coefficient d'échange thermique donnée au-dessus est appelée « coefficient d'échange en service ». Nous appelons par « le coefficient d'échange propre » le coefficient calculé sans tenir compte des résistances d'encrassement. Il est donné par la formule :

$$H_{g_p} = \frac{1}{\frac{1}{h_a} + \frac{e}{k} + \frac{1}{h_e}}$$

Les coefficients h dépendent des débits, des températures, des dimensions du tube d'échangeur,...

Le terme $\frac{e}{k}$ est une caractéristique de l'échangeur, il est constant durant le fonctionnement.

Donc à la liste des variables physico-thermiques retenues s'ajoutent :

- ☞ le débit massique d'eau (B_e) ;
- ☞ le débit massique d'acide (B_a).

5.1.2./ Identification des variables chimiques :

La résistance d'encrassement du côté de l'eau (Re) dépend de la nature du dépôt formant cet encrassement. L'étude des causes de l'encrassement faite au chapitre 4 nous a permis de connaître les différents types de dépôts qui se forment sur la surface d'échange du côté de l'eau de refroidissement. Ceci nous permet de retenir les variables chimiques indépendantes les plus pertinentes de l'encrassement.

Ces variables sont :

- ☞ le pH de l'eau ;
- ☞ la concentration des orthophosphates $[OP]$;
- ☞ la concentration des ions chlorure $[Cl^-]$;
- ☞ la partie utile du phosphate appelée Δ phosphate :

$[\Delta P] = \text{phosphates totaux} - \text{orthophosphates}$;

- ☞ la concentration du zinc utilisé comme inhibiteur de corrosion $[Zn]$;
- ☞ la dureté totale de l'eau $[TH] = [TH]_{Ca} + [TH]_{Mg}$;
- ☞ la concentration de sulfate $[SO_4]$;
- ☞ le taux de concentration $[Tx] = \frac{[Cl]_{ERC}}{[Cl]_{appo int}}$;
- ☞ le pH de stabilité de l'eau pH_s ;
- ☞ l'indice de Ryznar IR.

5.2./ **La variable dépendante :**

La caractéristique la plus importante pour un échangeur de chaleur est son coefficient d'échange thermique. Notre étude porte sur la variation de ce coefficient dans le temps. Pour lier les deux paramètres :

↗ le temps ;

↗ le coefficient d'échange thermique

il est plus commode d'étudier la variation du coefficient d'échange par rapport au temps en fonction des différentes variables indépendantes.

Nous considérons donc la vitesse de décroissance du coefficient d'échange thermique $\frac{\Delta Hg}{\Delta t}$ comme étant la variable dépendante. Les relevés des paramètres se font chaque jour : $\Delta t = 1 \text{ jour}$; nous pouvons considérer simplement ΔHg en prenant comme unité le kcal/h.m².°C.jour.

Ce qui est important n'est pas la valeur du coefficient de transfert, mais la vitesse à laquelle le coefficient baisse et qui traduit l'encrassement des échangeurs.

5.3./ **Modélisation de la diminution du coefficient d'échange thermique :**

Le modèle mathématique choisi est la régression linéaire par la méthode des moindres carrés. Cette méthode nous donne une fonction linéaire simple de

la variation du coefficient d'échange par rapport aux différentes variables indépendantes.

Les trois variables indépendantes IR, pH et pHs étant linéairement dépendantes (cf. définition) nous supprimons arbitrairement l'une de ces variables, le pHs. Cette suppression nous permet d'avoir un système de vecteurs linéairement indépendants, qui représente une base de l'espace vectoriel des fonctions linéaires de régression (les combinaisons linéaires des différentes variables indépendantes retenues).

Le modèle obtenu sera sous forme d'un produit scalaire de deux vecteurs défini par:

$$\Delta Hg = \langle A^t, X \rangle$$

A et X étant deux matrices colonnes

Les coefficients a_i du vecteur A sont obtenus par régression linéaire des relevées des feuilles de marche (cf. annexe 1) et en utilisant la rubrique « Utilitaire d'analyse » qui est un « macro complémentaire » du menu « Outil » dans le Logiciel EXCEL. Les résultats de la régression sont à l'annexe 3.

Les coefficients x_i du vecteur variable X sont les différentes variables indépendantes considérées.

Les deux vecteurs sont définis ci-dessous :

$$A = \begin{bmatrix} -120,075863 \\ 0,0008543 \\ 0,26790878 \\ -0,08275291 \\ -0,00324092 \\ 2,4891015 \\ 4,08700043 \\ 0,00549181 \\ 2,83377844 \\ 0,01043774 \\ 1,21002775 \\ 0,03911508 \\ 1,20461489 \\ 1,32716076 \\ -0,66078714 \\ -0,78009921 \end{bmatrix} \quad \text{et} \quad X = \begin{bmatrix} 1 \\ [SO_4] \\ pH \\ [Zn] \\ Cond \\ IR \\ \Delta P \\ Tx \\ Be \\ [OP] \\ Pr od \\ Tee \\ Ba \\ Tes \\ TH \\ DTML \\ [Cl] \end{bmatrix}$$

Chapitre 6 :***Optimisation de l'encrassement des échangeurs thermiques Monsanto.***Introduction :

Dans le cinquième chapitre, nous avons identifié les différents paramètres qui influent sur la cinétique d'encrassement des échangeurs. Il nous a permis de trouver un modèle mathématique pour décrire le phénomène d'encrassement de ces équipements.

Le présent chapitre permet de trouver la plage de variation de chacun des paramètres pour optimiser la cinétique d'encrassement des échangeurs Monsanto ; le but recherché étant de définir pour chaque paramètre opératoire, la plage de variation pour laquelle l'encrassement des échangeurs est minimisé.

6.1./ Influence de chaque paramètre sur l'encrassement :

Pour connaître l'influence de chaque paramètre sur la cinétique d'encrassement, nous représentons d'abord sur un graphe les points définis par la valeur de ce paramètre et celle de la diminution du coefficient d'échange thermique correspondante. Nous obtenons comme résultat un nuage de points. En suite, nous traçons sur ce même graphe la meilleure courbe de lissage reliant la diminution du coefficient d'échange thermique avec le paramètre choisi. Au

lieu de suivre les fluctuations données par le nuage de points, nous étudions les variations de cette courbe de lissage (cf. annexe 2).

6.2./ **Optimisation de l'encrassement des échangeurs :**

L'optimisation de l'encrassement consiste à chercher pour chaque paramètre la plage de variation qui minimise la diminution du coefficient d'échange thermique des échangeurs Monsanto. Ceci est possible grâce à un suivi de la variation de la courbe de lissage de chaque paramètre à partir des graphes. Ce raisonnement suppose qu'il y a une indépendance totale entre les différents paramètres de l'encrassement. Nous notons que ceci n'est pas le cas, car une variation sur un paramètre peut avoir des effets sur d'autres. Nous considérons sur les graphes que la plage optimale correspond à l'intervalle où la courbe de lissage prend de faibles valeurs de la diminution du coefficient d'échange. Les résultats sont récapitulés sur le tableau 6.1 ci-dessous.

Tableau 6.1: Plage de fonctionnement de chaque paramètre (les paramètres de l'encrassement sont classés par ordre de pertinence décroissante).

Paramètres d'encrassement	Plages de fonctionnement
Concentration de sulfate [SO ₄]	< 120 mg / l
Potentiel hydronium pH	> 8,7
Concentration de zinc [Zn]	Entre 1,5 et 2,1 mg / l
Conductivité de l'eau	> 900 µs/cm
Indice de Ryznar IR	< 5,5
Partie utile du phosphate Δ P	Entre 6 et 9 mg / l
Taux de concentration Tx	Entre 3,2 et 3,6
Débit d'eau Be	> 2100 kg / h
Concentration des orthophosphates [OP]	< 1 mg / l
Production d'acide sulfurique	< 2300 tonnes / jour
Température de l'eau à l'entrée Tee	< 35 °C
Débit d'acide sulfurique Ba	< 800 kg / h
Température de l'eau à la sortie Tes	< 42 °C
Dureté totale de l'eau [TH]	< 22 °F
DTML	> 45
Concentration de chlorure [Cl]	> 90 mg / l
Charge thermique Q	< 15,5 · 10 ⁷ kcal

Les paramètres n'étant pas tous indépendants les uns par rapport aux autres, il est difficile de les faire varier ensemble dans leur plage de fonctionnement donnée sur le tableau 6.1. A défaut de pouvoir respecter toutes les plages de variation, nous allons suivre la priorité définie par la pertinence des paramètres. Le tableau est donné dans l'ordre de pertinence décroissante des paramètres d'encrassement des échangeurs.

6.3./ **Commentaires des résultats du tableau:**

- ❖ La concentration de sulfate est le paramètre qui cause le plus l'encrassement des échangeurs. La principale source est le dépôt de soufre sur le bassin d'eau.
- ❖ Le pH de l'eau qui vient en seconde position est un paramètre très important dans le traitement des eaux de refroidissement. Il doit être maintenu au-dessus de 8.7.
- ❖ Le zinc est utilisé comme un inhibiteur de corrosion. Sa concentration doit dépasser 1.5 mg/l pour que sa présence se fasse sentir mais au-delà de 2.1 mg/l, il interfère sur le transfert de chaleur et devient une cause d'encrassement.
- ❖ La conductivité de l'eau doit dépasser 900 $\mu\text{s}/\text{cm}$ pour assurer un bon transfert thermique.
- ❖ L'indice de Rysnar doit prendre des valeurs entartrantes.

- ❖ Le phosphate doit être maintenu entre 6 et 9 mg/l (même raison que pour le zinc).
- ❖ La valeur du taux de concentration doit toujours tourner au tour de 3 dans une installation de recirculation.
- ❖ Le débit d'eau doit dépasser 2100 m³/h pour favoriser le transfert de chaleur.
- ❖ La concentration des orthophosphates doit être faible (inférieure à 1 mg/l).
- ❖ Il est conseillé de produire moins de 2300 tonnes d'acide sulfurique par jour pour diminuer les risques d'encrassement des échangeurs.
- ❖ A l'entrée des échangeurs, la température de l'eau doit être minimisée, de préférence à moins de 35°C.
- ❖ Plus le débit d'acide est grand moins le transfert se fait et plus le coefficient d'échange thermique diminue. Il doit être maintenu au-dessous de 800 m³/h.
- ❖ La température de l'eau à la sortie des échangeurs doit être au-dessous de 42°C.
- ❖ La dureté totale est une source d'encrassement, elle doit être maintenue au-dessous de 22°F.
- ❖ Les chlorures sont indispensables dans un traitement d'eaux de refroidissement et leur concentration doit dépasser 90 mg/l.
- ❖ La charge thermique doit être minimiser et sa valeur maintenue au-dessous de 15.5 10⁷ kcal.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les résultats obtenus mettent à notre disposition les diverses méthodes de traitement des eaux de refroidissement qui sont applicables dans la plus part des installations d'eau de refroidissement. Ils nous permettent de déduire que le procédé de traitement qui s'adapte le mieux au cas des échangeurs Monsanto est l'utilisation de l'inhibiteur de zinc allié à des produits organiques.

Nous avons obtenu un modèle mathématique simple de l'encrassement qui permet de donner la relation entre les paramètres de fonctionnement des échangeurs que nous avons retenu et la diminution du coefficient d'échange thermique (la vitesse d'encrassement).

Les résultats nous ont permis aussi d'obtenir la plage de variation de chaque paramètre qui correspond à un fonctionnement optimum des échangeurs thermiques Monsanto : un fonctionnement avec une vitesse d'encrassement la plus faible possible. Ils ne nous permettent pas de prédire, à priori, le temps de marche continue de l'unité sulfurique. Ces paramètres sont classés sur un tableau par ordre de pertinence décroissante.

Tous ces facteurs interviennent pour minimiser les arrêts de production de l'unité sulfurique, de ce fait, nos recommandations doivent être toutes mises en pratiques afin de résoudre ce problème.

Il nous faut respecter les plages de variation des différents paramètres dans la mesure du possible. Dans le cas où il ne serait pas possible de garder

deux paramètres simultanément dans leur plage de variation, il faudrait satisfaire d'abords le paramètre le plus pertinent. L'ordre décroissant de pertinence est définie sur le tableau 6.1.

Un logiciel de calcul plus performant que Excel pourrait permettre de dépasser les 16 variables et de faire l'analyse de la variance en vue d'obtenir un modèle mathématique plus affiné.

BIBLIOGRAPHIE

Frank N. Kemmer, John McCallin. Manuel de l'eau, Paris, Technique & Document. Lavoisier, février 1984, 733p, ..., 760p.

Centrales et Machines Thermiques : Notes sur le Traitement des eaux de chaudières, Ecole Polytechnique de Montréal.

Notes de cours d'analyse numérique, Ecole Supérieure Polytechnique de Thiès.

Notes de cours de gestion des projets d'ingénierie, Ecole Supérieure Polytechnique de Thiès.

Notes de cours de transmission de chaleur, Ecole Supérieure Polytechnique de Thiès.

Techniques de l'ingénieur, Echangeurs de chaleur, J2310-7, 8, 9, 10.

ANNEXES

Annexe 1 :

Tableau des valeurs des paramètres de l'encrassement.

DATE	Hg kcal/h.°C	Δ Hg kcal/h.°C.j	Be kg/h	Ba kg/h	Q kcal	DTML	Tee °C	Tes °C	Prod t/j	pH	Cond kcal/m².°C	Cl mg/l	OP mg/l	Δ P mg/l	Zn mg/l	TH °F	SO4 mg/l	Tx	IR
01/01/98	615	25	1 903	915,5	15719423,0	44,5	32,0	41,0	2415	8,3	702	88,8	2,4	2,4	0,5	28,1	160,5	3,1	5,5
02/01/98	589	30	1 903	956,2	16418401,8	47,2	30,0	38,0	2379	8,3	672	85,4	2,2	2,6	0,8	25,3	121,0	3,2	5,5
04/01/98	560	-20	1 903	915,5	15055668,2	46,8	30,0	38,0	2316	8,3	590	81,3	2,0	4,0	0,4	21,7	131,0	2,9	6,0
05/01/98	580	-19	1 903	956,2	16418401,8	48,0	28,0	38,0	2343	8,0	571	76,9	3,5	4,0	1,7	19,7	72,8	2,8	6,7
06/01/98	598	29	1 903	915,5	15018769,3	43,7	31,0	39,0	2298	8,0	633	81,7	3,0	7,1	0,5	24,3	111,9	2,8	6,9
07/01/98	570	0	1 903	915,5	15719423,0	48,0	28,0	38,0	1014	7,0	565	76,7	4,3	8,0	0,6	20,7	93,1	2,4	8,1
10/01/98	747	-1	2 537	956,2	16316852,6	37,0	36,0	42,0	2469	7,8	693	93,2	3,3	4,8	0,3	22,7	177,6	3,3	7,0
11/01/98	748	73	1 678	872,9	15602560,6	37,3	45,0	43,0	2677	8,3	594	82,2	1,7	5,3	0,7	24,2	138,2	3,0	6,1
12/01/98	676	12	1 678	872,9	15602560,6	41,3	39,0	40,5	2704	8,3	602	91,5	1,5	4,3	1,2	20,1	80,0	2,9	5,9
13/01/98	663	-29	1 678	915,5	17007888,7	44,6	30,0	40,0	2641	8,3	534	81,7	1,5	5,0	0,5	17,7	95,6	2,9	6,0
14/01/98	692	50	1 678	915,5	16323972,4	41,0	32,0	42,0	2569	8,3	548	83,7	1,8	3,5	0,5	19,6	81,1	2,9	5,9
15/01/98	642	3	1 794	872,9	14914080,0	41,6	32,0	39,0	2569	8,3	578	86,3	1,9	6,7	0,6	19,5	72,8	2,7	5,8
16/01/98	639	-10	1 678	915,5	16383884,3	44,6	31,0	42,0	2713	8,0	538	79,1	2,7	3,2	0,6	18,9	131,6	2,3	6,5
17/01/98	649	14	1 678	915,5	17028565,0	45,7	30,0	40,0	2702	7,9	610	90,0	2,1	4,6	0,8	22,7	76,4	3,2	6,5
18/01/98	635	-9	1 678	872,9	14283970,0	40,3	31,0	41,0	2569	8,0	536	83,7	1,9	4,1	1,1	21,2	67,0	2,9	6,4
19/01/98	644	28	1 678	915,5	17028565,0	46,0	30,0	39,5	2659	8,1	637	71,3	2,1	4,4	0,3	18,3	67,0	2,3	6,4
20/01/98	616	-16	1 678	915,5	15000052,7	42,4	30,0	40,0	2551	8,2	725	84,7	2,6	3,8	1,0	21,9	78,4	2,4	6,0
21/01/98	632	-3	1 678	995,2	17789656,1	46,6	30,0	38,0	2650	7,6	697	88,0	3,3	4,9	0,8	26,7	166,1	2,8	6,6
22/01/98	635	28	1 678	915,5	17049046,2	46,7	30,0	40,0	2650	7,7	610	75,3	4,2	5,2	0,6	22,9	219,6	2,6	7,0
23/01/98	607	15	1 617	915,5	15018769,3	43,0	31,0	40,0	2524	8,1	532	74,6	1,8	3,4	0,6	20,1	134,0	2,5	6,4
24/01/98	592	-13	1 678	872,9	15658611,9	47,4	31,0	41,0	2704	8,3	628	89,9	2,0	6,0	0,7	23,5	66,0	3,2	5,9
26/01/98	605	-6	1 678	872,9	15658611,9	46,3	32,0	42,0	2523	8,4	521	76,1	1,9	2,9	0,7	19,7	87,7	2,6	5,9
27/01/98	611	40	1 678	872,9	16313124,3	47,8	32,0	42,0	2650	8,6	600	82,6	3,3	6,3	0,3	21,3	69,3	2,6	5,6
28/01/98	571	-36	1 678	872,9	14337509,6	45,0	32,0	38,0	2451	8,5	584	79,6	1,9	6,0	0,5	22,2	57,5	2,3	5,5
29/01/98	607	7	1 678	872,9	16313124,3	48,1	32,0	41,5	2614	8,5	621	84,7	2,1	9,5	1,5	21,5	127,5	2,7	5,5
30/01/98	600	11	1 617	915,5	16422890,7	47,6	32,0	40,0	2632	8,5	528	71,5	1,4	3,7	0,6	22,5	132,8	2,4	5,7
31/01/98	589	5	1 678	915,5	15757034,5	46,6	32,0	41,0	2569	8,4	580	76,0	1,1	6,0	0,6	21,9	138,8	2,9	5,7
03/02/98	583	11	1 737	915,5	13679061,8	40,8	32,0	40,0	2379	8,6	689	92,7	0,8	6,6	0,4	23,7	104,8	3,5	5,4
04/02/98	573	27	1 678	872,9	15023742,9	47,0	31,0	41,0	2488	8,4	724	91,6	1,2	5,4	0,4	24,9	95,9	3,4	5,5
05/02/98	546	-20	1 678	872,9	14389536,0	47,2	31,0	40,0	2145	8,3	736	83,3	2,2	4,9	0,8	22,8	95,3	3,0	5,8
09/02/98	566	-26	1 554	872,9	14389536,0	45,5	32,0	42,0	2541	8,6	573	70,3	1,2	4,0	0,8	18,9	61,0	2,7	5,6
10/02/98	592	49	1 617	872,9	14355016,4	43,4	32,0	42,0	2307	8,6	533	71,1	1,3	4,2	0,5	16,7	51,9	2,6	5,8
11/02/98	542	-16	1 554	872,9	13739492,3	45,4	32,0	40,0	2352	8,7	610	85,2	1,0	3,2	0,8	20,3	61,7	3,0	5,4
12/02/98	559	5	1 617	872,9	13706009,7	43,9	32,0	39,0	2235	8,8	657	91,1	1,2	3,3	0,6	22,3	86,9	3,3	5,0

13/02/98	554	-54	1 617	915,5	15091872,7	47,4	32,0	39,0	2370	8,8	529	78,9	1,5	4,5	0,9	19,9	72,4	2,8	5,3
14/02/98	608	65	1 617	915,5	15073855,9	43,2	32,0	44,0	2352	8,4	432	64,4	1,5	3,8	0,8	18,7	123,5	2,4	5,7
15/02/98	543	27	1 678	915,5	14410101,1	46,2	30,0	40,0	2442	8,4	462	68,4	2,0	3,5	0,5	23,7	122,6	2,6	5,7
16/02/98	516	-37	1 678	872,9	13755996,9	47,7	31,0	38,5	2451	8,0	641	70,2	2,5	7,2	0,6	21,4	125,0	2,5	6,6
17/02/98	552	4	1 678	915,5	15091872,7	47,5	31,0	39,5	2325	7,8	594	68,8	2,6	3,8	0,6	20,6	213,2	2,6	6,8
18/02/98	549	26	1 678	915,5	15091872,7	47,8	31,0	39,0	2415	8,4	609	68,8	2,4	3,6	0,6	20,2	131,2	2,5	6,3
19/02/98	523	-36	1 678	828,1	13018620,3	46,0	31,0	38,0	2334	8,2	637	71,3	2,3	2,4	0,2	19,1	112,7	2,6	6,1
21/02/98	559	29	1 678	915,5	15757034,5	49,1	29,0	39,0	2505	7,5	885	93,9	4,4	5,0	1,5	30,5	208,5	3,0	6,7
22/02/98	530	16	1 678	915,5	15109721,1	49,6	30,0	38,5	2479	7,8	788	93,2	3,8	6,3	1,4	28,1	213,9	3,1	6,5
23/02/98	514	-9	1 678	915,5	14444559,3	48,9	30,0	39,0	2389	7,9	741	86,9	3,7	6,8	0,4	25,3	151,0	3,3	6,3
24/02/98	523	-40	1 678	915,5	14410101,1	47,9	30,4	37,0	2352	7,6	651	76,6	4,2	7,8	0,6	20,9	137,0	2,8	6,9
25/02/98	564	5	1 554	915,5	14410101,1	44,5	31,0	42,0	2352	8,1	639	77,2	2,4	6,9	0,6	18,9	112,0	2,9	6,1
26/02/98	559	32	1 554	915,5	15109721,1	47,0	31,6	41,5	2343	8,3	610	71,0	2,1	4,4	0,6	17,7	70,0	2,6	5,9
27/02/98	526	-28	1 554	915,5	15109721,1	49,9	29,2	38,0	2379	8,3	706	73,6	2,6	4,2	0,5	18,7	146,0	2,8	5,7
28/02/98	554	32	1 554	915,5	15757034,5	49,5	29,5	38,0	2217	7,7	565	74,2	3,1	9,2	0,5	25,3	156,4	2,7	6,5
01/03/98	522	-21	1 554	872,9	14406553,8	49,4	29,6	39,0	2316	8,3	546	76,6	2,5	6,9	0,3	25,3	168,6	2,7	5,9
02/03/98	543	30	1 554	828,1	14286163,8	48,6	30,4	42,0	2361	8,2	626	88,2	2,8	7,3	1,3	26,1	71,4	2,9	5,8
03/03/98	513	0	1 554	872,9	14406553,8	50,3	29,1	38,0	2352	7,8	574	75,7	2,5	5,6	0,8	22,5	164,1	2,6	6,7
07/03/98	1121	55	1 487	828,1	21789964,5	35,9	31,6	43,0	2776	7,8	647	72,6	2,7	4,9	0,5	23,3	156,8	2,7	6,6
12/03/98	1066	12	1 487	872,9	19855633,2	33,4	33,8	46,0	2586	8,4	755	81,9	1,4	4,3	0,4	22,3	119,7	3,0	5,7
13/03/98	1054	106	1 617	915,5	21433292,3	35,4	30,4	42,5	2641	8,4	726	82,6	1,8	3,8	0,4	21,4	143,1	3,2	5,8
15/03/98	947	17	1 554	780,7	18325470,2	37,0	32,2	42,5	2632	8,3	703	81,7	1,6	4,1	0,4	22,9	78,5	2,8	5,8
16/03/98	930	-57	1 554	828,1	17637870,2	35,0	32,7	43,5	2460	8,1	768	91,3	2,2	3,5	0,4	22,9	120,2	3,4	6,2
17/03/98	987	11	1 487	915,5	20824763,8	36,7	31,0	43,0	2576	7,7	733	81,1	2,1	3,4	0,5	21,1	139,5	3,0	7,3
18/03/98	976	35	1 554	995,2	22724512,3	38,5	31,0	45,0	2596	8,0	616	71,2	1,7	4,3	0,4	17,6	130,9	2,6	6,8
19/03/98	941	-38	1 554	995,2	20557482,0	36,1	32,6	46,0	2569	8,2	746	89,8	1,8	4,3	0,9	20,0	160,7	3,4	6,2
20/03/98	979	56	1 554	956,2	21833005,2	37,8	32,0	45,5	2632	8,4	637	71,7	1,9	4,3	0,4	19,4	116,4	2,6	6,0
21/03/98	923	-23	1 554	828,1	18907937,1	37,9	32,9	45,0	2603	8,6	625	78,5	1,9	4,6	0,5	20,3	91,6	2,7	5,7
22/03/98	945	31	1 554	956,2	21859896,7	39,2	32,3	45,0	2650	8,4	707	81,6	1,7	3,9	0,3	23,8	93,7	2,8	5,7
23/03/98	914	5	1 554	828,1	18931225,8	38,2	33,9	45,5	2595	8,4	654	74,7	1,7	3,3	1,1	20,1	154,0	2,5	5,8
24/03/98	910	-30	1 554	828,1	18283395,7	37,1	33,0	44,0	2508	8,4	582	71,4	1,8	4,1	0,7	18,4	67,9	2,5	5,9
26/03/98	940	-4	1 554	915,5	20980020,2	38,8	35,3	47,0	2533	8,4	603	78,3	1,4	6,1	0,7	19,5	102,0	2,8	5,7
27/03/98	944	1	1 554	915,5	21621986,6	39,9	33,5	45,5	2550	8,5	669	84,0	2,0	4,9	0,6	21,1	104,0	2,8	5,5
28/03/98	942	18	1 554	956,2	23281031,3	41,9	32,0	44,0	2578	8,4	669	81,8	2,0	4,7	0,8	22,9	96,0	2,9	5,7
29/03/98	924	-10	1 554	956,2	22583428,5	41,4	32,3	44,0	2578	8,5	674	89,5	1,7	3,9	0,6	23,7	194,9	3,2	5,6
30/03/98	934	4	1 554	915,5	22342858,8	41,6	33,7	46,5	2605	8,4	734	80,6	1,6	5,3	0,5	25,7	99,1	3,0	5,6

31/03/98	930	11	1 554	915,5	21647924,1	40,5	33,8	46,0	2641	8,5	686	75,6	1,6	4,3	0,7	20,8	117,6	2,8	5,6
01/04/98	919	12	1 554	915,5	22342858,76	42,28	34,9	45	2478	8,5	714	87	1,27	4,38	0,19	20,6	107,76	2,95	5,6
02/04/98	907	-7	1 554	915,5	21673618,55	41,55	33,9	46	2578	8,6	657	78,1	1,61	3,24	0,55	19,93	87,61	2,75	5,6
03/04/98	915	3	1 554	915,5	20980020,24	39,91	34,4	46	2551	8,7	712	86,1	1,43	3,59	0,46	22,27	136,55	2,95	5,3
04/04/98	912	33	1 554	915,5	22368973,69	42,68	34,8	46	2578	8,6	548	74	1,41	4,99	0,54	20,53	80,4	2,88	5,5
05/04/98	879	-9	1 554	915,5	21673618,55	42,9	32,2	45	2650	8,7	474	71,2	1,38	5,95	0,62	21,6	66,42	2,63	5,4
06/04/98	888	13	1 554	915,5	21673618,55	42,46	32,4	45,5	2593	8,5	524	73,1	1,59	4,89	0,65	18,27	66,04	2,6	5,8
07/04/98	875	50	1 554	915,5	21005043,7	41,74	33,4	45,5	2551	8,7	595	81,1	1,39	3,21	0,42	21,3	84	2,8	5,2
08/04/98	826	-35	1 554	872,9	20713300,73	44,9	32,7	45	2623	8,7	550	77,3	0,72	3,26	0,52	20,7	116,03	3,17	5,3
09/04/98	861	25	1 554	915,5	21699073,66	43,85	32,6	45	2604	8,7	501	74,3	0,9	3,04	0,49	18,7	64,37	2,61	5,3
10/04/98	836	18	1 554	915,5	21749280,38	45,26	33,7	45,5	2524	8,7	701	94,4	1,01	2,15	0,61	22,5	135,32	3,59	5,1
11/04/98	818	-38	1 554	915,5	21054393,05	44,78	33	44,5	2542	8,7	623	87,3	1,2	4,15	0,3	19,9	102	3,27	5,3
12/04/98	856	13	1 617	956,2	23417431,5	46,36	32,7	45	2587	8,5	608	88,8	1,42	5,05	0,42	22,4	85,28	3,09	5,4
13/04/98	843	19	1 554	956,2	22690284,1	45,6	31,8	44,5	2541	8,4	572	81,9	1,24	3,69	0,54	21,2	90,2	2,83	5,6
14/04/98	824	48	1 554	995,2	22160997,53	44,5	31,8	45	2596	8,4	609	74,1	1,47	4,25	0,4	19,3	82,3	2,58	5,7
15/04/98	776	-45	1 554	956,2	21316323,52	46,55	31,1	44	2596	8,5	631	73,9	1,98	4,27	0,39	21,7	102	2,6	5,4
16/04/98	821	50	1 554	956,2	22690284,1	46,81	31,4	43	2560	8,4	667	68,8	2,52	3,92	0,29	21,7	126	2,31	5,7
17/04/98	772	39	1 554	730,3	18421307,21	47,55	32,4	44	2565	8,4	623	72,7	1,75	5,87	0,39	20,7	77,36	2,66	5,7
18/04/98	732	9	1 554	730,3	16776003,59	45,64	31,6	42,5	2514	8,6	611	72,6	1,97	4,28	0,64	21,7	125,86	2,61	5,4
19/04/98	723	-5	1 487	872,9	18140700,89	44,89	31,5	42	2487	8,7	609	80,2	1,36	4,77	0,5	21	92,13	2,82	5,4
20/04/98	728	6	1 617	872,9	18140700,89	44,58	31,4	42,5	2515	8,6	617	77,2	1,44	8,12	0,61	20,8	83,9	2,77	5,5
21/04/98	722	11	1 617	872,9	17505175,54	43,4	31,7	43,5	2515	8,5	624	73,2	1,76	4,89	0,56	19,2	88,43	2,76	5,6
22/04/98	711	12	1 617	828,1	16586903,6	43,09	30,6	43	2469	8,6	633	68,9	1,74	2,53	0,62	19,8	108,2	2,49	5,6
23/04/98	699	2	1 617	828,1	16586903,6	43,82	30,5	42	2433	8,6	616	71,2	1,81	4,57	0,53	18,3	110,6	2,8	5,7
24/04/98	698	-12	1 737	828,1	16646236,66	44,09	32,8	45	2479	8,7	594	77,7	1,55	4,27	0,39	19,4	93,78	2,9	5,5
25/04/98	710	9	1 737	872,9	17505175,54	44,16	30,6	43	2506	8,4	413	73	1,75	3,4	0,4	17	97,93	2,64	5,9
26/04/98	700	3	1 617	872,9	17546674,11	44,85	32,6	44	2460	8,4	394	71,6	1,59	3,68	0,55	17,9	64,16	2,45	5,9
27/04/98	697	-20	1 737	872,9	17526022,05	45	31,2	43	2506	8,4	596	70,9	1,31	5,5	0,64	16,8	76,91	2,67	5,9
28/04/98	717	-1	1 678	872,9	18162198,16	45,35	31,3	43	2505	8,4	570	68,1	1,36	2,91	0,65	16,4	62,11	2,52	6
29/04/98	718	54	1 678	915,5	19048674,13	46,15	31	42	2451	8,3	548	63,4	1,31	2,31	0,51	15,9	75,68	2,37	6
30/04/98	664	-15	1 737	872,9	16910498	45,57	31,5	43	2469	8,4	611	80,3	1,21	4,09	0,59	17,6	85,14	2,88	5,8
01/05/98	680	-20	1 678	872,9	16236099,6	42,8	32,3	43,0	2370	8,4	688	85,9	1,1	4,2	0,5	20,6	89,2	3,0	5,6
02/05/98	700	17	1 678	872,9	17526022,0	44,8	30,8	43,5	2460	8,4	595	82,2	1,0	4,8	0,6	18,9	54,5	2,8	5,8
07/05/98	1000	-41	1 737	956,2	19623824,7	33,3	31,3	43,0	2449	8,5	597	74,3	1,2	4,0	1,1	19,5	75,9	2,6	5,7
08/05/98	1041	-7	1 737	995,2	21142757,0	33,6	31,4	43,0	2123	8,6	575	72,4	0,8	4,3	0,5	18,8	74,5	2,5	5,8
10/05/98	1048	-4	1 678	995,2	21170556,2	33,4	31,8	44,5	2623	8,3	564	71,8	1,4	4,8	0,7	17,3	106,6	2,7	6,1

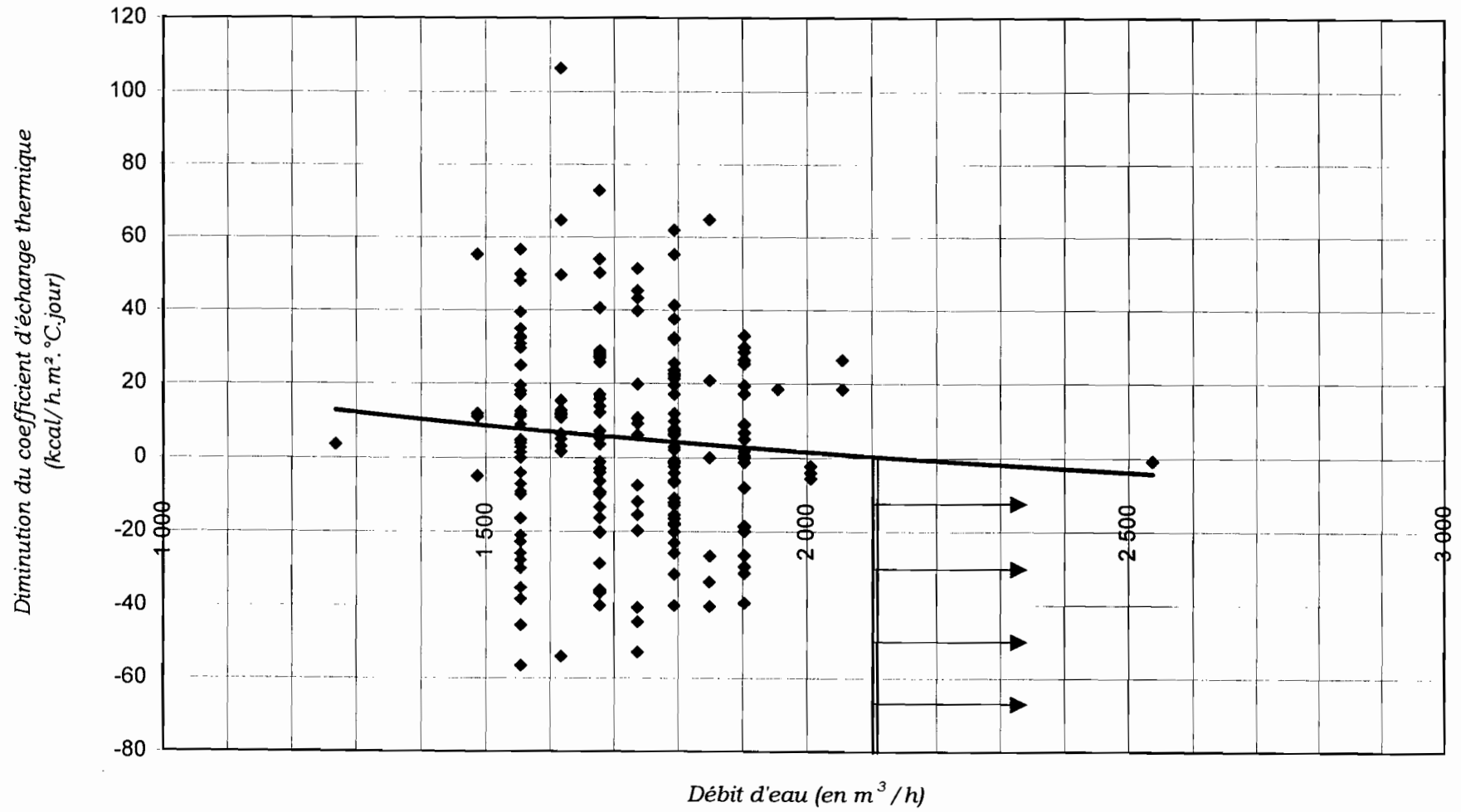
20/06/98	786	-4	1 794	915,5	18933778,23	41,9	29,9	41	2515	8,6	751	83,8	1,14	4,3	0,43	23,7	102,28	3,1	5,6
21/06/98	790	7	1 794	956,2	19775686,39	42,41	30,4	40	2479	8,6	683	79,3	1,36	2,15	0,8	19,62	109,82	2,71	5,9
22/06/98	783	-1	1 794	956,2	19082417,15	41,3	30,5	41	2479	8,3	665	80	1,3	5,1	1,19	18,7	108,6	2,87	6,1
23/06/98	784	-16	1 794	956,2	19106139,03	41,29	30,6	42,5	2515	8,5	709	84	1,16	5,39	0,66	22,1	111,8	3,07	5,6
24/06/98	800	23	1 794	956,2	19106139,03	40,49	31,8	43	2505	8,4	651	70,5	1,19	4,73	0,69	15,3	75,27	2,48	6,1
25/06/98	777	-1	1 794	956,2	19129634,32	41,71	31,4	43	2469	8,4	705	73,8	1,67	4,57	1,18	16,8	80,62	2,62	6
26/06/98	779	-20	1 794	956,2	19129634,32	41,64	31,6	43	2469	8,5	724	82,3	1,71	4,44	0,85	21,4	127,92	2,9	5,8
27/06/98	799	2	1 794	956,2	19800146,3	42,01	30,6	42	2515	8,4	681	77,2	1,61	3,39	0,49	21,8	98,28	2,83	6,1
28/06/98	797	41	1 794	956,2	19800146,3	42,12	30,3	42	2578	8,6	712	83,9	1,32	3,41	0,58	20,5	81,9	2,95	5,7
01/07/98	755	-2	1 794	995,2	17678991,1	38,72	31,5	41	2415	8,5	762	91,7	1,06	4,67	0,83	18,8	82,26	3,14	5,6
03/07/98	758	6	1 737	956,2	16919097,67	37,84	29	39	2118	8,5	689	79,7	1,2	4,8	0,7	17,8	73,21	2,78	5,7
06/07/98	752	51	1 737	915,5	16198802,75	37,49	29	39,5	2217	8,4	652	72,3	1,58	4,02	1,01	15,8	52,62	2,47	6,1
08/07/98	700	-27	1 849	915,5	16923171,42	42,03	28,3	38,5	2325	8,4	694	81,7	0,93	4,77	1,1	17,2	52,67	2,99	5,7
09/07/98	727	-40	1 849	956,2	17720345,11	41,31	30,4	41,5	2343	8,4	747	91,7	1,01	4,42	0,88	20	86	3,23	5,5
10/07/98	767	65	1 849	956,2	18389892,47	40,61	30,4	41,5	2397	8,6	756	90,1	0,99	4,96	1,13	19	92,18	3,3	5,5
11/07/98	703	-39	1 903	872,9	16829347,99	42,87	30,1	41,5	2433	8,5	636	79,6	0,88	4,66	0,85	17,7	65,52	2,83	6
12/07/98	742	-8	1 903	956,2	19106139,03	43,63	29	40	2488	8,6	622	80	1,07	4,6	0,73	16,4	50,82	2,9	6,1
13/07/98	750	9	1 903	915,5	18980392,28	44,01	30	41	2470	8,6	672	84,1	1,14	4,85	0,73	17,3	80,21	3,05	5,6
15/07/98	741	21	1 849	915,5	18980392,28	44,55	29,5	40,5	2433	8,6	762	92,4	0,95	4,74	0,67	21,6	104,5	3,43	5,3
16/07/98	720	9	1 903	915,5	18337511,89	44,28	31,1	41	2451	8,6	723	83	0,93	4,34	0,57	21,5	104,1	3,03	5,4
17/07/98	712	-29	1 903	956,2	18480494,9	44,01	30,9	42,5	2487	8,5	606	72,4	1,08	5,1	0,61	17,7	59,64	2,6	5,8
18/07/98	741	1	1 903	956,2	19175959,03	43,86	31,4	43	2542	8,5	581	72,3	0,99	4,48	1,11	15,2	65,19	2,52	6,3
19/07/98	740	5	1 903	956,2	19175959,03	43,9	31,3	43	2479	8,5	638	76,1	1,31	3,57	0,82	16,7	55,86	2,73	6,2
20/07/98	735	26	1 903	956,2	19175959,03	44,2	30,5	43	2415	8,7	928	99,6	0,9	3,85	1,05	23,2	99,1	3,22	5
21/07/98	709	-19	1 903	956,2	18458167,64	44,13	30,5	41	2496	9	1079	114	0,63	2,34	0,64	32,6	114,3	3,38	4
22/07/98	728	0	1 849	956,2	19175959,03	44,66	31,1	42	2560	9	914	85,6	0,45	3,11	0,64	33,4	105,3	2,74	3,8
23/07/98	728	-18	1 794	956,2	19175959,03	44,66	31,1	42	2524	8,8	786	80,8	0,67	3,67	1,08	25,8	91,72	2,58	4,5
24/07/98	746	-1	1 903	956,2	19152906,51	43,52	31,3	42	2487	8,6	727	82,5	0,83	3,83	0,86	23,9	101,6	2,93	5,1
26/07/98	747	7	1 903	956,2	19872142,18	45,08	31	42	2451	8,6	599	73	1	5,34	1	16,2	65,94	2,6	6
27/07/98	740	19	1 903	956,2	19175959,03	43,9	31,3	43	2497	8,5	621	81,8	0,9	4,91	0,87	18,8	168,23	2,91	6,1
28/07/98	721	18	1 955	956,2	18480494,9	43,44	31,5	43	2479	8,4	616	76,5	1,17	4,16	2,3	17,2	87,61	2,72	5,9
29/07/98	702	-26	1 903	956,2	18480494,9	44,59	30,3	42	2469	8,4	624	78,8	0,95	3,61	0,51	16,4	52,24	2,54	6
30/07/98	729	33	1 903	956,2	19175959,03	44,59	31,3	42	2424	8,4	730	83,1	1,2	4,23	0,32	18,6	103,2	2,81	5,8
31/07/98	696	4	1 268	915,5	17714902,38	44,28	32,1	43	2424	8,5	664	78,6	0,95	3,62	0,57	19,2	99,13	2,69	5,7
01/08/98	692	-2	2 006	915,5	17714902,38	44,51	31,5	43	2497	8,7	747	86,1	1,17	4,36	0,96	25,2	114,34	2,73	5,4
02/08/98	695	2	1 903	956,2	18502612,09	45,15	31,6	42	2467	8,7	700	84	0,89	4,73	0,87	21,3	91,02	2,76	5

03/08/98	693	-31	1 903	956,2	18502612,09	45,26	31,3	42	2451	8,5	668	86,9	0,92	4,83	1,14	15,6	53,08	2,79	5,8
04/08/98	724	-6	2 006	956,2	19175959,03	44,89	31,4	41,5	2479	8,6	741	93,5	1,15	3,72	1,37	20,2	78,56	2,99	5,5
05/08/98	730	-4	2 006	956,2	19175959,03	44,55	31,8	42	2506	8,6	806	100	0,9	5,13	0,97	27,4	121	3,28	4,8
06/08/98	734	26	2 055	956,2	19198795,24	44,36	32,9	43	2451	8,6	675	82,5	0,81	4,09	0,95	20	78,19	2,9	5,4
07/08/98	707	18	2 055	995,2	19280934,24	45,11	32,7	43	2361	8,5	732	90,7	0,81	4,08	0,97	19,6	107,4	3,2	5,6
08/08/98	689	-34	1 849	956,2	17807147,96	43,82	32,3	43	2478	8,5	673	86,8	0,89	5,64	1,02	20,7	97,48	2,94	5,5
09/08/98	722	17	1 903	956,2	19198795,24	45,04	31,1	43	2533	8,5	543	70,5	0,82	4,58	1,08	16,2	96,25	2,46	5,8
10/08/98	705	-20	1 903	956,2	19198795,24	46,14	30,9	41,5	2497	8,6	588	70,5	0,74	5,74	1,78	15,42	76,1	2,37	5,8

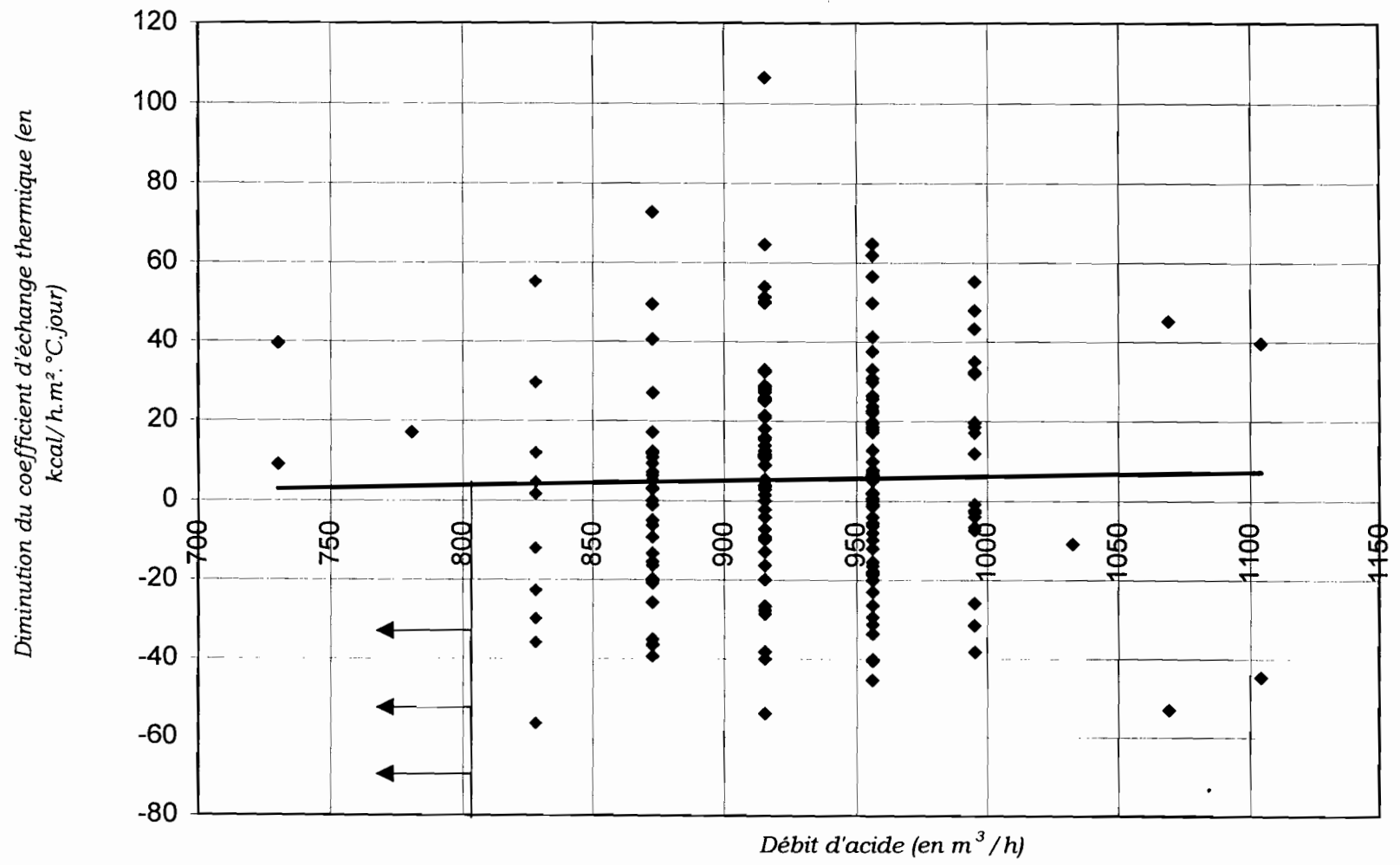
Annexe 2 :

Courbes caractéristiques de l'influence de chaque paramètre sur encrassement.

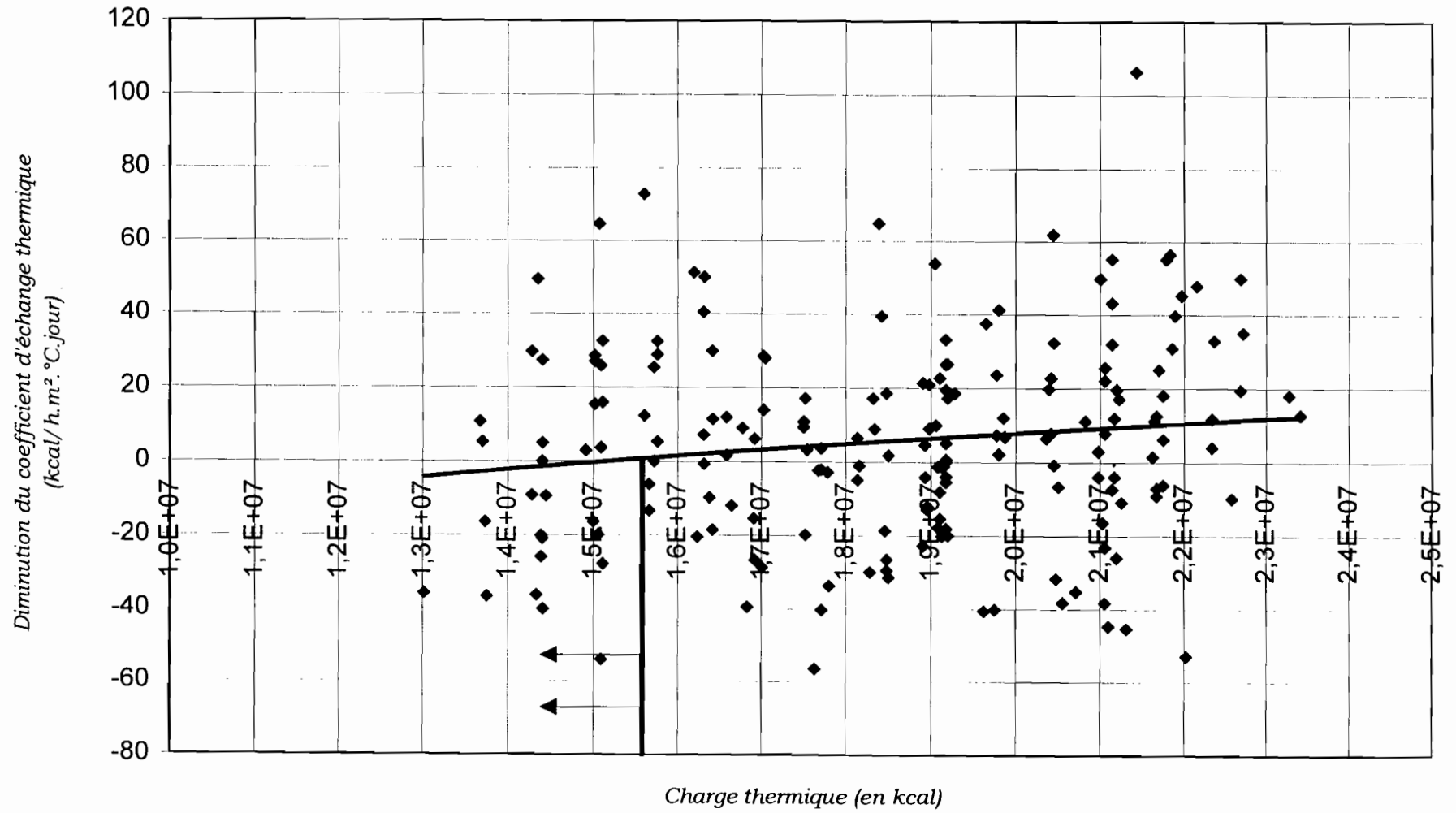
Influence du débit d'eau sur l'encrassement



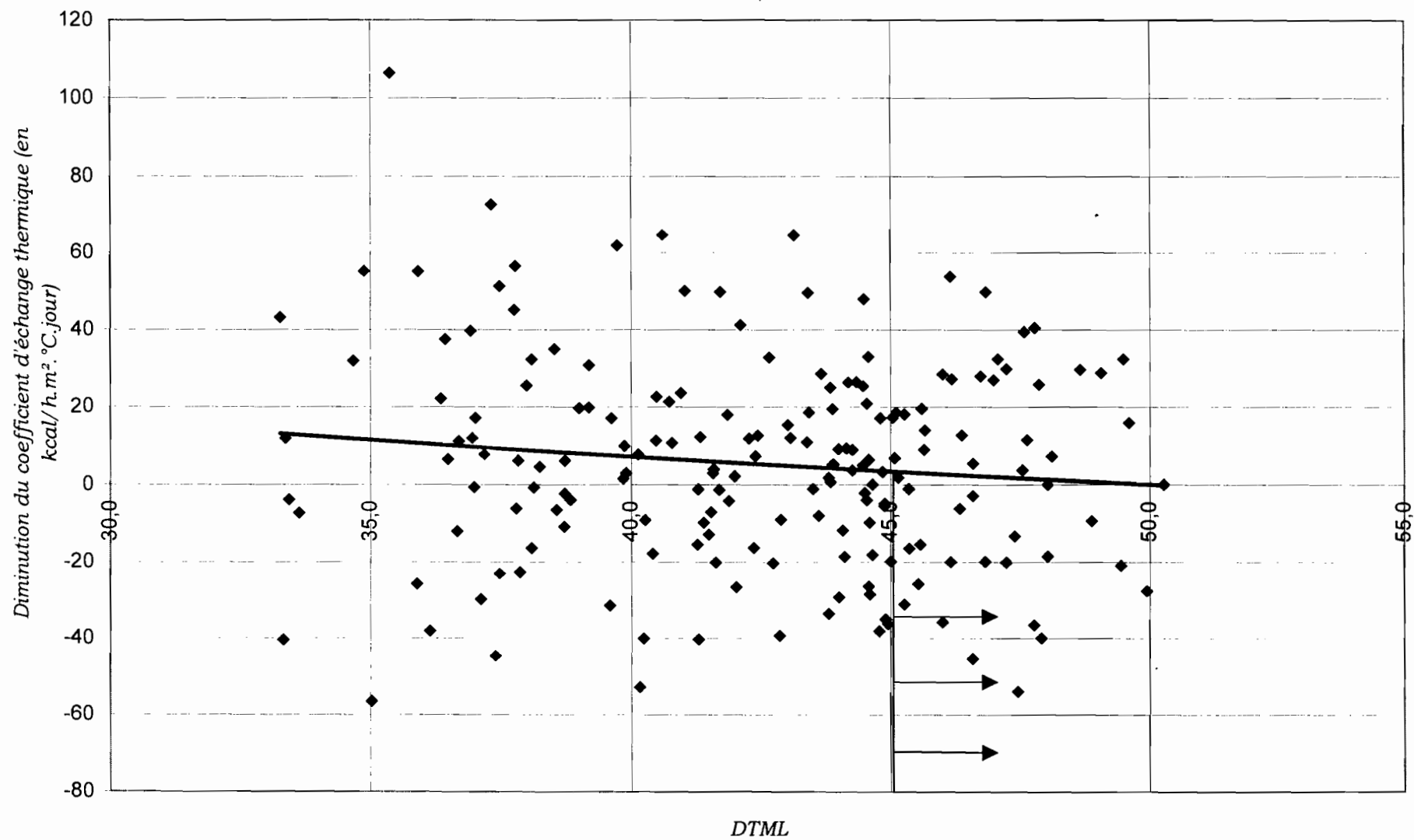
Influence du débit d'acide sur l'encrassement



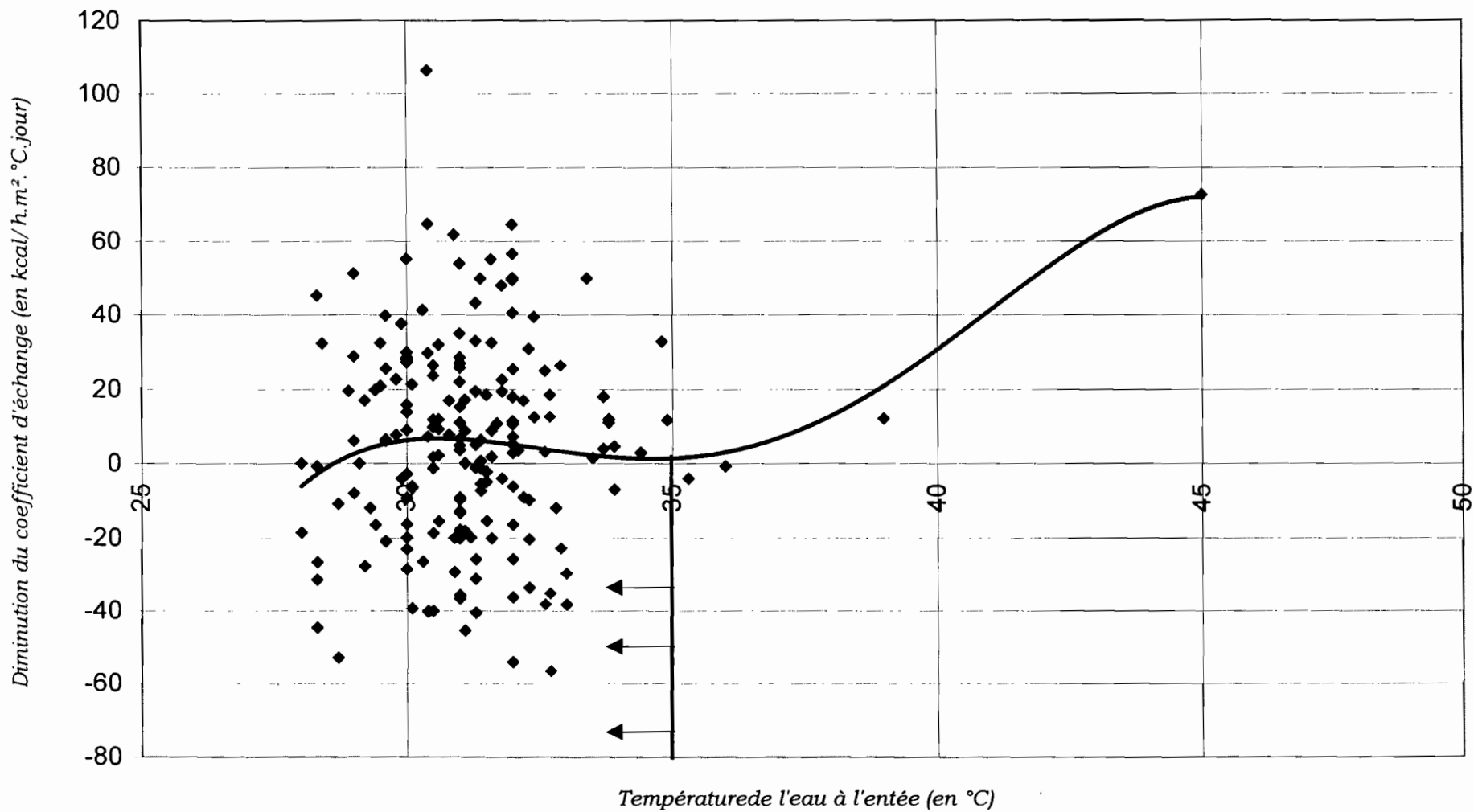
Influence de la charge thermique sur l'encrassement



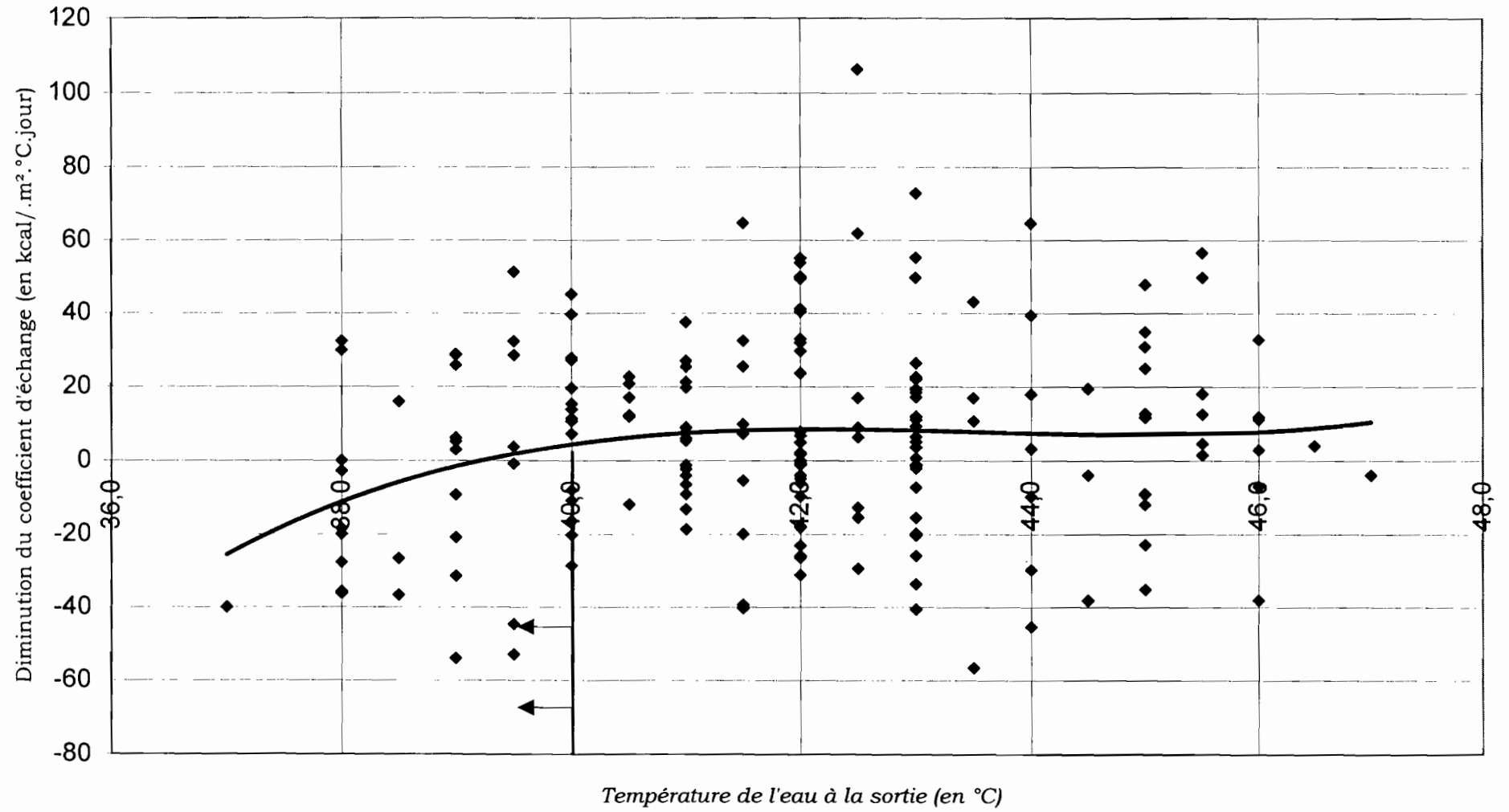
Influence de la DTML sur l'encrassement



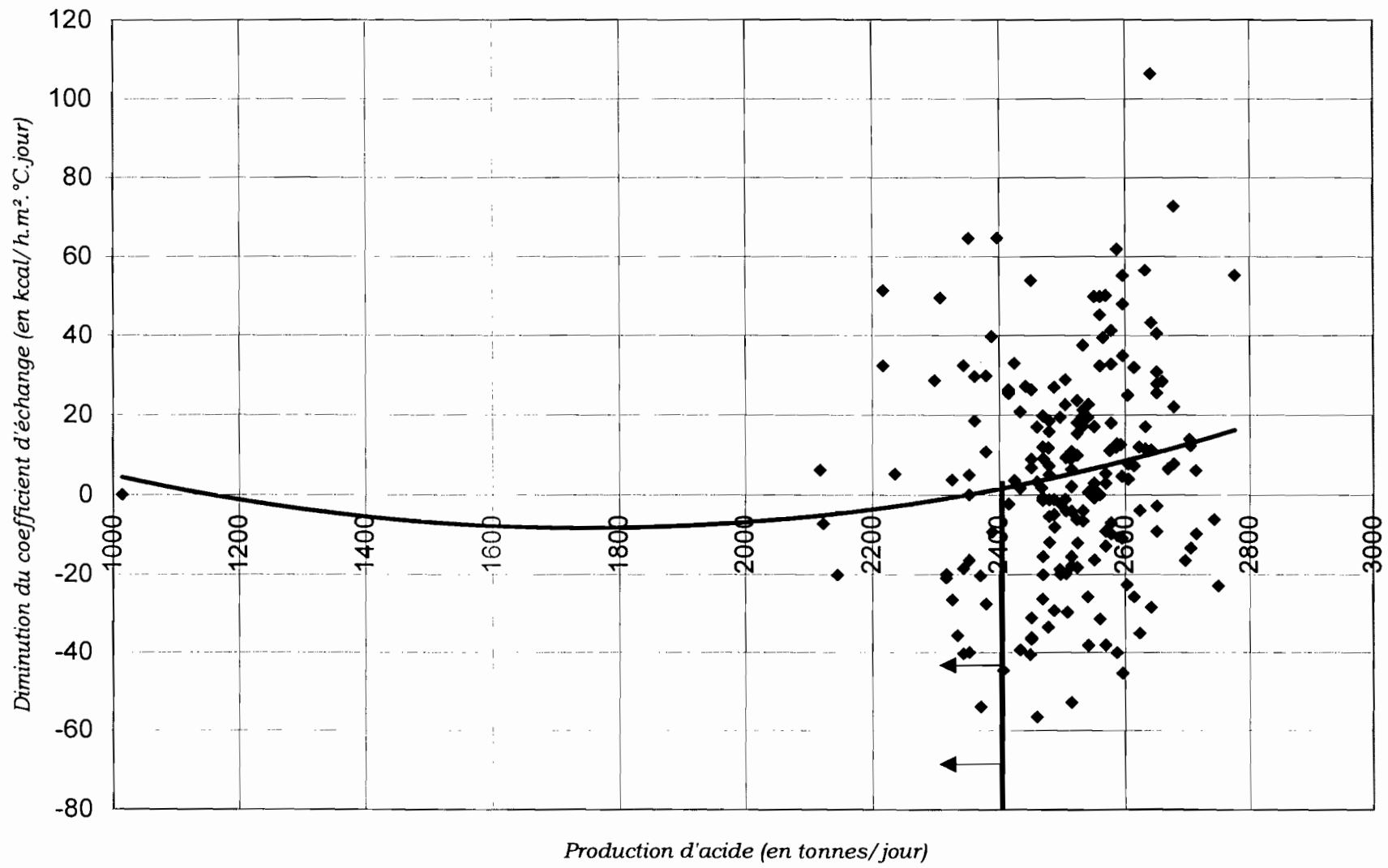
Influence de la température de l'eau à l'entrée



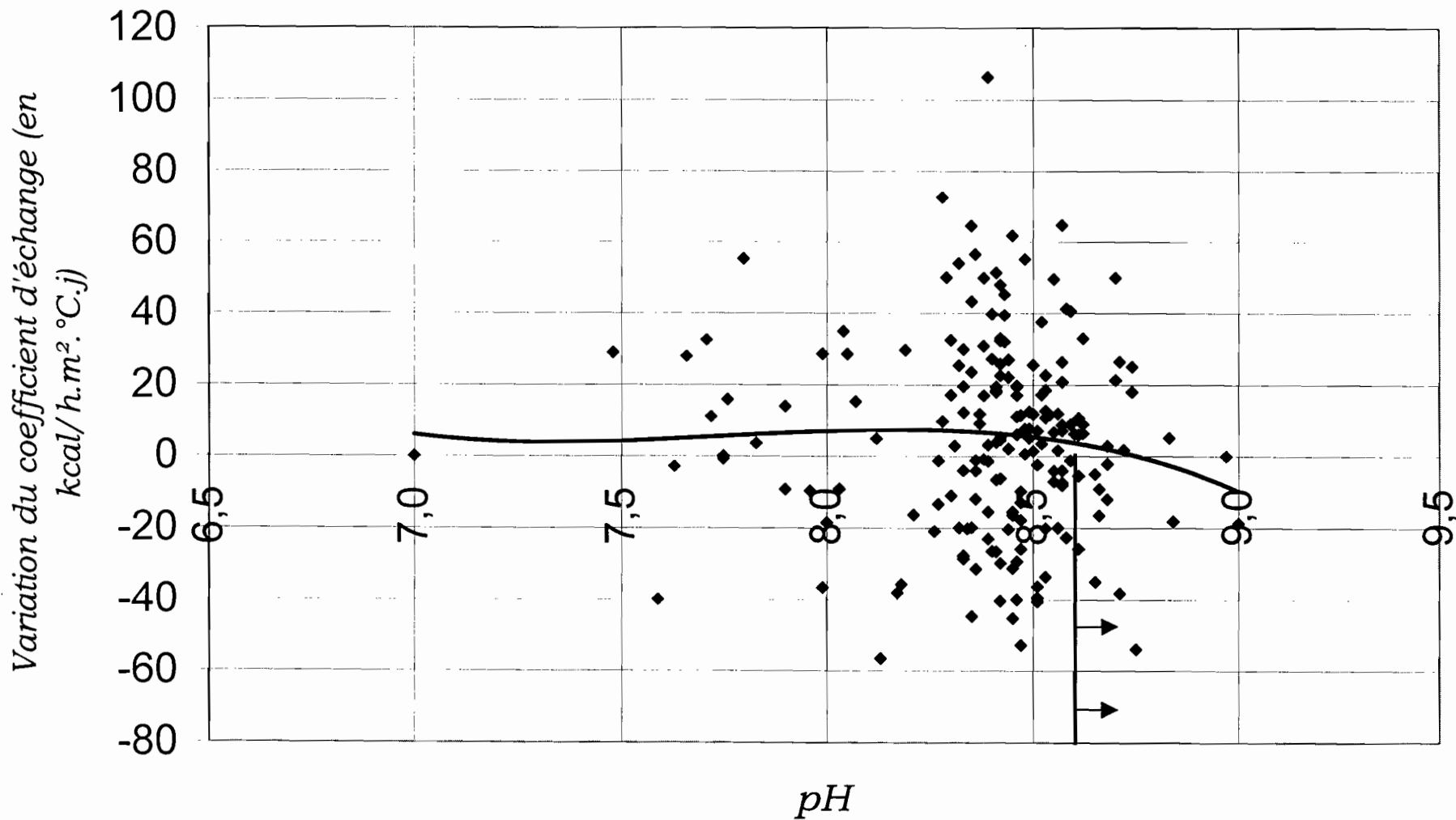
Influence de la température de l'eau à la sortie sur l'encrassement



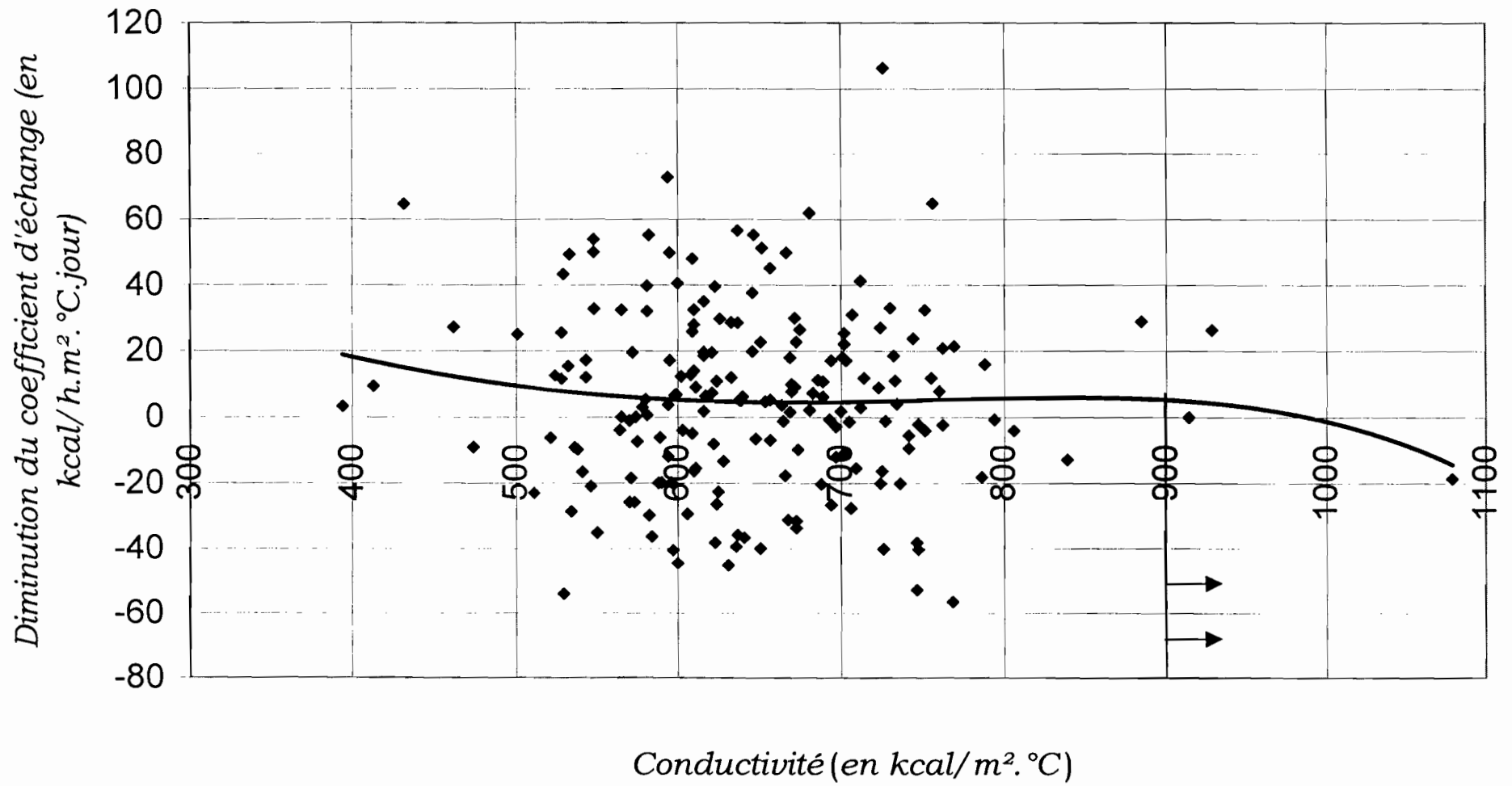
Influence de la production sur l'encrassement



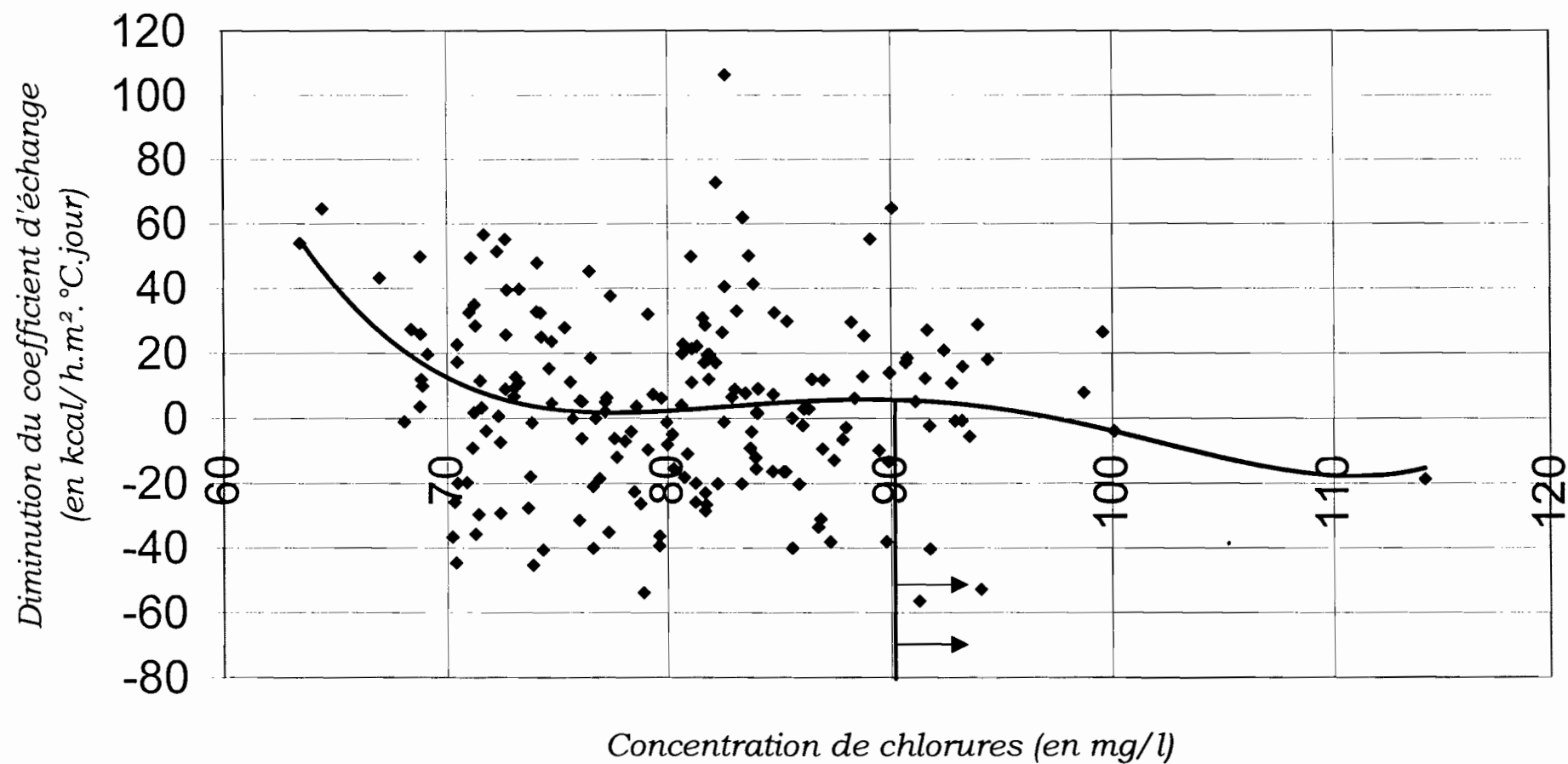
Influence du pH de l'eau sur l'encrassement



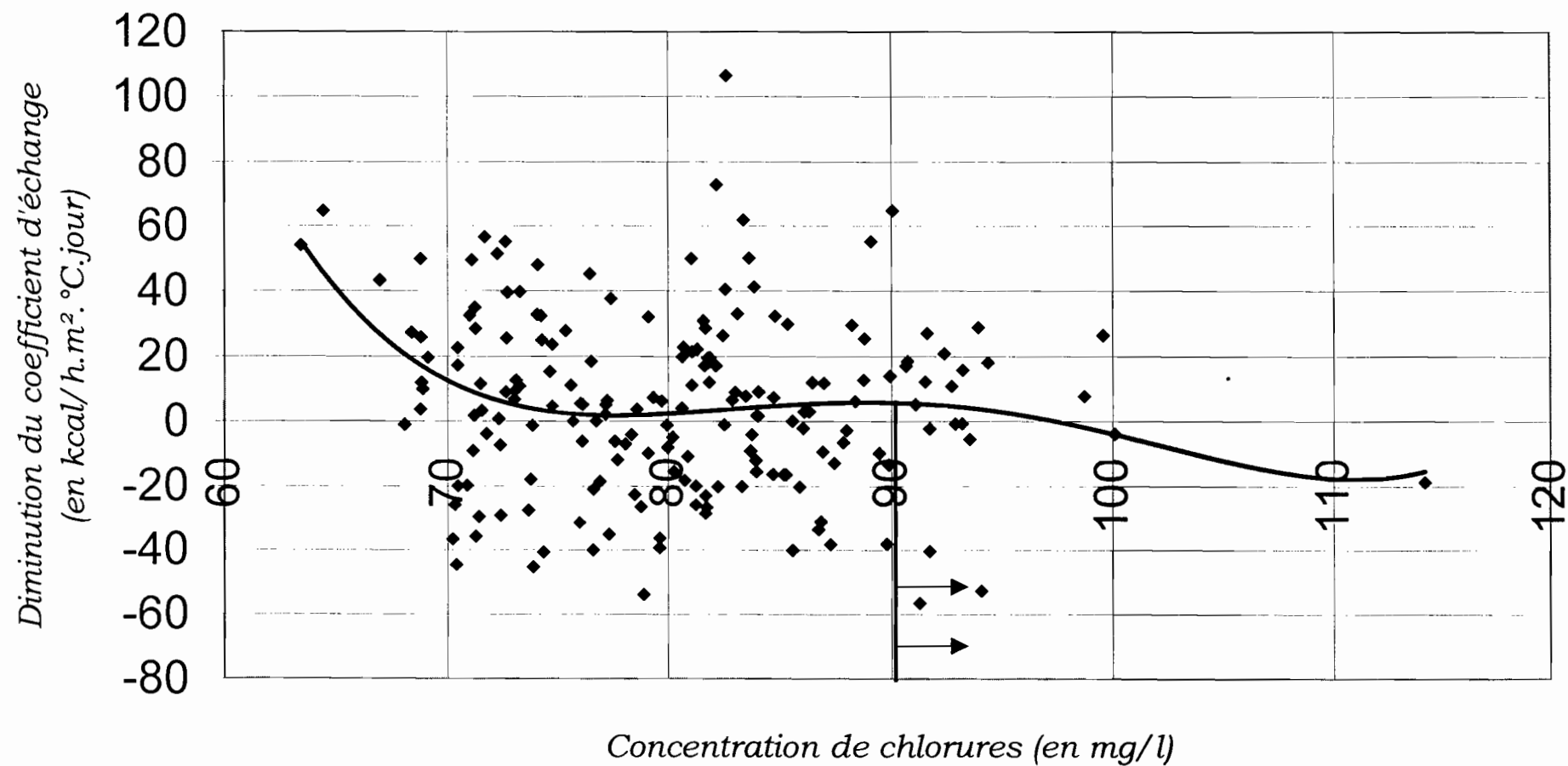
Influence de la conductivité thermique sur l'encrassement



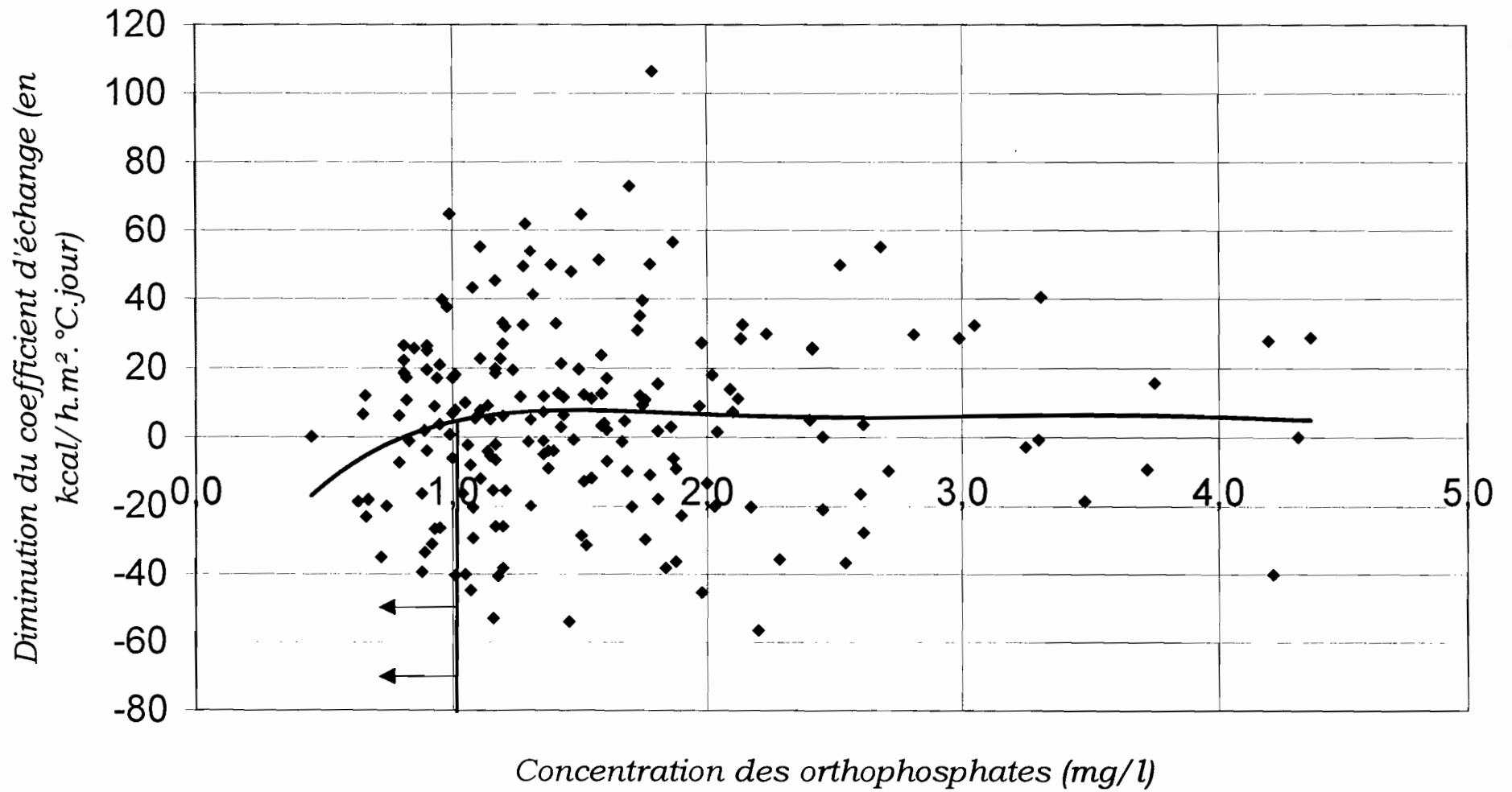
Influence de la concentration de chlorures sur l'encrassement



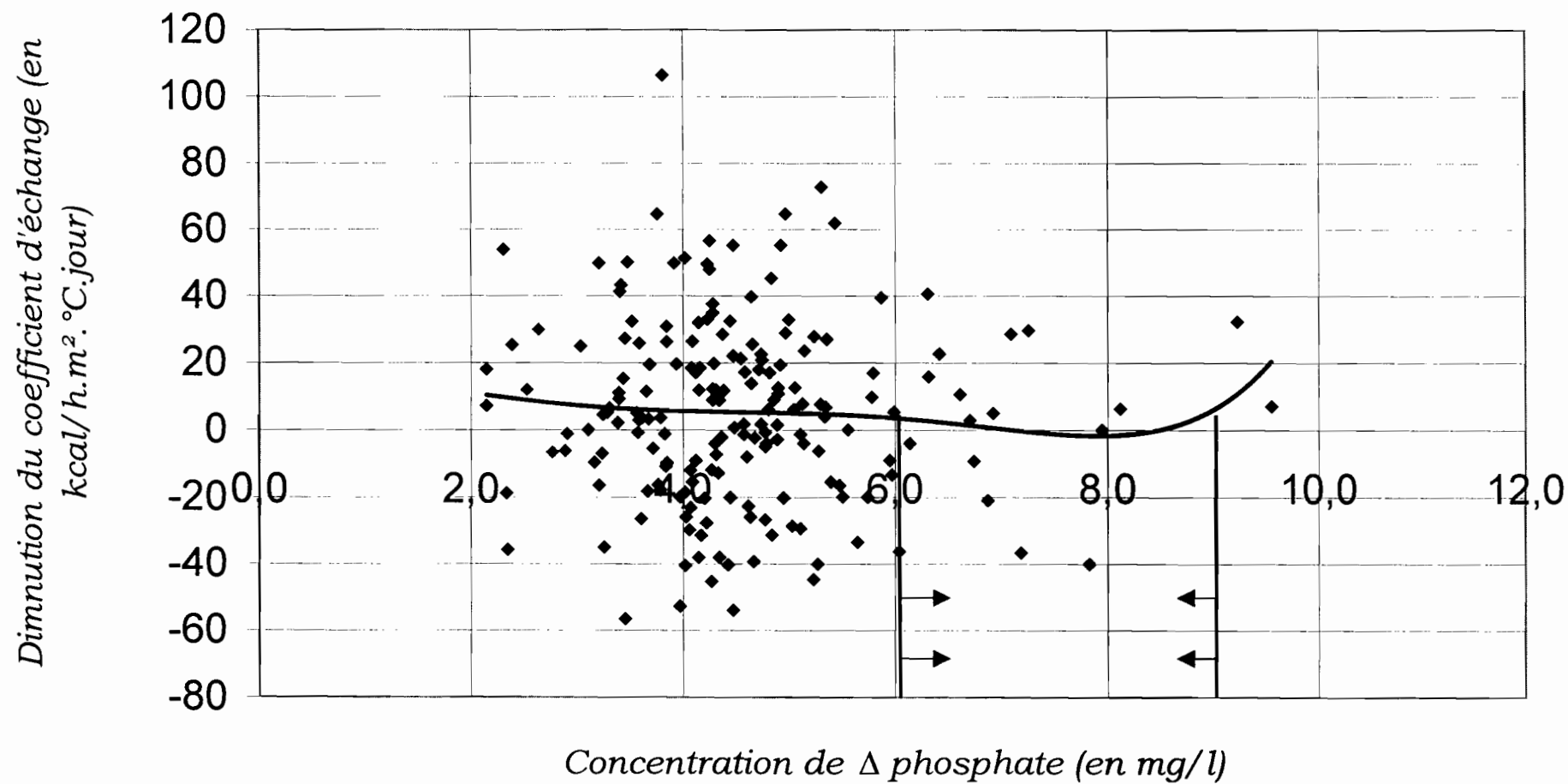
Influence de la concentration de chlorures sur l'encrassement



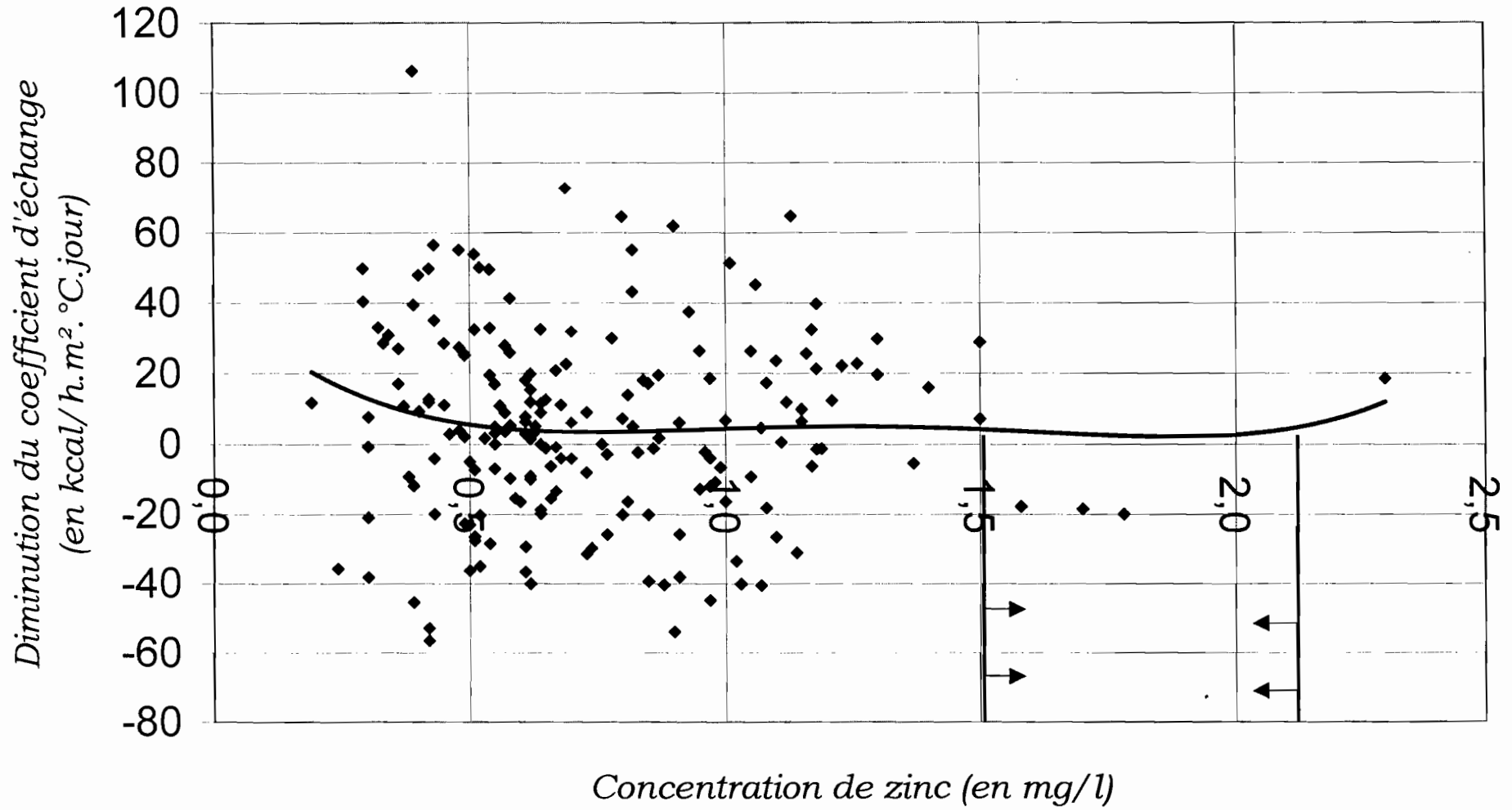
Influence de Orthophosphates sur l'encrassement



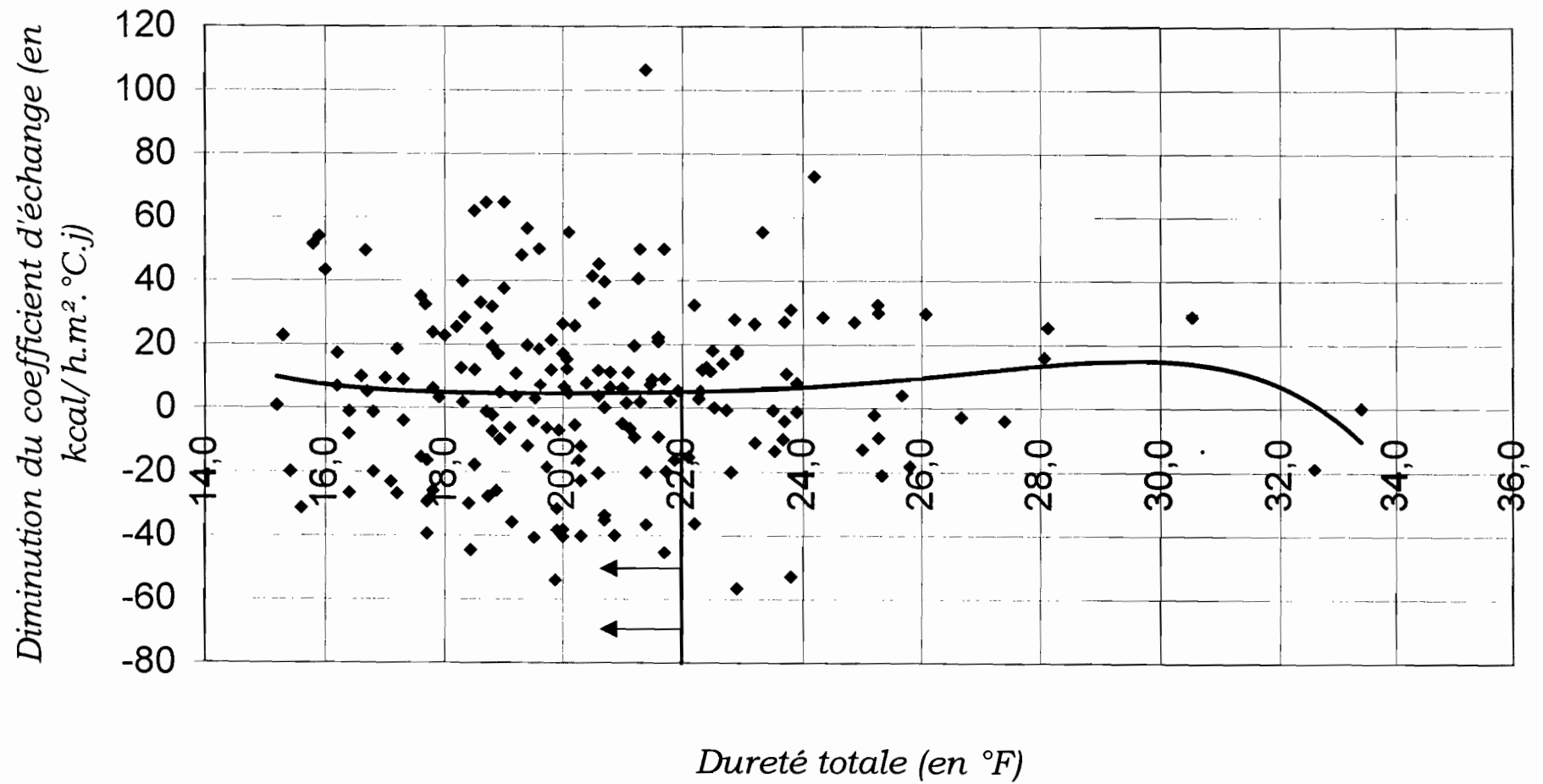
Influence du phosphate utilisé (Δp) sur l'encrassement



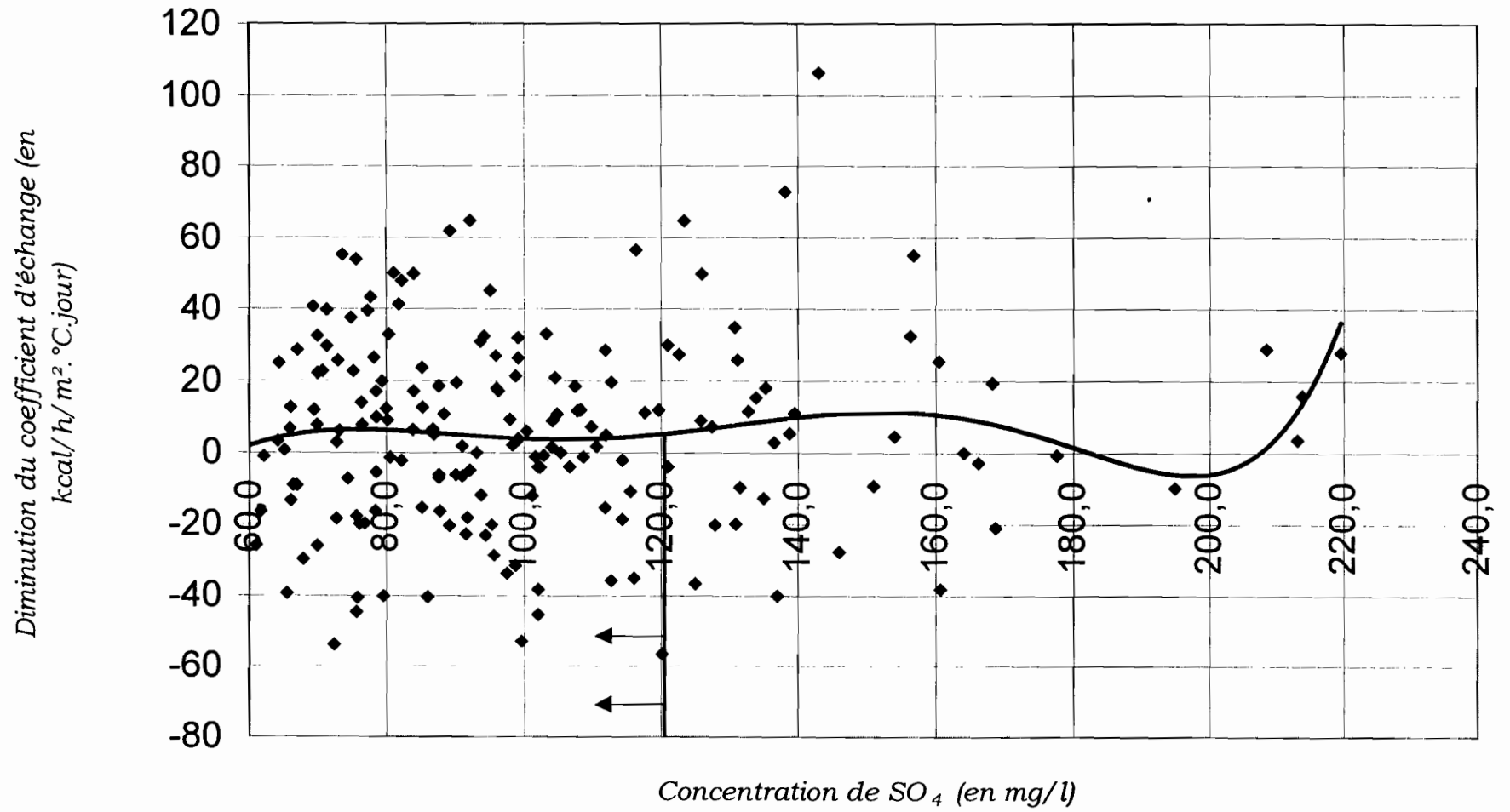
Influence du zinc sur l'encrassement



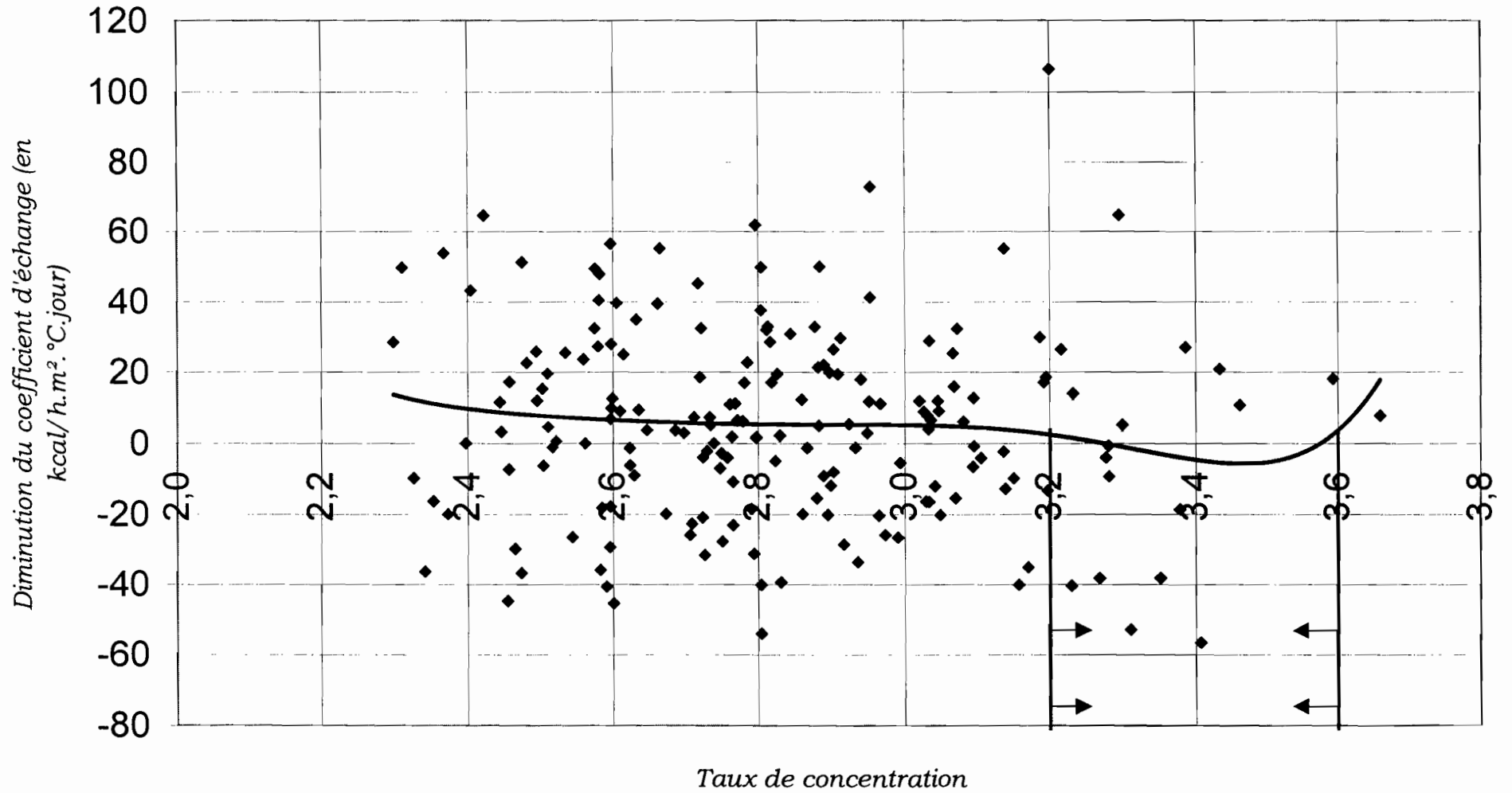
Influence de la dureté totale sur l'encrassement



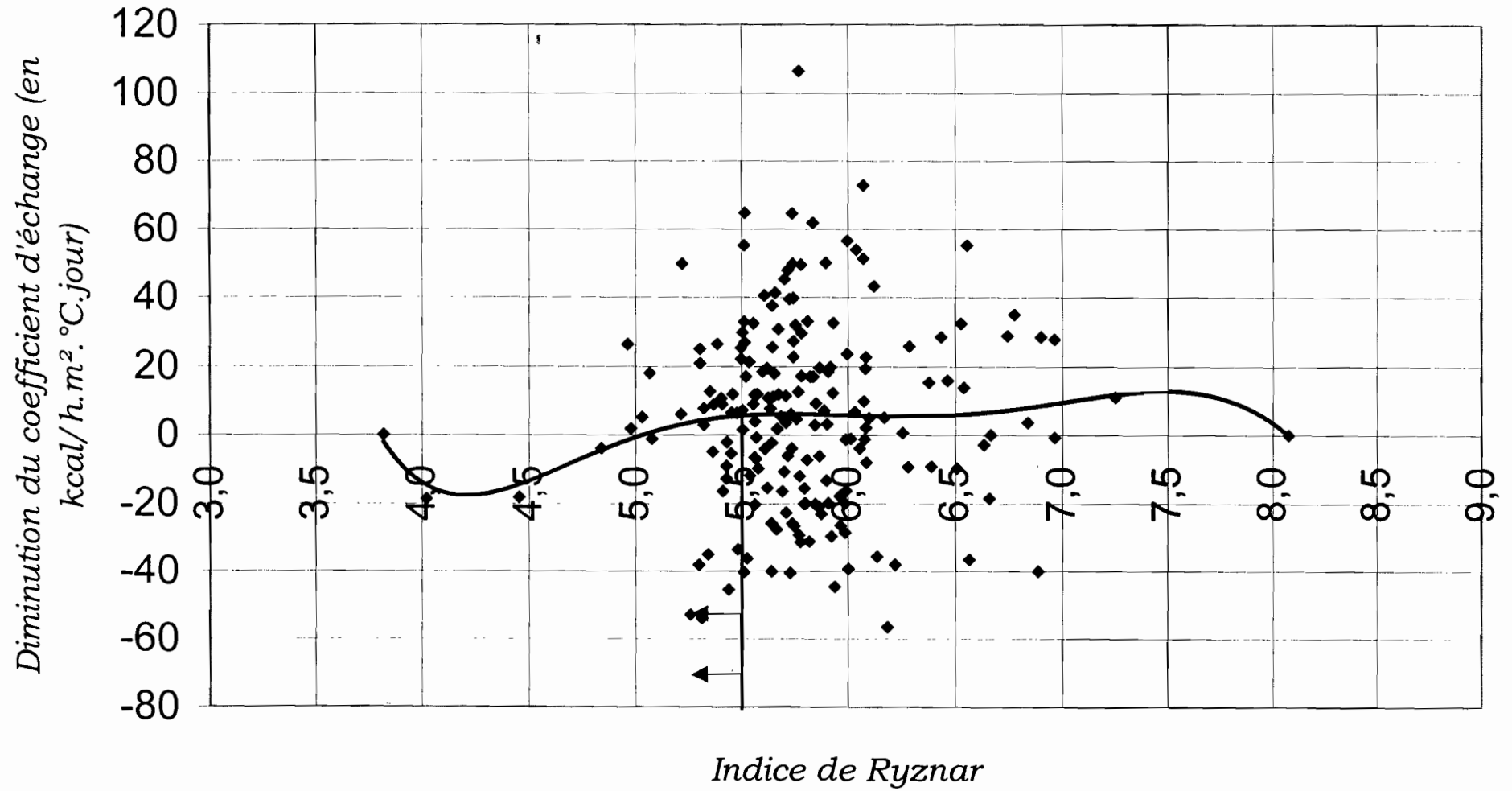
Influence de la concentration de SO_4 sur l'encrassement



Influence du taux de concentration sur l'encrassement



Influence de l'indice de Ryznar sur l'encrassement



Annexe 3 :

Résultats obtenus par la régression.

RAPPORT DÉTAILLÉ

<i>Statistiques de la régression</i>	
Coefficient de détermination multiple	0,267328035
Coefficient de détermination R ²	0,071464278
Coefficient de détermination R ²	-0,016444429
Erreur-type	27,5335114
Observations	186

ANALYSE DE VARIANCE

	<i>Degré de liberté</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>
Régression	16	9860,531006	616,2831879	0,812937426
Résidus	169	128117,9282	758,0942499	<i>F critique</i>
Total	185	137978,4592		0,669674255

	<i>Coefficients</i>	<i>Erreur-type</i>	<i>Statistique t</i>	<i>Probabilité</i>
Constante	-120,0758625	310,559405	-0,386643781	0,699506331
Variable Be	0,00549181	0,018041505	0,304398662	0,761198688
Variable Ba	0,039115085	0,048150125	0,812356875	0,417729707
Variable DTML	-0,66078714	0,661539881	-0,998862138	0,319289513
Variable Tee	1,210027749	1,520650067	0,795730573	0,427304901
Variable Tea	1,204614887	1,406021039	0,856754524	0,392793787
Variable Prod	0,010437735	0,014779991	0,70620711	0,481031781
Variable pH	0,267908779	25,41311215	0,010542148	0,991601173
Variable cond	-0,003240919	0,033658526	-0,096288206	0,923405764
Variable Cl	-0,780099212	0,602966144	-1,293769511	0,197510424
Variable OP	2,833778435	5,83484692	0,485664573	0,627834062
Variable Δ P	-0,397348939	1,862808287	-0,213306405	0,831345081
Variable Zn	-0,082752914	7,139908303	-0,011590193	0,990766242
Variable TH	1,327160761	1,3604132	0,975557103	0,330678327
Variable SO ₄	0,000854283	0,090471561	0,009442556	0,992477179
Variable Tx	4,087000426	14,41428407	0,283538219	0,777111334
Variable IR	2,489101498	14,22954755	0,174924852	0,861348074