
PROCÉDÉS PHYSIQUES DE DÉTARTRAGE

ASPECT MINÉRALOGIQUE

par Pierre ANTOINE et Jean SARROT-REYNAULD

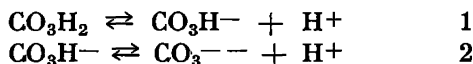
I. INTRODUCTION

1° *But de l'étude.* — Le présent travail se place dans le cadre d'une étude générale sur les phénomènes d'entartrage et les moyens de se débarrasser des dépôts calcaires dans les eaux dures. Nous nous bornerons ici à l'étude expérimentale des procédés physiques de détartrage, à l'exclusion des procédés chimiques et mécaniques. Le problème de la formation des dépôts ne sera qu'esquissé. Nous nous bornerons à l'aspect cristallographique de la question, à savoir, le rôle joué par la transformation de la calcite en aragonite dans les phénomènes de détartrage. Nous nous proposons de tirer quelques conclusions relatives à l'efficacité des divers procédés physiques préconisés, ainsi qu'à leurs modalités d'emploi en vue d'un rendement plus efficace.

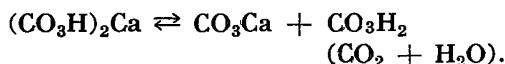
2° *Définition du tartre.* — Le tartre est un dépôt solide formé par précipitation des sels calcaires en solution dans l'eau. Le principal de ces sels est le carbonate de calcium, CO_3Ca . Suivant la nature cristalline de ce dépôt, certaines propriétés sont modifiées, notamment l'adhérence aux parois des conduits où circulent les eaux dures.

3° *Rappel sur la chimie des dépôts de carbonate de calcium.* — Les diverses expériences qui vont être décrites plus loin ont été effectuées sur l'eau de la ville de Grenoble. Certaines, et elles seront mentionnées alors, l'ont été sur les eaux de Saint-Martin-le-Vinoux.

La chimie du CO_3Ca est celle de l'acide carbonique, CO_3H_2 . Ce dernier peut donner les deux équilibres suivants :



Les eaux, en pays calcaire, contiennent en solution des sels de Ca et, à un degré moindre, de Mg, Na, K, etc... Le carbonate de calcium est très peu soluble. La forme soluble est le bicarbonate $(\text{CO}_3\text{H})_2\text{Ca}$. Ce sel correspond à l'équilibre 1 :



Certains facteurs extérieurs peuvent agir sur cet équilibre en le déplaçant dans le sens de la précipitation du CO_3Ca ; leur action obéit à des règles chimiques précises (règle des phases).

Ces facteurs sont essentiellement la température et la pression (température dans les chaudières et toute installation d'eau chaude. La pression intervient dans la nature : détente à la sortie des fissures des roches ou au griffon des sources).

4° *Caractères minéralogiques du carbonate de calcium.* — Le carbonate de calcium existe sous trois formes. Deux sont bien connues, aragonite et calcite, et ont été longuement décrites. La troisième, la vatérite, serait une forme de transition entre les deux précédentes.

Calcite : C'est un carbonate rhomboédrique, uniaxe négatif. Les éléments de symétrie sont :

- λ 3 : axe de symétrie ternaire;
- 3 L2 : axes de symétrie secondaires;
- C : centre de symétrie;
- 3 P : plans de symétrie.

La dureté est 3 (échelle de Mohr).

La calcite peut cristalliser en rhomboèdres p ou bien en rhomboèdres allongés $e^{1/2}$, e^2 . Une forme courante est la calcite dite en « dents de cochon » (Scalénoèdres b^x , b^y , b^z).

La calcite présente un clivage p facile et parfait qui donne de petites plaquettes losangiques (faces p du prisme primitif) très caractéristiques (phot. 1).

Aragonite : C'est un carbonate orthorhombique. Ses éléments de symétrie sont donc :

- L^2 , L'^2 , L''^2 3 axes de symétrie secondaires;
- C centre de symétrie;
- P, P', P'' 3 plans de symétrie.

L'Aragonite est donc de symétrie moins élevée que la calcite, qui possède un axe principal ternaire.

La dureté varie de 3,5 à 4.

Les formes principales sont des cristaux très allongés suivant g_1 , donnant un faciès aciculaire très caractéristique (voir phot. 2).

Les cristaux d'aragonite présentent des clivages (010) (110). Ils se mâclent facilement suivant le plan (110) en donnant des édifices pseudo-hexagonaux caractéristiques.

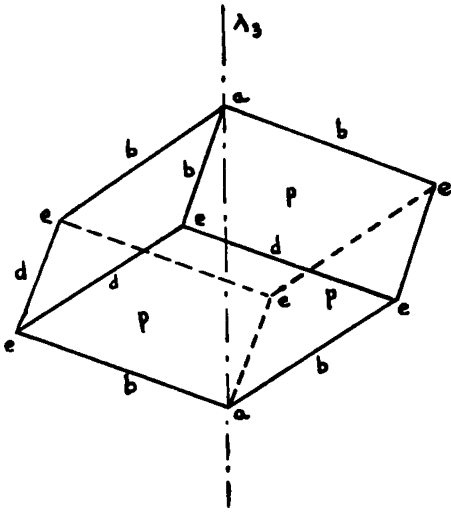
Vatérite : Sous ce nom on désigne parfois une variété hexagonale qui n'existe pas dans la nature. Elle semblerait pouvoir se transformer facilement en l'une ou l'autre des formes précédentes (ses données cristallographiques sont inconnues).

Domaine de stabilité de ces minéraux : L'aragonite cristallise à partir des solutions de CO_3Ca à des températures supérieures à 90°C . Elle se transforme à nouveau en calcite à 100° en peu de temps. La transformation est beaucoup plus rapide à température plus élevée. A 400° la transformation est immédiate.

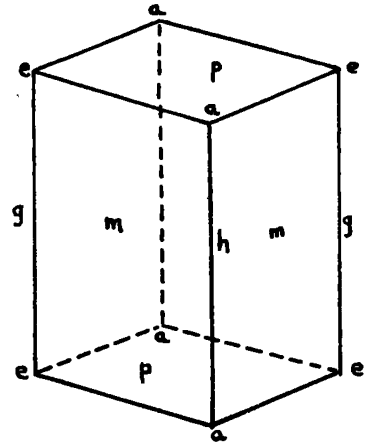
— Equidistances réticulaires : Les expériences décrites plus loin donnent des résidus pulvérulents. Il est commode, pour identifier avec sûreté la substance ou les mélanges des variétés rhomboédriques et orthorhombiques, de faire des radiogrammes par la méthode de DEBYE-SCHERRER.

Les raies caractéristiques sont les suivantes :

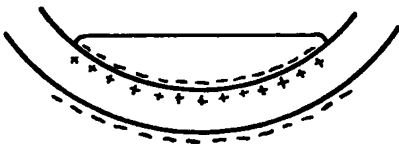
Calcite		Aragonite	
$d \text{ \AA}$	Intensité relative	$d \text{ \AA}$	Intensité relative
3,84	6	3,40	10
3,03	10	3,29	5
2,49	4	3,05	1
2,28	6	2,88	1
2,10	6	2,70	6
1,920	8	2,49	5
1,870	7	2,36	5
1,618	4	2,19	1
1,602	5	2,10	2
1,520	5	1,98	10
1,470	4	1,88	6
1,437	4	1,82	33
1,420	4	1,74	4
1,355	1	1,63	1
		1,56	1
		1,53	1
		1,50	1



**RHOMBOEDRE
DE CALCITE**



**PRISME
ORTHORHOMBIQUE**



**Bouée antitartre
charges électriques**



**amas circulaires
de calcite**

II. PROCÉDES PHYSIQUES DE DÉTARTRAGE

- Les divers procédés consistent à soumettre les eaux à traiter :
- à l'action de champs magnétiques (aimants permanents ou électro-aimants);
 - à l'action de charges électrostatiques (bouées de mercure anti-tartre);
 - à l'irradiation ionisante (rayonnements ultraviolets et radio-actifs);
 - à un effet secondaire de la protection anodique.

A) Procédé magnétique (Procédé Epuro, brevet VERMEIREN).

Principe de l'appareil : L'eau effectue un trajet à travers des chicanes placées dans un champ magnétique (anneaux de ferrite).

Expériences réalisées : Il faut ici distinguer deux groupes. Les premiers essais sont effectués sur de l'eau de Grenoble, les seconds sur de l'eau issue d'une source aux environs de Saint-Martin-le-Vinoux. Signalons que cette dernière eau est plus chargée en sels calcaires que la première.

a) Essais sur l'eau de Grenoble.

1° *Essai sur de l'eau non traitée.* — En évaporant sur une coupelle de l'eau brute, le résidu sec observé au microscope se montre formé d'un amas de longues aiguilles. Un radiogramme par la méthode DEBYE-SCHERRER prouve que nous avons affaire à de l'aragonite.

2° L'appareil est branché sur un robinet d'eau froide réglé à un faible débit. Nous avons porté à ébullition un peu de cette eau sur une coupelle. Après complète évaporation, une observation au microscope optique permet de distinguer dans la poudre ainsi recueillie de fines aiguilles d'aragonite et de petits rhomboédres de calcite, dans une proportion que nous pouvons évaluer à 75 % aragonite et 25 % calcite.

3° Nous avons fait circuler une certaine quantité d'eau plusieurs fois dans l'appareil. Après évaporation, nous distinguons, au microscope optique, presque uniquement des rhomboédres de calcite. La proportion est environ 90 % de calcite et 10 % d'aragonite.

b) Essais sur l'eau de St-Martin-le-Vinoux.

1° *Essai sur de l'eau non traitée.* — Après évaporation sur une coupelle, nous avons un résidu sec d'aragonite.

2° *Eau prélevée dans le circuit normal d'utilisation à la sortie de l'appareil détartreur.* — Nous faisons évaporer un litre de cette eau. Le résidu sec observé au microscope nous montre uniquement de l'aragonite. Ce résultat assez surprenant est confirmé par une étude aux rayons-X. Nous relevons en effet les raies caractéristiques de l'aragonite.

3° *Essai sur de l'eau ayant circulé plusieurs fois de suite dans l'appareil.* — Nous avons fait passer 6 fois de suite la même eau dans l'appareil. Après évaporation nous n'observons plus que de petits rhomboédres de calcite. Par conséquent, l'action a été plus efficace.

B) Procédé des bouées antitartres (S.C.E.F.).

Appareil.

Les appareils sont des ampoules en verre Pyrex de 100 cm³ scellées, contenant de 35 à 70 grammes de mercure dans une atmosphère de gaz rares (sous vide poussé); lorsqu'on agite l'ampoule, le frottement du mercure sur les parois du verre provoque des phénomènes d'électrisation. Si l'on prend la précaution de faire l'obscurité, on observe, en agitant l'ampoule, des lueurs sur les parois de celle-ci, dues à des décharges dans le gaz de l'ampoule.

Essais.

Sur l'eau de la ville de Grenoble.

L'action de la bouée a été décomposée en plusieurs temps. Ceci permet d'effectuer des prises d'essai sur lesquelles il est commode de détailler, après chaque action de la bouée, les diverses transformations cristallographiques dans la nature des dépôts.

1° *échantillon.* — L'eau brute est traitée par agitation pendant 30 secondes à 1 minute environ de la bouée, après mise à la terre du récipient métallique dans lequel se fait l'opération.

Un peu de cette eau est prélevée, portée à l'ébullition et observée au microscope (phot. n° 3).

Nous remarquons la présence d'aiguilles d'aragonite, de rhomboédres de calcite et d'hexagones provenant des macles de l'aragonite.

2° *échantillon*. — Le deuxième échantillon est prélevé après un nouveau traitement par la bouée de mercure (durée : 30 secondes à 1 minute). Un peu de l'eau est alors évaporée sur un verre de montre, et l'on observe deux zones différentes sur cet échantillon.

Dans la zone périphérique (là où la concentration est moindre) nous voyons uniquement des rhomboèdres *p* de calcite (phot. n° 5). Il reste, de place en place, des ombres floues correspondant aux aiguilles d'aragonite presque totalement transformées.

Près du centre du verre de montre (phot. n° 6), dans la zone correspondant à la dernière phase de l'évaporation (eaux résiduelles), nous notons une diminution de la taille des cristaux. Certains ont gardé leur forme de rhomboèdres, mais la taille générale est beaucoup plus petite. Il y a encore çà et là quelques hexagones. Nous observons aussi des amas flous correspondant à des agglomérats de rhomboèdres, fortement altérés.

3° *échantillon*. — Nous faisons agir à nouveau pendant 30 secondes à 1 minute la bouée sur l'eau précédemment traitée, et nous évaporons une prise d'essai sur verre de montre.

Un examen au microscope nous montre plusieurs faits intéressants.

Tout d'abord, la répartition de la matière solide se fait d'une façon spéciale. Nous avons de nombreux amas circulaires de petits grains, au centre desquels se trouve un vide. Ceci représente la trace, après évaporation complète, de points où se faisaient, lors de l'ébullition, les dégagements gazeux. Il ne s'est rien déposé au centre de ces amas, car c'est là que prenait naissance la bulle.

La taille des cristaux, très petite vers le centre de ces amas, va en augmentant vers leur périphérie.

La photographie n° 7 a été prise en bordure d'un de ces amas. Son centre se trouverait au-dessus du coin gauche supérieur de la photo.

Entre ces différents amas, nous observons des aiguilles nouvelles présentant une forme en fuseau caractéristique et de plus grande taille (phot. n° 8).

Nous pouvons essayer d'expliquer cette différence de taille ainsi que la nouvelle forme des aiguilles.

Les amas circulaires autour des points de dégagement gazeux correspondent à des zones de grande concentration. Les centres de cristallisation y sont donc beaucoup plus nombreux et les cristaux se gênent mutuellement dans leur croissance, d'où leur taille beaucoup plus réduite.

Entre les amas, au contraire, nous avons des zones de concentration plus faible et, par conséquent, les cristaux qui se forment là vont pouvoir se développer facilement et prendre leur forme cristalline.

Il reste à vérifier la nature des nouvelles aiguilles obtenues et en déduire leur système cristallin. A ce stade, nous avons complètement évaporé l'eau ayant servi aux divers essais. Le résidu sec obtenu sous forme d'une fine poudre a permis de réaliser un cliché de DEBYE-SCHERRER mettant en évidence les raies principales de la calcite.

Raies observées		Raies de la calcite	
<i>d</i> Å	Intensité	<i>d</i> Å	Intensité
3,859	4	3,85	6
3,038	14	3,03	10
2,489	6	2,49	4
2,277	6	2,28	6
2,088	6	2,10	6
1,910	7	1,92	8
1,869	7	1,870	7

Il est donc prouvé que ces nouvelles aiguilles sont de la calcite : elles appartiennent donc au système rhomboédrique. Nous pouvons émettre une hypothèse sur la forme cristalline que représentent ces aiguilles : leur forme en fuseau se rapproche, sur certains échantillons, de rhomboèdres allongés. Ces aiguilles peuvent donc être des rhomboèdres $e^{1/2}$ ou e^2 . Il est donc prouvé que l'appareil agit en favorisant la précipitation des sels calcaires sous forme de calcite, dans le domaine de stabilité de l'aragonite.

(C) Rayonnements ionisants.

Certains procédés font appel à l'effet ionisant de radiations diverses. Parmi celles-ci, citons les rayonnements β et γ et le rayonnement ultraviolet. Nous avons expérimenté les deux procédés, dans des conditions précaires. Les résultats obtenus ne permettent pas de conclure quant à l'efficacité des procédés.

a) Rayonnement radio-actif.

Ne disposant pas d'un appareil du commerce, nous avons réalisé l'expérience dans un récipient en aluminium soumis au rayonne-

ment de sels d'uranium enfermés dans un sachet. Le sachet, placé sous le compteur de GEIGER-MULLER, présente une radioactivité de 200 chocs/seconde AVP, donc très faible.

Après avoir laissé séjourner le sachet dans l'eau pendant plusieurs heures, une prise d'essai est évaporée. L'observation au microscope optique révèle la présence uniquement d'aiguilles d'aragonite. Il n'y a donc pas eu d'action antitartre par le rayonnement, mais il eut fallu faire varier les conditions d'expérience, notamment la nature du métal soumis au rayonnement et surtout l'intensité de ce dernier qui a certainement un rôle très grand.

b) Rayonnement ultra-violet.

Nous avons, au cours d'un essai rapide, soumis de l'eau contenue dans un récipient en aluminium aux radiations ultra-violettes (3 630 Å) émises par une lampe spéciale, durant quinze minutes.

Après évaporation d'une prise d'essai, l'observation montre la présence unique de longues aiguilles d'aragonite. Nous obtenons donc un résultat négatif pour les mêmes raisons que précédemment.

D) Importance de la transformation aragonite-calcite.

Les procédés physiques agissent donc sur la symétrie cristalline du carbonate de calcium. Ils favorisent la formation de rhomboèdres de calcite dans le domaine de stabilité de l'aragonite. Cette modification présente l'intérêt de rendre les boues calcaires moins adhésives et moins dures.

Selon les divers auteurs, les causes du phénomène d'adhérence aux parois sont multiples. Celles le plus souvent évoquées sont :

- L'attraction électrique entre les cristaux et les parois métalliques chargées de signe contraire;
- La formation d'une fausse solution de CO_2Ca qui flocculerait contre des parois chargées électriquement;
- Une adhérence purement mécanique, due à la forme des cristaux.

Les deux premières hypothèses correspondent, semble-t-il, à des cas particuliers. Il semble, en effet, que les actions mécaniques soient prépondérantes. Le professeur CYPRES de Charleroi, dans une note relative à l'action des ultra-sons sur les eaux dures, prouve que la taille des cristaux a une action déterminante sur le phénomène d'adhérence. Les ultra-sons ne modifient pas le réseau

crystallin du carbonate de calcium. Ils inhibent simplement la croissance des aiguilles d'aragonite, et ceci, constate le professeur CYPRES, suffit à réduire considérablement l'adhérence aux parois.

Dès lors, on conçoit l'intérêt d'obtenir de petites plaquettes de calcite au lieu d'aiguilles d'aragonite.

E) Essai de synthèse.

Les procédés physiques que nous avons décrits relèvent tous, semble-t-il, d'un même phénomène, à savoir : modification de l'état électrique du milieu par apport de nouvelles charges.

On peut en effet admettre que la cristallisation de l'aragonite, plus anisotrope que la calcite, est due à l'existence d'un milieu très anisotrope, du point de vue électrique.

Les corps isotropes cristallisent en effet essentiellement en milieu isotrope, c'est-à-dire en milieu à énergie minima. Dans la recherche de l'élimination du tartre on doit donc essayer d'éviter l'apparition d'anisotropies trop marquées en compensant celles existant.

Ces anisotropies peuvent être dues soit à des courants telluriques, soit à des effets Evans, soit plus simplement, et c'est le cas le plus fréquent, dans les immeubles, aux courants de fuite dont le professeur M. DODERO a montré le grand rôle dans la corrosion, courants dus à de mauvais isollements des conducteurs électriques.

Si l'on fait apparaître en quantité suffisante, mais sans excès, des charges électriques (de signe contraire) capables de neutraliser les charges parasites existant, on aura réalisé un milieu moins anisotrope. Il est en effet illusoire de vouloir obtenir un précipité isotrope puisque le CO_3Ca ne peut cristalliser sous une telle forme. La transformation aragonite-calcite, qui se produit normalement entre 90° et 100° lorsque l'énergie d'anisotropie devient plus grande que l'énergie de cristallisation par suite de l'élévation de température, n'a donc plus de raison d'exister.

Analysons donc les phénomènes qui apparaissent dans les deux procédés.

Dans le procédé à aimant permanent, on peut admettre que l'on se trouve dans le cas où la loi de LENZ entre en jeu, à savoir : déplacement d'un conducteur dans un champ magnétique, déplacement qui produit un courant.

L'eau est en effet conductrice dans la mesure où elle contient des sels dissous. Ces sels, à l'état d'ions, peuvent permettre l'apparition de courants par déplacement des charges des ions comme cela se produit dans un fil de cuivre.

L'intensité du courant produit sera donc proportionnelle :

- 1° à la quantité de sels dissous;
- 2° à l'intensité du champ magnétique;
- 3° à la vitesse de circulation de l'eau.

(On a souvent intérêt à avoir la plus grande vitesse possible pour un débit donné.)

Le courant électrique produit peut suffire à compenser l'anisotropie originelle ou parasite du milieu et permettre la cristallisation de calcite, quelles que soient les conditions de température.

Dans le procédé des bouées électrostatiques, les charges produites par frottement sur les parois, soit compensent directement les charges parasites, soit, par décharge à la masse, produisent un courant rendant une certaine isotropie au milieu.

Dans les procédés à rayonnements ionisants, il y a apparition de charges électriques sur le métal ionisé, et l'on est ramené au cas précédent.

Signalons enfin que l'utilisation d'anodes anticorrosives a conduit parfois comme effet secondaire à une protection contre le tartre. La suppression de la corrosion par les courants telluriques et l'effet Evans rétablit l'isotropie relative du milieu, d'où la difficulté de formation de l'aragonite.

Tels semblent être les moyens d'action des procédés physiques.

N. B. — Les procédés à base d'ultra-sons ne sont pas des procédés physiques, mais mécaniques.

CONCLUSIONS

Les dépôts de tartre sont le résultat d'actions diverses, d'origine chimique, physique ou mécanique. Ceci explique la difficulté éprouvée pendant longtemps à se protéger efficacement contre les incrustations calcaires. En effet, étant donné la multiplicité des causes, les remèdes possibles sont très variables. En dehors de quelques règles générales auxquelles obéissent tous ces dépôts, chaque cas d'entartrage est un problème particulier. C'est une étude aussi détaillée que possible des conditions locales : dureté de l'eau, composition chimique, nature des conduites, phénomènes électriques, qui peut guider vers le choix d'un moyen efficace de détartrage.

Les actions purement physiques jouent un rôle important dans cette lutte. Les procédés qui en résultent sont utilisés industriellement et donnent satisfaction.

Nous avons signalé plus haut que le fait d'agir sur la forme géométrique de cristallisation était à l'origine d'une moindre adhérence. Les plaquettes losangiques *p* de la calcite glissent plus facilement les unes sur les autres que les aiguilles d'aragonite qui s'enchevêtrent.

Le résultat de l'action des procédés étudiés est l'obtention de boues non adhérentes formées de petits grains de calcite plats. En laissant stagner longtemps une telle boue dans une eau dure, il y aura, à la longue, une cimentation de tous ces grains de calcite, et il se formera un bloc calcaire.

La calcite en effet est incrustante à plus longue échéance que l'aragonite. Il existe ainsi des tartres calcitiques. Nous avons pu observer un tel dépôt ayant obstrué une conduite de captage d'une source (conduite à ciel ouvert : la détente accélère le dépôt de CO_3Ca); un radiogramme a révélé les raies caractéristiques de la calcite.

Les circuits d'eau chaude munis d'appareils détartreurs vont ainsi renfermer une boue qui, entraînée par les eaux, aura tendance à s'accumuler dans les points bas de l'installation. A ces emplacements sont, en général, prévus des dispositifs d'évacuation des boues calcaires. La fréquence des purges dépend de la dureté de l'eau traitée et elle conditionne l'efficacité du procédé.
