

**Titre:** Étude de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion à base de phosphates en réseau de distribution d'eau potable  
**Title:**

**Auteur:** Céline Mercier  
**Author:**

**Date:** 2000

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Mercier, C. (2000). Étude de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion à base de phosphates en réseau de distribution d'eau potable [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/8734/>  
**Citation:**

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/8734/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Raymond Desjardins  
**Advisors:**

**Programme:** Non spécifié  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DE L'EFFICACITÉ DES INHIBITEURS DE CORROSION À BASE DE  
PHOSPHATES EN RÉSEAU DE DISTRIBUTION D'EAU POTABLE

CÉLINE MERCIER

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE CIVIL)

MARS 2000



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-53590-8

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉTUDE DE LA GESTION DES DÉPÔTS DE CORROSION PAR LES  
INHIBITEURS À BASE DE PHOSPHATES DANS LES CONDUITES DE  
DISTRIBUTION D'EAU EN FONTE NUE

présenté par: MERCIER Céline

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

MME PRÉVOST Michèle, Ph.D., présidente

M. DESJARDINS Raymond, M. Ing., membre et directeur de recherche

M. LAVOIE Jean, M.Sc.A., membre

## REMERCIEMENTS

De nombreuses personnes ont participé directement et indirectement à ce projet, je tiens à les remercier. En premier lieu je remercie Monsieur Raymond Desjardins, directeur de recherche, qui a su par son soutien pédagogique et son recul vis-à-vis du sujet de recherche apporter des commentaires pertinents au moment de la mise en œuvre du projet et de la rédaction de ce mémoire. En second lieu je voudrais remercier chaleureusement toute l'équipe de Sainte-Rose: Denis Allard, Annie Rompré, Patrick Niquette, Sylviane Desautels, Patrick Simard pour l'aide technique, théorique et la légendaire bonne humeur dont ils ont tous fait preuve durant mon projet de recherche. La collaboration de Ville de Laval et de l'ensemble du personnel de l'usine de filtration Sainte-Rose fut également une aide précieuse; je souhaite remercier tous ceux qui ont fait en sorte que ce projet se réalise techniquement.

Je ne manquerais pas de remercier l'ensemble du personnel et des étudiants de la Chaire, tout particulièrement Karine et Josefina pour leur précieuse amitié ainsi que leur appui moral. Un grand merci à tous ceux qui, même loin de moi, ont fait en sorte que je conserve intacte ma motivation: mes parents, mon frère Éric. Je terminerais avec une pensée particulière pour Marc qui, jour après jour durant ces derniers mois, a réussi à entretenir ma bonne humeur.

Il va de soi qu'une structure comme la Chaire doit énormément à ses partenaires: Ville de Montréal, Ville de Laval, la CGE, John Meunier et VLA ainsi que le Conseil de

Recherches en Sciences Naturelles et en Génie. Leur support financier permet à la chaire d'offrir une formation solide aux étudiants qu'elle accueille et de rayonner ainsi un peu partout à travers le monde.

## RÉSUMÉ

La corrosion interne des réseaux de distribution d'eau potable occasionne de nombreux problèmes esthétiques, sanitaires ou hydrauliques. Ces problèmes causent non seulement le mécontentement des consommateurs mais engendrent aussi des coûts élevés d'entretien du réseau. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion pourrait permettre de solutionner partiellement ces problèmes.

Les inhibiteurs à base de phosphates ont de nombreuses propriétés anticorrosives. Ils forment au niveau de la surface corrodée une couche protectrice qui ralentit le processus de corrosion; ajoutés en concentration élevée, ils ramollissent les dépôts de corrosion et facilitent leur évacuation lors des rinçages à vitesse élevée et des nettoyages mécaniques. En s'adsorbant à la surface des cristaux de carbonate de calcium, ils limitent l'entartrage. Les inhibiteurs à base de phosphates ont aussi la propriété de séquestrer le fer en solution et de former des complexes qui ne causent pas de turbidité.

La présente étude cherche à documenter l'action émulsifiante et stabilisante des inhibiteurs de corrosion au niveau des dépôts de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs à base de phosphates est évaluée en régime d'écoulement turbulent et en conditions de stagnation. Les essais ont été réalisés sur six réacteurs dont la coquille externe provient de deux conduites en fonte grise prélevées sur le réseau de distribution de la ville de Laval (Canada). Trois réacteurs simulent des conditions d'écoulement turbulent; différentes concentrations de polyphosphates ont été testées afin d'évaluer leur efficacité au niveau des rinçages à vitesse élevée et de la stabilisation de conduites en fonte débarrassées de leurs dépôts de corrosion. Trois autres réacteurs simulent des conditions

de stagnation; l'efficacité de deux types d'inhibiteurs de corrosion, les polyphosphates et les silicates de sodium est comparée.

Les réacteurs simulant des conditions d'écoulement turbulent ont été alimentés avec 1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  et avec 8 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  (dose maximale acceptable), le troisième réacteur ne reçoit pas d'inhibiteur, c'est le témoin. Dans un premier temps, les trois réacteurs ont subi des rinçages à vitesse élevée; dans un second temps ils ont été nettoyés mécaniquement afin de déterminer l'efficacité d'un traitement de passivation (4 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  puis 1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) par rapport à l'addition d'une dose de maintien (1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) pour stabiliser la paroi mise à nu.

Les réacteurs simulant des conditions de stagnation ont été alimentés avec deux types d'inhibiteurs: l'un avec 1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ , l'autre avec 10 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$ , le troisième réacteur ne reçoit pas d'inhibiteur, c'est le témoin. L'évolution de la qualité de l'eau à leur effluent a été suivie durant tout l'essai.

L'ensemble des résultats a montré qu'en régime d'écoulement turbulent l'addition d'une dose de maintien de 1,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  permet d'augmenter le rendement des rinçages à vitesse élevée, de stabiliser la paroi d'une conduite nettoyée mécaniquement et d'assurer une bonne qualité de l'eau en maintenant la concentration en fer et la turbidité faibles. Optimiser les rinçages à vitesse élevée par l'addition d'une concentration élevée d'inhibiteur (8 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) ne se justifie pas; d'autre part l'efficacité d'un traitement de passivation au niveau d'une conduite fraîchement nettoyée n'a pas été démontrée.



L'addition d'inhibiteurs de corrosion (polyphosphates de sodium et silicates de sodium) en conditions de stagnation permet d'améliorer rapidement la qualité de l'eau. Toutefois il semblerait que les polyphosphates (1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) soient plus efficaces que les silicates; en effet les polyphosphates ont permis de réduire de 60% la dissolution du fer par rapport au réacteur témoin. Leur efficacité est optimisée en augmentant le temps de contact entre l'inhibiteur, la phase liquide et la paroi de la conduite.

Enfin certaines réserves doivent être émises à l'égard de cette étude pilote. D'une part les réacteurs utilisés pour l'étude ne simulent pas exactement un réseau réel. En effet dans les trois réacteurs annulaires simulant des conditions d'écoulement, la présence du rotor diminue le volume de liquide de façon importante et augmente le rapport «surface de contact/volume d'eau» ce qui amplifie les réponses aux variations des conditions d'exploitation. D'autre part un suivi à plus long terme de la qualité de l'eau à l'effluent des trois réacteurs nettoyés mécaniquement aurait permis de consolider nos observations.

## ABSTRACT

Internal corrosion of water networks causes many aesthetic, sanitary and hydraulic problems; the discontent of the consumers and the maintenance costs increase. The use of corrosion inhibitors could partially solve these problems.

Phosphate based corrosion inhibitors are anticorrosive because they form a protective layer on the corroded surface of the pipe; at high concentration they soften the corrosion deposits and facilitate their evacuation by high flow rate rinses and mechanical cleanings. Phosphate inhibitors adsorb on the calcium carbonate crystals and annihilate the scaling. They also are able to sequester iron to form colourless complexes.

The softening and stabilising capacities of these corrosion inhibitors are tested in laminar flow and stagnant conditions. The trials are completed using six reactors whose external shell is a cast iron pipe taken from the water network (City of Laval, Canada). Three reactors simulate laminar flow; different concentrations of polyphosphates are tested to evaluate their efficiency on high flow rate rinses and on mechanical cleanings. Three reactors simulate stagnant conditions: two inhibitors are tested: sodium polyphosphates and sodium silicates.

The three reactors simulating laminar flow are fed with 1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  and with 8 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  (the highest acceptable concentration); the third is the test reactor (he only receives filtered, ozonized and chlorinated water). After the acclimation period, the reactors are submitted to high flow rate rinses. Then they are mechanically cleaned in order to compare the effects of a threshold treatment (4 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  followed by 1 mg

$\text{PO}_4/\text{L}$ ) with these of a maintenance treatment (1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) on the stabilisation of the cleaned surface.

In stagnant conditions, two types of corrosion inhibitors are added: one reactor is fed with 1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ , the other one with 10 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  and the last one is the test reactor.

The results show that a maintenance concentration (1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) facilitates high flow rate rinses, protects the inner wall of a mechanically cleaned pipe and ensures good water quality (low turbidity and low iron concentration). The addition of a high concentration of phosphate based inhibitors (8 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) does not give better results; otherwise the threshold treatment of a mechanically cleaned surface pipe is not more efficient than the addition of 1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ .

The addition of sodium polyphosphates and sodium silicates to stagnant water rapidly improves its quality. However polyphosphates are more efficient than silicates because they decrease the iron dissolution by 60% in relation to the test reactor. Furthermore their efficacy can be optimised by increasing the contact time between the corrosion inhibitor, the liquid phase and the pipe surface.

This present study has however some limitations: first the reactors do not simulate exactly what happens on a real water network (the inner rotor decreases the ratio "surface contact/water volume"). Secondly, monitoring of the water quality at the effluent of the mechanically cleaned reactors on a longer time frame would have permitted to consolidate our conclusions.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	iv
RÉSUMÉ .....	vi
ABSTRACT.....	ix
TABLE DES MATIÈRES.....	xi
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES FIGURES.....	xv
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	xviii
LISTE DES ANNEXES.....	xix
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1 Problématique .....	4
1.2 Le processus de corrosion à l'intérieur des conduites en fonte .....	5
1.2.1 Réactions anodique et cathodique.....	5
1.2.2 Les différentes formes de corrosion .....	6
1.2.3 Stratégies de lutte contre la corrosion .....	8

1.3 Propriétés des inhibiteurs à base de phosphates.....	9
1.3.1 Inhibition de la corrosion.....	9
1.3.2 Propriété émulsifiante des inhibiteurs à base de phosphates: gestion des dépôts de corrosion .....	14
1.3.3 Limitation de l'entartrage.....	15
1.3.4 Séquestration des ions métalliques.....	16
1.3.5 Les inhibiteurs à base de phosphates : biocides ou nutriments pour les bactéries ? .....	18
1.3.6 Limites des inhibiteurs à base de phosphates .....	19
 <b>CHAPITRE 2: MATÉRIEL ET MÉTHODES .....</b>	<b>21</b>
2.1 Régime turbulent.....	40
2.1.1 Description des réacteurs.....	40
2.1.2 Déroulement des essais.....	41
2.1.3 Méthodes analytiques.....	42
2.2 Régime laminaire.....	45
2.1.1 Description des réacteurs.....	45
2.1.2 Déroulement des essais.....	46
2.1.3 Méthodes analytiques.....	46

<b>CHAPITRE 3: EFFETS DES INHIBITEURS À BASE DE PHOSPHATES SUR LES DÉPÔTS DE CORROSION .....</b>	<b>29</b>
3.1 Impact de l'addition de polyphosphates de sodium sur l'efficacité de rinçages à vitesse élevée et sur les nettoyages mécaniques. ....	29
3.2.1 Problématique .....	49
3.2.2 Addition de polyphosphates de sodium.....	52
3.2 Stratégies à adopter en conditions d'eau stagnante .....	46
3.2.1 Problématique .....	46
3.2.2 Addition de silicates et de polyphosphates de sodium en culs-de-sac .....	46
 <b>CHAPITRE 4: LES INHIBITEURS DE CORROSION À BASE DE PHOSPHATES PEUVENT-ILS LIMITER LA PRODUCTION D'EAUX ROUGES ET JAUNES EN RÉSEAU DE DISTRIBUTION ? .....</b>	<b>64</b>
4.1 Introduction.....	64
4.2 Pouvoir séquestrant des polyphosphates de sodium.....	64
4.2.1 En régime d'écoulement turbulent.....	64
4.2.2 En conditions hydrauliques de stagnation (Culs-de-sac).....	74
 <b>CONCLUSION.....</b>	<b>83</b>
 <b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>87</b>
 <b>ANNEXE.....</b>	<b>93</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1</b>	<b>Propriétés des polyphosphates et orthophosphates de sodium.....</b>	<b>10</b>
<b>Tableau 2.1</b>	<b>Méthodes analytiques utilisées.....</b>	<b>29</b>
<b>Tableau 3.1</b>	<b>Résultats des analyses chimiques des dépôts sur la paroi interne des réacteurs.....</b>	<b>40</b>
<b>Tableau 3.2</b>	<b>Récupération de volume à la paroi des trois réacteurs à l'issu des rinçages unidirectionnels.....</b>	<b>41</b>
<b>Tableau 3.3</b>	<b>Réduction de la dissolution du fer.....</b>	<b>56</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 3.1</b>	Concentration en fer à l'effluent de RA <sub>1</sub> , RA <sub>8</sub> et RA <sub>T</sub> au cours de la période de conditionnement.....	32
<b>Figure 3.2</b>	Turbidité à l'effluent de RA <sub>1</sub> , RA <sub>8</sub> et RA <sub>T</sub> au cours de la période de conditionnement.....	33
<b>Figure 3.3</b>	Quantité de fer évacuée à l'effluent des trois réacteurs lors du premier rinçage.....	34
<b>Figure 3.4</b>	Quantité de fer et de MES évacuée à l'effluent des trois réacteurs lors des différents rinçages.....	35
<b>Figure 3.5</b>	Qualité de l'eau à l'effluent du RA <sub>T</sub> .....	36
<b>Figure 3.6</b>	Relation entre la turbidité et la concentration en fer total au cours d'un rinçage à vitesse élevée (RA <sub>1</sub> , rinçage no 4).....	38
<b>Figure 3.7</b>	Qualité de l'eau à l'effluent du RA <sub>1</sub> .....	38
<b>Figure 3.8</b>	Qualité de l'eau à l'effluent du RA <sub>8</sub> .....	39
<b>Figure 3.9</b>	Impact du nettoyage mécanique sur la qualité de l'eau à l'effluent de RA <sub>1</sub> .....	43
<b>Figure 3.10</b>	Impact du nettoyage mécanique sur la qualité de l'eau à l'effluent de RA <sub>8</sub> .....	43



<b>Figure 3.11</b>	Impact du nettoyage mécanique sur la qualité de l'eau à l'effluent de RA <sub>T</sub> .....	44
<b>Figure 3.12</b>	Concentration en fer à l'effluent de CS <sub>1</sub> , CS <sub>2</sub> et CS <sub>T</sub> au cours de la période de conditionnement.....	48
<b>Figure 3.13</b>	Turbidité à l'effluent de CS <sub>1</sub> , CS <sub>2</sub> et CS <sub>T</sub> au cours de la période de conditionnement.....	48
<b>Figure 3.14</b>	Qualité de l'eau à l'effluent du réacteur CS <sub>1</sub> .....	50
<b>Figure 3.15</b>	Qualité de l'eau à l'effluent du réacteur CS <sub>2</sub> .....	50
<b>Figure 3.16</b>	Qualité de l'eau à l'effluent du réacteur témoin CS <sub>T</sub> .....	51
<b>Figure 3.17</b>	Turbidité à l'effluent des réacteurs CS <sub>1</sub> , CS <sub>2</sub> , CS <sub>T</sub> .....	52
<b>Figure 3.18</b>	Fer total à l'effluent des réacteurs CS <sub>1</sub> , CS <sub>2</sub> et CS <sub>T</sub> .....	53
<b>Figure 3.19</b>	Concentration en fer en fonction du temps.....	55
<b>Figure 3.20</b>	Relation entre la consommation en phosphates, la turbidité et la concentration en fer à l'effluent du réacteur CS <sub>1</sub> .....	57
<b>Figure 3.21</b>	Influence de la consommation de phosphates sur les variations de pH, la turbidité et la concentration en fer à l'effluent du réacteur CS <sub>1</sub> .....	59
<b>Figure 3.22</b>	Relation entre le pH, la turbidité et la concentration en fer total à l'effluent du CS <sub>2</sub> .....	60
<b>Figure 4.1</b>	Proportion de fer dissous à l'effluent du RA <sub>1</sub> et impact sur la turbidité...	66
<b>Figure 4.2</b>	Proportion en fer dissous à l'effluent du RA <sub>8</sub> et impact sur la turbidité...	66
<b>Figure 4.3</b>	Proportion de fer dissous à l'effluent du RA <sub>T</sub> et impact sur la turbidité...	67

<b>Figure 4.4</b>	Relation entre la concentration en fer total et la turbidité( $RA_1$ ).....	69
<b>Figure 4.5</b>	Relation entre la concentration en fer total et la turbidité ( $RA_8$ ).....	70
<b>Figure 4.6</b>	Relation entre la concentrations en fer total et la turbidité ( $RA_T$ ).....	70
<b>Figure 4.7</b>	Taille des complexes de fer à l'effluent du réacteur $RA_1$ .....	72
<b>Figure 4.8</b>	Taille des complexes de fer à l'effluent du réacteur $RA_T$ .....	72
<b>Figure 4.9</b>	Taille des complexes de phosphates à l'effluent du réacteur $RA_1$ .....	74
<b>Figure 4.10</b>	Proportion en fer dissous à l'effluent du $CS_1$ et impact sur la turbidité.....	75
<b>Figure 4.11</b>	Proportion en fer dissous à l'effluent du $CS_2$ et impact sur la turbidité...	76
<b>Figure 4.12</b>	Proportion en fer dissous à l'effluent du $CS_T$ et impact sur la turbidité...	76
<b>Figure 4.13</b>	Relation entre la concentration en fer total et la turbidité à l'effluent du réacteur $CS_1$ pendant l'addition des polyphosphates (1 mg $PO_4/L$ ).....	78
<b>Figure 4.14</b>	Relation entre la concentration en fer total et la turbidité à l'effluent du réacteur $CS_2$ pendant l'addition des silicates de sodium...	78
<b>Figure 4.15</b>	Relation entre les concentrations en fer total et la turbidité ( $CS_T$ ).....	79
<b>Figure 4.16</b>	Distribution des tailles des complexes de fer ( $CS_1$ ).....	80
<b>Figure 4.17</b>	Distribution des tailles des complexes de fer ( $CS_2$ ).....	81
<b>Figure 4.18</b>	Distribution des tailles des complexes de fer ( $CS_T$ ).....	81
<b>Figure 4.19</b>	Distribution des tailles des complexes de phosphates $CS_1$ .....	83

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

<b>RA<sub>1</sub></b>	Réacteur annulaire 1 mg PO <sub>4</sub> /L
<b>RA<sub>8</sub></b>	Réacteur annulaire 8 mg PO <sub>4</sub> /L
<b>RA<sub>T</sub></b>	Réacteur annulaire témoin
<b>CS<sub>1</sub></b>	Cul-de-sac 1 mg PO <sub>4</sub> /L
<b>CS<sub>2</sub></b>	Cul-de-sac 10 mg SiO <sub>2</sub> /L
<b>CS<sub>T</sub></b>	Cul-de-sac témoin
<b>MES</b>	Matières en suspension
<b>MVES</b>	Matières volatiles en suspension
<b>UTN</b>	Unité de turbidité néphélométrique

## LISTE DES ANNEXES

<b>ANNEXE A</b>	Photos représentant les réacteurs $RA_1$ (régime turbulent) et $CS_1$ et $CS_2$ (conditions de stagnation).....	113
-----------------	---	-----

## INTRODUCTION

Les consommateurs sont de plus en plus préoccupés par la qualité de l'eau potable ; leur confiance envers les usines de production d'eau est d'ailleurs souvent remise en cause par la dégradation de l'eau au sein du réseau de distribution. Une des principales causes de dégradation de l'eau distribuée est la corrosion des conduites en fonte nue. Cette corrosion interne entraîne non seulement des désagréments esthétiques (présence d'eau rouge et jaune au robinet, tâches sur le linge, goût de fer, etc.) mais aussi des coûts importants nécessaires à l'entretien du réseau lui-même (remplacement des conduites, rinçages unidirectionnels, nettoyages mécaniques, etc.).

Une bonne connaissance du problème de la corrosion et de son étendue est nécessaire avant de proposer des solutions. Il est donc important de faire le point sur les différentes méthodes de mesure du taux de corrosion, sur les types de corrosion et sur les caractéristiques des eaux qui ont le plus d'influence sur la vitesse de corrosion. Généralement des eaux douces, d'alcalinité, de pH et de force ionique faibles favorisent la corrosion. Ville de Laval, comme de nombreuses autres municipalités, est confrontée à ce type d'eau corrosive. Une fois la ou les cause(s) du problème identifiée(s), des stratégies de lutte contre la corrosion peuvent être entreprises. Augmenter le pH, ajuster l'alcalinité, saturer l'eau en carbonate de calcium ou encore ajouter des inhibiteurs chimiques de corrosion dans l'eau distribuée sont autant de stratégies qui peuvent être envisagées.

De nombreuses municipalités ont utilisé des inhibiteurs de corrosion à base de phosphates (polyphosphates et orthophosphates de sodium) pour lutter contre la corrosion de la fonte, de l'acier et du cuivre. Cependant peu d'entre elles ont fait un suivi sérieux des effets de ce traitement; ce qui aurait permis de mieux comprendre les mécanismes de réaction et ainsi expliquer leur efficacité. En effet on confère aux polyphosphates et aux orthophosphates de nombreuses propriétés : formation d'un film protecteur à la surface de la paroi de la conduite ralentissant le processus de corrosion, ramollissement des dépôts de corrosion favorisant leur évacuation au cours des rinçages unidirectionnels, ralentissement de la corrosion. Cependant une grande partie de l'information disponible n'est pas solide car elle n'a pas fait l'objet de vérifications sérieuses sur le terrain.

Lorsque les concentrations de fer dissous sont relativement faibles, l'addition d'un séquestrant est une solution peu onéreuse. Pour une ville comme Laval, Canada, qui compte 629 km de conduites en fonte grise, l'addition de 1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  coûterait 320 000 \$/an; en revanche il en coûterait 320 millions de dollars (700 \$ par mètre de conduite) pour remplacer les conduites défectueuses et 80 millions pour effectuer un récurage mécanique de l'ensemble des conduites du réseau suivi de l'installation d'un revêtement protecteur à l'intérieur des conduites.

La présente étude cherche donc à améliorer nos connaissances sur les mécanismes d'action des polyphosphates de sodium (Aquamag, The Kjell Corporation, Beloit WI, Etats-Unis) sur la fonte nue. Elle s'oriente plus spécifiquement vers l'observation de l'action émulsifiante et stabilisante des dépôts de corrosion par l'addition d'inhibiteurs à base de phosphates. L'efficacité des polyphosphates est évaluée en régime d'écoulement

turbulent (réacteurs annulaires) et en régime laminaire (réacteurs simulant des culs-de-sac hydrauliques). Pour ce faire, Ville de Laval a mis à notre disposition des sections de conduite en fonte corrodées prélevées sur son réseau de distribution. Nous avons comparé à l'aide de réacteurs annulaires l'effet de différentes concentrations de polyphosphates sur l'efficacité des rinçages unidirectionnels et la stabilisation des parois nettoyées mécaniquement. Au niveau des culs-de-sac hydrauliques, nous avons comparé l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion: les polyphosphates de sodium et les silicates de sodium.

# CHAPITRE I

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### 1.1 Problématique

La corrosion est un processus chimique complexe. Toutefois il existe de nombreuses techniques pour ralentir ce phénomène afin de prolonger la durée de vie des conduites en fonte. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphates (orthophosphates et polyphosphates de sodium) en est une. On confère à ces produits de nombreuses propriétés, notamment celle de former un film protecteur à la surface de la paroi de la conduite ce qui inhibe ou ralentit la vitesse de corrosion.

L'efficacité des polyphosphates a été observée dans les réseaux de distribution d'eau potable mais peu d'études ont permis de comprendre comment ils agissent et pour quelles raisons ils sont efficaces (Kleber, 1965; Holm et Schock, 1991; Patterson *et al.*, 1979). L'objectif de ce premier chapitre est donc de faire le point sur les connaissances actuelles concernant les mécanismes d'action des orthophosphates et des polyphosphates de sodium. Par réaction avec la surface corrodée, ils formeraient, in situ, une couche protectrice, réduisant ainsi la corrosivité du milieu. La formation de cette couche protectrice est réversible et il est nécessaire d'ajouter une quantité suffisante et constante d'inhibiteur pour l'entretenir. La période de passivation est critique; la couche protectrice doit être formée aussi rapidement que possible afin d'éviter que des zones non protégées côtoient des zones nues. Cela formerait des cellules de corrosion qui contribueraient à



augmenter le taux de corrosion (Boffardi, 1993). Par la suite, une dose de maintien doit être ajoutée afin d'entretenir ce film protecteur. Dépendant des concentrations ajoutées et des caractéristiques des eaux, les orthophosphates et polyphosphates de sodium peuvent être utilisés pour contrôler la corrosion, l'entartrage, la stabilisation des ions métalliques (fer, manganèse et calcium) ou pour déstabiliser les dépôts de corrosion afin de nettoyer à long terme la conduite.

## **1.2 Le processus de corrosion à l'intérieur des conduites en fonte**

### **1.2.1 Réactions anodique et cathodique**

La corrosion de l'acier et de la fonte est un phénomène courant en réseau de distribution. La corrosion est caractérisée par un détachement sélectif dû à la dissolution de l'un des métaux de l'alliage. D'après Gummov (1984) la corrosion de la fonte (mélange de fer et de carbone) est le résultat d'une graphitisation du matériel. Le fer passe en solution en laissant derrière lui des flocons de graphite. Après un certain temps, la structure de la fonte devient un mélange composite de fer et d'une matrice de graphite.

Legrand et Leroy (1990) rappellent les fondements théoriques de la corrosion; la corrosion se produit lorsqu'il existe une cellule de corrosion c'est-à-dire une anode et une cathode liées par une connexion électrique (le métal) ainsi qu'un électrolyte dans lequel les ions peuvent circuler. Les réactions à l'anode et à la cathode se produisent lorsqu'elles sont séparées par une différence de potentiel. Cette différence de potentiel peut être

causée par des hétérogénéités à la surface du métal ou des différences de concentrations dans l'électrolyte (oxygène, hydrogène, chlorures, etc.)

L'oxydation du métal se produit à l'anode suivant la réaction :

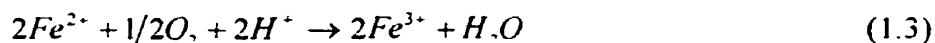


Pour les conduites de fer, la réaction devient :



Le fer ferreux  $Fe^{2+}$  se combine avec les ions  $HCO_3^{-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^{-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^{-}$  et  $NO_3^{-}$  pour former de façon réversible les complexes  $FeHCO_3^{+}$ ,  $FeCO_3$ <sub>solide</sub>,  $FeCO_3$ <sub>dissous</sub>,  $FeOH^{+}$ ,  $FeSO_4$ ,  $FeCl^{+}$ ,  $FeNO_3^{+}$ .

En présence d'oxygène, les ions ferreux sont oxydés en ions ferriques :



L'eau contenant plus de 2 mg/l d'oxygène dissous tend à être corrosive. L'oxygène joue alors un double rôle : d'une part il favorise la corrosion en acceptant les électrons près des surfaces cathodiques du métal et d'autre part il retarde la corrosion en formant une couche d'oxyde à la surface du métal.

Sur les surfaces cathodiques, la principale réaction est la suivante :



Une telle réaction provoque une augmentation du pH.

### 1.2.2 Les différentes formes de corrosion

De façon générale, la localisation des zones anodique et cathodique change constamment, c'est ce qui provoque une corrosion d'aspect uniforme. Dans certaines

conditions les sites peuvent être fixes. La corrosion est alors localisée et conduit à la formation de piqûres, de fissures ou de tubercules. Ces piqûres et fissures peuvent conduire à la perforation des conduites (Jakobs *et al.*, 1987).

La corrosion est influencée par des facteurs chimiques, physiques et biologiques (Cordonnier, 1997). Parmi les facteurs chimiques, on retrouve l'oxygène dissous, les chlorures et les sulfates, l'alcalinité (bicarbonate, carbonate), la dureté (Ca, Mg), le pH (Lamoureux, 1981). Les facteurs physiques sont les suivants: vitesses élevées (mise en suspension de particules), conditions de stagnation (relargage des métaux), température (des températures élevées favorisent la corrosion). Enfin les bactéries du fer et les bactéries réductrices des sulfates constituent les principaux facteurs biologiques (corrosion sous les dépôts) (Cordonnier, 1997; Ripp, 1991). Ainsi dans certaines conditions de pH, les équilibres chimiques responsables du processus de corrosion ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ) peuvent être déplacés vers une augmentation de la dissolution du métal à la paroi. En eau basique ou neutre, l'absence d'oxygène arrête toute corrosion (Lamoureux, 1981). L'influence de l'alcalinité et de la dureté n'est pas négligeable; une eau de dureté élevée permet la formation d'une couche protectrice de carbonate de calcium et sera ainsi moins corrosive qu'une eau de plus faible dureté; une eau de faible alcalinité limite la formation d'une couche de carbonate de calcium ce qui rend la surface de la conduite moins résistante aux variations de pH (Ripp, 1991). L'ensemble des paramètres cités ci-dessus peuvent donc affecter la vitesse de corrosion.

### 1.2.3 Stratégies de lutte contre la corrosion

Legrand et Leroy (1990) citent plusieurs stratégies de lutte contre la corrosion de la fonte. Le pH peut être ajusté: généralement, une augmentation du pH rend l'eau moins corrosive car elle réduit la quantité de dioxyde de carbone, la disponibilité des protons dans les réactions d'oxydoréduction, favorise la précipitation du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et la décomposition de l'acide hypochloreux en ions hypochlorites.

Cordonnier (1997) cite trois principaux moyens pour protéger les canalisations contre la corrosion:

1. L'application d'un enduit protecteur (résine époxy, ciment, etc.)
2. Le conditionnement de l'eau avec des produits filmogènes par injection d'inhibiteurs de corrosion susceptibles de former un film protecteur sur le métal.
3. La formation d'une couche protectrice carbonatée (passivation naturelle).

Bien que le remplacement des conduites corrodées soit la solution idéale, c'est aussi la solution la plus coûteuse. C'est pourquoi Godet et Leroy (1998) proposent d'autres alternatives: décarbonatation (ajout de chaux, de soude pour précipiter le carbonate de calcium); élimination des sulfates et chlorures (résine anionique, nanofiltration, addition de produits inhibiteurs de corrosion); réduction des teneurs en matières organiques (coagulation, décantation, filtration ou traitements de filtration sur membrane).

### 1.3 Propriétés des inhibiteurs à base de phosphates

Les paragraphes suivants présentent les principales propriétés des inhibiteurs à base de phosphates: inhibition du processus de corrosion, ramollissement des dépôts de corrosion, limitation de l'entartrage, séquestration des ions métalliques.

#### 1.3.1 Inhibition de la corrosion

##### Mécanisme de base

Les solutions de polyphosphates disponibles dans le commerce peuvent être sous forme de pyrophosphate de sodium ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), tripolyphosphate de sodium ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), ou bien sous forme de solutions vitreuses de phosphates de composition indéfinie. Les polyphosphates sont souvent des chaînes linéaires ayant un nombre variable de monomères orthophosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) liés les uns aux autres par des atomes d'oxygène. La chaîne est habituellement constituée de 4 à 18 atomes de phosphore (Holm, 1991). Selon Boffardi (1993) les polyphosphates de sodium sont des inhibiteurs cathodiques car ils interfèrent avec la réaction de réduction de l'oxygène (équation 1.5) au niveau des sites cathodiques :



En présence de calcium il y a formation de complexes polyphosphates-calcium chargés positivement qui migrent vers les sites cathodiques et forment un film amorphe. Ce film rend l'accès à la surface métallique difficile pour l'oxygène d'où leur nom d'inhibiteurs cathodiques. On limite donc la production d'ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  et par conséquent la formation d'hydroxydes de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  responsables des tubercules.

Le tableau suivant présente les principales caractéristiques des orthophosphates et des polyphosphates de sodium.

**Tableau 1.1** Propriétés des polyphosphates et orthophosphates de sodium

<b>Polyphosphates de sodium</b>	<b>Orthophosphates de sodium</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sont de bons antitartres</li> <li>• Limitent la production d'eaux rouges et noires (complexes colloïdaux)</li> <li>• Se décomposent en orthophosphates</li> <li>• Sont efficaces entre pH 6,0 et 8,5</li> <li>• Forment un film dense au niveau de la cathode</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Limitent la dissolution du plomb</li> <li>• Sont très réactifs à pH neutre (Formation de sels insolubles de Pb, Cu, Fe et Ca)</li> <li>• Sont efficaces entre pH 6,0 et 7,5</li> <li>• Forment un film dense insoluble de <math>\text{FePO}_4</math> qui couvre les deux électrodes</li> </ul>

D'après Mackoul (1993) un traitement anti-corrosion à base de phosphates nécessite un pH compris entre 7,3 et 7,6. Dans un traitement anti-corrosion le contrôle du pH est aussi important que l'addition d'inhibiteur elle-même.

#### **Influence du calcium**

L'efficacité des polyphosphates de sodium est parfois attribuée à la présence de calcium en solution. Boffardi (1993) prétend qu'une concentration minimale en ions calcium est nécessaire pour former un film protecteur et limiter la dissolution du fer; il

prétend également que le rapport calcium/polyphosphate doit être au moins de 1/5 mais sans préciser s'il s'agit d'un rapport molaire ou massique. Rangel *et al.* (1992) ont quant à eux étudié l'inhibition de la corrosion du zinc pur en présence de polyphosphates. Leurs travaux de recherche ont montré que le rapport optimal  $\text{Ca/P}_2\text{O}_5$  est de 1/3 mais sans préciser s'il s'agit d'un rapport molaire ou massique. Un manque de calcium peut affecter l'efficacité des polyphosphates par modification du mécanisme d'interaction des complexes phosphates-calcium avec la surface métallique.

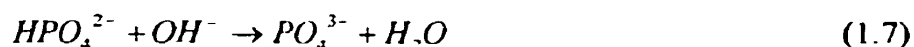
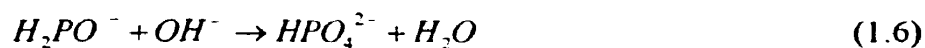
Les travaux de Larsen *et al.* (1986) ont montré que la précipitation des ions calcium et phosphates dépend des concentrations des deux espèces et du pH de la solution. En revanche, d'après Atkinson *et al.* (1971) et He *et al.* (1996) les ions calcium ne participent pas activement à la protection des surfaces corrodées. Atkinson *et al.* (1971) ont étudié l'adsorption des complexes  $\text{Fe(III)}$ -phosphates à la surface de la goéthite  $\alpha\text{-FeOOH}$  : ils ne font pas référence aux ions calcium présents en solution. Les travaux de He *et al.* (1996) ont montré que seuls les hydroxydes de fer se combinent aux ions phosphates ; aucune trace de calcium n'a été détectée dans les complexes fer-phosphate. La précipitation des ions calcium avec les phosphates serait beaucoup plus lente que celle du fer avec le phosphate. Les travaux de recherche de Saha *et al.* (1986) permettent de comprendre ces divergences d'opinion. En effet, ils ont montré que les complexes calcium-inhibiteurs se déposent à la surface de la conduite et font partie du film protecteur mais ils ne peuvent pas à eux seuls former une barrière protectrice. Ils complètent en fait l'action des complexes fer-phosphate déjà adsorbés et renforcent l'imperméabilité du film protecteur.

### Mécanismes d'adsorption des complexes métal phosphates

Les mécanismes d'adsorption des complexes métal-phosphates à la surface des parois corrodées sont complexes. Lin *et al.* (1992) ont étudié les mécanismes d'adsorption des tripolyphosphates ( $P_3O_{10}$ ) sur différents types de dépôts de fer. Ils ont réussi à caractériser la densité maximale d'adsorption des tripolyphosphates à la surface des dépôts de  $Fe(OH)_3$  : elle est de 0,1 mole de  $P_3O_{10}$  par mole de  $Fe(OH)_3$  à pH 7,0 et cette densité diminue lorsque le pH augmente. D'autre part, les phosphates peuvent se lier à plus d'un site à la surface en formant des liaisons bidentate (deux liens) et même tridentate (trois liens).

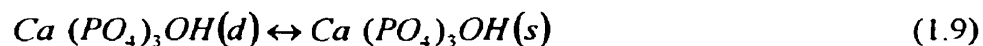
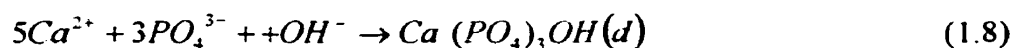
Saha *et al.* (1986) ont étudié la cinétique d'adsorption de plusieurs inhibiteurs de corrosion à base de phosphates sur des parois corrodées. Leurs recherches ont montré que les phosphates inhibent la corrosion par chimisorption : ils obéissent à l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Ce sont les parties ioniques des inhibiteurs qui sont actives et se complexent avec les cations métalliques en solution. Moins ces complexes sont solubles, plus facilement ils adhèrent à la paroi de la conduite.

L'action des orthophosphates complète celle des polyphosphates lorsque les deux espèces sont présentes en solution. Dans l'eau de distribution, lorsque le pH se situe entre 6 et 9, les orthophosphates sont principalement présents sous les formes  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$ . Or la production d'ions hydroxydes  $OH^-$  aux surfaces cathodiques (par réduction de l'oxygène) favorise la forme  $PO_4^{3-}$  comme le montrent les réactions suivantes:





Les ions  $PO_4^{3-}$  réagissent alors avec les ions calcium selon la réaction suivante :



$Ca_5(PO_4)_3OH(s)$  est un composé dont le produit de solubilité est très faible à température ambiante ( $K_s = 2,5 \times 10^{-45}$ ) : il forme un dépôt protecteur au niveau des surfaces cathodiques.

### Résultats d'une étude pilote des inhibiteurs à base de phosphates

Des essais en bûcher et en réacteur annulaire (Rompré 1997, 1998) ont été réalisés afin de montrer, dans des conditions contrôlées, les effets d'inhibiteurs à base de phosphates ou de silicates sur la vitesse de corrosion. Les essais en bûcher ont permis de tester l'efficacité des inhibiteurs en eau stagnante. Des coupons de fer, cuivre et plomb ont été immergés dans l'eau contenue dans les bûchers. À une concentration de 2,0 mg/l et à un pH de 7,30, les orthophosphates et polyphosphates de sodium se révèlent plus efficaces que les silicates de sodium (autre type d'inhibiteur de corrosion) contre la corrosion du cuivre et du plomb. En revanche, les orthophosphates et polyphosphates de sodium sont décevants contre la corrosion de la fonte en eau stagnante. Cela rejoint les propos de Boffardi (1993) selon qui les inhibiteurs à base de phosphates ne sont efficaces qu'en régime d'écoulement turbulent. Les complexes phosphate-métal étant de grande taille, leur diffusion est trop lente à la surface pour assurer une protection satisfaisante. C'est pourquoi il faut assurer un flux et une turbulence afin d'approvisionner rapidement la surface du métal en inhibiteur. En réseau de distribution d'eau potable, les orthophosphates et polyphosphates de sodium seraient par conséquent inefficaces dans

les culs-de-sac. D'après Allard (1998), les essais d'injection de polyphosphates de sodium réalisés sur le réseau de distribution de Ville de Laval durant l'été et l'automne 1998 ont confirmé les résultats en bêche.

Les conditions les plus intéressantes obtenues avec les essais en bêche ont ensuite été testées en réacteurs annulaires. L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphates s'est alors révélée être la stratégie la plus efficace : les concentrations en fer dissous et total ainsi que les turbidités sont restées très faibles sur les réacteurs alimentés en polyphosphates à 2,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  et en orthophosphates de sodium à 2,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  (Rompré 1998).

### **1.3.2 Propriété émulsifiante des inhibiteurs à base de phosphates: gestion des dépôts de corrosion**

D'après Boffardi (1993) de fortes doses de polyphosphates (25 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) peuvent ramollir considérablement les tubercules en les hydratant. Il est, par la suite, facile de désintégrer les hydroxydes de fer en fines particules et de les évacuer lors des rinçages. On augmente ainsi l'efficacité des nettoyages mécaniques dans les conduites sujettes à des problèmes de tuberculisation. Toutefois après un récurage mécanique, une stratégie de contrôle de la corrosion doit être implantée rapidement car la conduite mise à nu a tendance à se corroder rapidement. L'addition de doses élevées de polyphosphates (3 à 5 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) favorise la formation d'une couche de passivation. Par la suite, l'ajout d'une dose de maintien (1 à 2 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) permet d'entretenir le film protecteur.

### 1.3.3 Limitation de l'entartrage

Dans de nombreux systèmes de distribution d'eau, des dépôts de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  sont formés lorsque le produit de solubilité du carbonate de calcium est atteint:



$$k_{ps} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

House (1987) a montré que la présence de phosphate inorganique affecte la cinétique de croissance des cristaux de carbonates de calcium. Les polyphosphates peuvent en effet contrôler les dépôts de calcaire  $\text{CaCO}_3$  en bloquant la croissance des cristaux à la surface des dépôts déjà existants. Ils s'adsorbent à la surface des cristaux de carbonate de calcium en monocouche (isotherme de Langmuir) et provoquent des défauts cristallographiques qui bloquent la croissance du cristal. Kuo *et al.* (1972) ont étudié le mécanisme d'adsorption des phosphates à la surface du calcium et de la kaolinite ; leurs résultats ont confirmé ceux de House (1997) : les phosphates s'adsorbent en monocouche à la surface des cristaux.

En fait les inhibiteurs à base de phosphates inhibent la croissance des cristaux de carbonate de calcium de plusieurs façons:

- soit en cassant les paires d'ions  $\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$ ,
- soit en s'adsorbant à la surface des cristaux,
- soit en consommant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  disponibles en solution pour former différents composés solides.

Efthimios *et al.* (1987) ont également montré que de petites quantités d'orthophosphates dans des solutions sursaturées en  $\text{CaCO}_3$  influencent fortement le taux de cristallisation du calcite. En effet, par adsorption des orthophosphates, les sites actifs de croissance sont bloqués.

### 1.3.4 Séquestration des ions métalliques

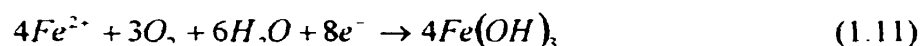
Klueh *et al.* (1988) estiment l'efficacité de la séquestration d'un inhibiteur en mesurant la fraction de fer total passant à travers une membrane de porosité  $0,1 \mu\text{m}$ . Si cette fraction est importante, cela signifie que l'inhibiteur est efficace pour séquestrer le fer sous forme de complexes de petite taille qui ne causent ni couleur ni turbidité.

Les polyphosphates ont la réputation d'être de bons agents séquestrants : ils forment avec le fer ferreux (et le manganèse) des complexes peu colorés, limitant la production d'eaux colorées. Les charges négatives réparties sur la chaîne polymérique des polyphosphates attirent l'ensemble des cations métalliques en solution. Harwood *et al.* (1995) ont déterminé par titration polarographique la capacité des polyphosphates à séquestrer le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et par titration potentiométrique le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Ainsi dans les solutions où le pH est proche de la neutralité, la séquestration de  $1 \text{ mg Fe}^{3+}$  requiert  $0,45 \text{ mg P}$ . En revanche, dans les mêmes conditions, la séquestration de  $1 \text{ mg Fe}^{2+}$  requiert  $3,22 \text{ mg P}$ . Ainsi la séquestration du fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$  exige sept fois moins de polyphosphates que celle du fer ferreux  $\text{Fe}^{2+}$ . Davis (1997) a montré que ce sont préférentiellement les hexamétaphosphates et les pyrophosphates qui séquestrent le fer. D'autre part, une fois séquestré, le fer résiste à l'oxydation.

Holm et Schock (1991) ont montré que les polyphosphates complexent plus facilement les ions métalliques que les orthophosphates. L'ordre préférentiel de séquestration des ions métalliques dépend de l'espèce de polyphosphates. Holm et Schock (1991) ont par ailleurs établi que la concentration d'un complexe formé en solution est fonction des concentrations en ion métallique et en ligand et de la constante de stabilité du complexe lui même.

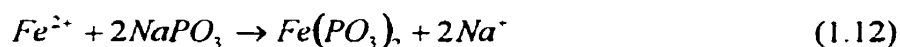
Par réaction à l'anode, le fer se retrouve en solution sous forme de fer ferreux ; deux voies se présentent alors à lui :

- soit il s'oxyde en fer ferrique :



$Fe(OH)_3$  est responsable des eaux rouges

- soit il est complexé par les phosphates :



La réaction (1.12) est favorisée pour deux raisons ; il semblerait d'une part que les ions ferreux aient plus d'affinité pour les phosphates que pour les hydroxydes. D'autre part, la cinétique de la deuxième réaction (1.12) est plus rapide que la cinétique de la première réaction (1.11); la réaction 1.11 comprend en effet toute une série de réactions intermédiaires.

Grâce à la spectroscopie infrarouge, Parfitt *et al.* (1975) sont parvenus à déterminer la structure des complexes fer-phosphate. À la surface des hydroxydes de fer,

deux groupements hydroxydes sont remplacés par une entité phosphate; des complexes très stables de la forme suivante sont alors formés:



Klueh *et al.* (1988) ont mis en évidence la compétition qui existe entre les ions calcium et les ions ferreux. En effet, en présence de calcium, le pourcentage de fer séquestré est beaucoup moins élevé qu'en absence de calcium : une concentration de 10 mg PO<sub>4</sub>/L pour une eau contenant des ions calcium (100 mg Ca<sup>2+</sup>) est beaucoup moins efficace au niveau de la séquestration du fer qu'une concentration de 2,5 mg PO<sub>4</sub>/L pour une eau qui ne contient pas ou peu de calcium. Ainsi dans une eau de dureté élevée, il y a moins de phosphates disponibles pour séquestrer le fer.

### **1.3.5 Les inhibiteurs à base de phosphates : biocides ou nutriments pour les bactéries ?**

Les polyphosphates de sodium peuvent, à dose élevée, ramollir les dépôts de corrosion et donc favoriser leur dissolution dans l'eau (Boffardi, 1993). Ainsi, les bactéries installées dans les couches les plus profondes des tubercules peuvent se retrouver en solution en contact direct avec les désinfectants. En revanche les travaux de Freiter *et al.* (1992) ont montré que les inhibiteurs de corrosion n'ont pas d'effet direct sur les populations de bactéries planctoniques et sessiles. Il est avant tout important de savoir si l'inhibiteur de corrosion utilisé est un biocide ou un nutriment pour les bactéries. Le cas des phosphates est particulier; d'une part ils dissolvent les tubercules de corrosion et mettent les bactéries en contact avec les désinfectants; d'autre part, ils constituent un

nutriment pour les bactéries. Cependant la corrosion bactérienne n'est pas la cause majeure de corrosion dans l'étude menée lors de ce projet.

### **1.3.6 Limites des inhibiteurs à base de phosphates**

Cordonnier (1997) rappelle que l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion à base de phosphates n'est pas sans effet sur l'environnement. La France et les pays de la CEE ont adopté la directive du 15 juillet 1980 et doivent délivrer des eaux répondant à des critères de qualité sur un grand nombre de paramètres : la concentration maximale acceptée (CMA) en phosphates est de 5 mg  $P_2O_5/L$  ce qui correspond à environ 8 mg  $PO_4/L$ . Godet (1998) mentionne que l'usage de sels de zinc associés aux orthophosphates est déconseillé du fait de leur impact éventuel sur l'environnement.

Dans plusieurs cas, les inhibiteurs à base de phosphates se sont révélés inefficaces ou décevants.

- Illinois State Water Survey : la corrosion du cuivre et du plomb s'est accélérée en présence de polyphosphates.
- Patterson *et al.* (1979) ont eux aussi observé une augmentation du taux de corrosion du plomb en présence d'orthophosphates de zinc.
- Schock *et al.* (1985) ont montré que les polyphosphates peuvent dissoudre le film protecteur sur les conduites et augmenter les concentrations de plomb (on attribue ce phénomène à l'effet dispersant des inhibiteurs).

Le principal problème lié à l'utilisation des polyphosphates est l'hydrolyse du lien O-P; les polyphosphates sont convertis en orthophosphates considérés comme de faibles inhibiteurs anodiques. Pour réduire ce phénomène d'hydrolyse, on peut choisir des

polyphosphates plus stables dont la longueur de chaîne varie entre 5 à 7 unités  $-\text{NaPO}_3-$ . Des températures élevées ou des pH extrêmes (bas ou élevés) accélèrent la réaction d'hydrolyse. Ainsi pour une bonne protection du métal, la gamme optimale de pH se situe entre 6,5 et 7,5. Klueh *et al.* (1988) ont étudié la dépolymérisation des polyphosphates et ont constaté que pour une concentration de 5 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ , à un pH de 7,0 et à une température de 18 °C, la dépolymérisation reste faible pendant les trois premiers jours. Il resterait donc suffisamment de polyphosphates en bout de réseau pour assurer la protection de la conduite. D'autre part, on peut considérer les polyphosphates comme une réserve d'orthophosphates. Rompré (1998) montre d'ailleurs que les orthophosphates de sodium sont efficaces contre la dissolution du fer. Cependant les orthophosphates et les polyphosphates de sodium sont inefficaces en eau stagnante ; au niveau des culs-de-sac les silicates de sodium sont plus efficaces.



## **CHAPITRE 2**

### **MATÉRIEL ET MÉTHODES**

Les essais ont été réalisés à l'usine Sainte Rose (Ville de Laval, Canada) à l'aide de six réacteurs annulaires construits à partir de deux sections de conduite de diamètres différents prélevées du réseau de distribution d'eau potable de Ville de Laval (trois réacteurs ont un diamètre de 8 pouces, les trois autres ont un diamètre de 6 pouces): trois réacteurs simulent des conditions d'écoulement turbulent ( $RA_1$ ,  $RA_8$  et  $RA_T$ , figure A1, ANNEXE A) et trois réacteurs simulent des conditions de stagnation ( $CS_1$ ,  $CS_2$  et  $CS_T$ , figure A2, ANNEXE A).

#### **2.1 Régime turbulent**

##### **2.1.1 Description des réacteurs**

Les trois réacteurs annulaires ont un diamètre de 200 mm (8 po.) et présentent des dépôts de corrosion d'environ 40 ans. Un rotor en PVC a été introduit à l'intérieur de la coquille en fonte; ce rotor est entraîné par un moteur à vitesse variable et assure un mélange parfait de l'eau grâce à quatre tunnels excentriques permettant la recirculation de l'eau de la base au sommet du réacteur. Le cisaillement à la paroi de la coquille du réacteur est proportionnel à la vitesse de rotation du rotor. Les conditions hydrauliques sont restées les mêmes tout au long de l'étude. Ainsi, la vitesse de rotation du rotor a été fixée à 40 tours/min. afin de générer des contraintes de cisaillement similaires à celles observées dans une conduite de distribution où la vitesse de l'eau est d'environ 0,3 m/s. En maintenant un débit d'alimentation d'environ 16 ml/min., un temps de rétention

hydraulique d'environ 5 heures est assuré. Les trois réacteurs sont placés dans une pièce climatisée à 20 °C.

La chaîne de traitement de l'usine comprend les unités suivantes : coagulation, floculation, décantation, filtration sur sable et anthracite et finalement désinfection avec du bioxyde de chlore. L'eau d'alimentation des trois réacteurs est prélevée à la sortie des filtres à sable et anthracite et subit différents traitements (ozonation, chaulage, chloration, et ajout d'un mélange d'orthophosphates et polyphosphates de sodium, pH de 7,5).

### **2.1.2 Déroulement des essais**

La première étape de l'étude a pour but de conditionner les trois réacteurs. Lors de cette étape, qui a duré environ deux mois, les trois réacteurs sont alimentés avec de l'eau prélevée à la sortie des filtres de l'usine de traitement Sainte-Rose qui a subi une filtration, ozonation et une chloration à un pH de 7,5, c'est l'eau de base.

Après cette période de conditionnement, la deuxième étape du projet est réalisée. Cette étape débute le 16/02/99 (jour 0) et s'achève le 07/06/99 (jour 111) pour le RA<sub>s</sub>, le 22/06/99 (jour 125) pour les RA<sub>I</sub> et RA<sub>T</sub>. Les réacteurs sont alimentés avec des eaux différentes. Le premier réacteur (RA<sub>I</sub>) reçoit de l'eau de base dans laquelle 1,0 mg PO<sub>4</sub>/L d'un mélange d'orthophosphates de sodium (30%) et de polyphosphates de sodium (70%) est ajouté, le deuxième réacteur (RA<sub>s</sub>) reçoit de l'eau de base enrichie de 8 mg PO<sub>4</sub>/L du même mélange d'orthophosphates et de polyphosphates et enfin le troisième réacteur reçoit l'eau de base uniquement, c'est le témoin (RA<sub>T</sub>). Il est important de noter que l'aspect interne du réacteur RA<sub>T</sub> est différent de celui des deux autres: corrosion uniforme, peu de tubercules de corrosion. Au cours de cette étape, 8 rinçages à vitesse

élevée ont été réalisés sur les RA<sub>T</sub> et RA<sub>I</sub> et 7 rinçages sur le RA<sub>g</sub>. Pour cela la vitesse du moteur du rotor intérieur du réacteur a été augmentée à 400 tours/min. afin de reproduire une vitesse près de la paroi de la conduite de 1 à 3 m/s. Le débit à l'effluent du réacteur a été augmenté à 800 ml/min. Chaque rinçage a duré environ 35 minutes.

La troisième étape débute par un nettoyage mécanique des trois réacteurs annulaires. Ce nettoyage a été réalisé manuellement grâce à des outils appropriés (marteau et burin). Suite à ce nettoyage, les stratégies suivantes sont appliquées: 1) le RA<sub>I</sub> est alimenté avec l'eau de base enrichie de 1,0 mg PO<sub>4</sub>/L; 2) le RA<sub>g</sub> est d'abord alimenté pendant 2 semaines avec l'eau de base contenant 4,0 mg PO<sub>4</sub>/L (traitement de passivation); par la suite la dose de polyphosphates est baissée à 1,0 mg/L de PO<sub>4</sub>; 3) le RA<sub>T</sub> est alimenté avec de l'eau de base.

### 2.1.3 Méthodes analytiques

La mesure du volume réel de chaque réacteur a été réalisée en remplissant d'eau chaque réacteur puis en la récupérant dans un cylindre gradué, volume  $V_1$ .

D'autre part, pour déterminer la densité massique en fer des dépôts de corrosion par unité de volume de dépôt (masse de fer/volume de dépôt) la procédure suivante a été adoptée.

1. Le volume réel  $V_1$  d'une section de conduite de longueur  $L$  a été déterminé (section du réseau de distribution) selon la procédure décrite précédemment.
2. Connaissant le diamètre interne  $d$  de la section de conduite, le volume théorique  $V_2$  est déterminé selon la formule:  $V_2 = \pi d^2 L / 4$ .

3. Les dépôts de corrosion (tubercules) occupent donc un volume  $V_T = V_2 - V_1$  à l'intérieur de la section de conduite.
4. L'intérieur de la section de conduite est gratté; les dépôts de corrosion sont recueillis et pesés, masse  $m$ .
5. L'analyse par diffraction aux rayons X de ces dépôts de corrosion a déterminé qu'ils sont composés à 32 % en masse de fer (Fe), le reste étant principalement de l'eau.
6. Les dépôts de corrosion contiennent donc une masse de fer de  $0,32m$  pour un volume  $V_T$ .
7. La densité massique en fer par volume de dépôts de corrosion est le rapport entre la masse de fer et le volume occupé par les dépôts dans la section de conduite:

$$d = 0,32m/(V_2 - V_1) = 0,32m/V_T$$

Cette densité a été évaluée à 0,44 g de fer par millilitre de tubercules.

Plusieurs méthodes sont disponibles pour déterminer la capacité des polyphosphates à réduire la dissolution du fer et à limiter la production d'eaux rouges.

On considère que le fer dissous est la proportion de fer qui passe à travers un filtre de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ . Pour déterminer la quantité de fer dissous la façon de procéder est la suivante. Un échantillon d'eau est recueilli à l'effluent d'un réacteur. Une fraction de l'échantillon homogénéisé est filtrée sur un filtre de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ . Les concentrations en fer total et dissous sont ensuite déterminées par colorimétrie à la phénanthroline (APHA *et al.*, 1992). Le rapport entre la concentration en fer dans le filtrat et la concentration en fer dans l'échantillon non filtré donne le pourcentage de fer dissous.

Le fer séquestré produit peu de turbidité. Pour déterminer si l'inhibiteur ajouté séquestre le fer, la courbe figurant la relation entre le fer total et la turbidité est tracée. En effet si la turbidité est constante quelle que soit la concentration en fer, alors le fer présent à l'effluent est sous forme séquestrée; si tel est le cas, la pente de la courbe Turbidité =  $f(\text{fer total})$  est faible.

La dernière méthode décrit la procédure utilisée pour déterminer la répartition des complexes fer-phosphates en fonction de leur taille (filtrations successives). Tout d'abord, un échantillon d'eau est recueilli à l'effluent d'un réacteur.

1. Une fraction de cet échantillon est conservée pour la mesure du fer et du phosphate total (Concentration  $C_0$ )
2. Le reste de l'échantillon est filtré ( $0,45 \mu\text{m}$ ). Une fraction du filtrat est conservée afin d'analyser le fer et les phosphates (Concentration  $C_1$ ).
3. Le reste du filtrat est filtré sur un filtre de porosité  $0,22 \mu\text{m}$ . Le filtrat est conservé afin de déterminer les concentrations de fer et de phosphates (Concentration  $C_2$ ).

La différence  $C_0 - C_1$  correspond à la concentration de complexes de fer ou de phosphates dont la taille est supérieure à  $0,45 \mu\text{m}$ . Le pourcentage massique des complexes de fer et de phosphates qui ont une taille supérieure à  $0,45 \mu\text{m}$  est obtenu en appliquant la formule  $(C_0 - C_1) \times 100 / C_0$ . De la même façon, le pourcentage de complexes dont la taille est comprise entre  $0,22 \mu\text{m}$  et  $0,45 \mu\text{m}$  est obtenu en appliquant la formule  $(C_1 - C_2) \times 100 / C_0$ . Le pourcentage massique des complexes qui ont une taille inférieure à  $0,22 \mu\text{m}$  est déterminé par la formule  $C_2 \times 100 / C_0$ .

Au cours des trois étapes de l'étude, des échantillons ont été prélevés trois fois par semaine à l'effluent des trois réacteurs au niveau de la tubulure de sortie. Les méthodes de mesure (turbidité, pH, résiduel de chlore, concentration en fer, en orthophosphates et en phosphates totaux, MES et MVES) sont décrites au tableau 2.1.

## **2.2 Régime laminaire**

### **2.2.1 Description des réacteurs**

Les trois réacteurs annulaires ont un diamètre de 150 mm (6 po.) et présentent des dépôts de corrosion âgés d'environ 40 ans. Des conditions hydrauliques de stagnation ont été imposées à l'intérieur des trois réacteurs en maintenant un débit d'alimentation d'environ 12 ml/min., ce qui assure un temps de rétention hydraulique d'environ 5 heures. Les trois réacteurs ont été placés dans une pièce climatisée à 20 °C.

La chaîne de traitement de l'usine comprend les unités suivantes : coagulation, floculation, décantation, filtration sur sable et anthracite et finalement désinfection avec du bioxyde de chlore. L'eau qui sert à alimenter les trois réacteurs est prélevée à la sortie des filtres à sable et anthracite et subit différents traitements (ozonation, chaulage, chloration, et ajout d'un mélange d'orthophosphates et polyphosphates de sodium ou de silicates de sodium, pH de 7,5).

### **2.2.2 Déroulement des essais**

La première étape de l'étude a pour but de conditionner les trois réacteurs simulant des culs-de-sac avec une eau filtrée, ozonée et chlorée. Lors de cette étape, qui a

duré environ deux mois, les trois réacteurs sont alimentés avec de l'eau prélevée à la sortie des filtres de l'usine Sainte-Rose. Cette eau qui a subi une ozonation et une chloration à un pH de 7,5 est appelée eau de base. Après la période de conditionnement, la deuxième étape du projet est réalisée. Les réacteurs sont alors alimentés avec des eaux différentes. Le premier réacteur ( $CS_1$ ) est alimenté avec de l'eau de base dans laquelle est ajouté 1,0 mg  $PO_4/L$  d'un mélange d'orthophosphates de sodium (30%) et de polyphosphates de sodium (70%), le deuxième réacteur ( $CS_2$ ) est alimenté avec de l'eau de base enrichie de 10 mg /L de silicates de sodium. Les silicates de sodium proviennent d'une solution contenant 24 à 36 % de silice (en poids) avec un rapport  $SiO_2/Na_2O$  de 3,22 et enfin le troisième réacteur reçoit de l'eau de base uniquement, c'est le témoin ( $CS_T$ ).

### 2.2.3 Méthodes analytiques

Pour déterminer le volume de tubercules à l'intérieur de chaque réacteur, la procédure suivante s'applique. Le réacteur est rempli d'eau; cette eau est ensuite récupérée dans un cylindre gradué, volume  $V_1$ . Le diamètre interne  $d$  théorique de la conduite étant connu, le volume théorique  $V_2$  du réacteur peut être déterminé. Le volume de tubercules correspond à la différence  $V_2 - V_1$ .

Au cours des trois étapes de l'étude, des échantillons ont été prélevés trois fois par semaine à l'effluent des trois réacteurs au niveau de la tubulure de sortie. Les analyses effectuées (turbidité, pH, résiduel de chlore, concentration en fer (limite de détection: 0,05 mg Fe/L), en orthophosphates et en phosphates totaux, MES et MVES) sont décrites au tableau 2.1.

**Tableau 2.1** Méthodes analytiques utilisées

Paramètre analysé	Méthode	Référence (APHA et al., 1992)
Fer total	Colorimétrie à la phénanthroline	3500-Fe D.
Fer dissous	Filtration sur 0,45 µm et colorimétrie à la phénanthroline	3500-Fe D.
pH	Électrométrie	4500-H <sup>+</sup> B.
Turbidité	Néphélométrie	2130 B.
Résiduel de chlore libre	Colorimétrie à la N,N-diéthyl-p-phénylènediamine (DPD)	4500-ClO <sub>2</sub> D.
Orthophosphates	Colorimétrie à l'acide ascorbique (≤ 1,0 mg PO <sub>4</sub> /L)	4500-P E.
	Colorimétrie à l'acide molybdovanadate (≥ 1,0 mg PO <sub>4</sub> /L)	4500-P C.
Phosphates totaux	Hydrolyse acide, colorimétrie à l'acide ascorbique (≤ 1,0 mg PO <sub>4</sub> /L)	4500-P E.
	Hydrolyse acide, colorimétrie à l'acide molybdovanadate (≥ 1,0 mg PO <sub>4</sub> /L)	4500-P C.
MES, MVES	Séchage au four à 103-105°C	2540 D.
	Séchage au four à moufle à 550°C	2540 E.



## **CHAPITRE 3**

# **EFFETS DES INHIBITEURS À BASE DE PHOSPHATES SUR LES DÉPÔTS DE CORROSION**

### **3.1 Impact de l'addition de polyphosphates de sodium sur l'efficacité de rinçages à vitesse élevée et sur les nettoyages mécaniques.**

#### **3.1.1 Problématique**

Plusieurs réseaux de distribution d'eau potable sont construits en partie ou en totalité avec des conduites en fonte grise sans revêtement intérieur. Au contact de l'eau, la corrosion de ce matériau peut causer des problèmes esthétiques, sanitaires ou hydrauliques. Le fer, lorsqu'il passe en solution, peut donner une coloration jaune ou rouge à l'eau; il peut lui donner un goût métallique prononcé, tacher les équipements de plomberie ou les vêtements lors de la lessive. De plus il a été observé que les produits de corrosion peuvent s'accumuler à des endroits spécifiques et former des tubercules qui, avec le temps, font augmenter le coefficient de friction des conduites et réduisent les sections utiles d'écoulement. Ces situations occasionnent des frais supplémentaires de pompage et des baisses de pression dans le réseau de distribution.

Il existe plusieurs méthodes pour récupérer la capacité hydraulique des conduites sans dégrader les qualités esthétiques de l'eau distribuée. La plus efficace, mais aussi la plus coûteuse, est le remplacement des conduites corrodées par des conduites neuves. Des solutions moins coûteuses sont disponibles; ainsi lorsque les conduites corrodées ont une

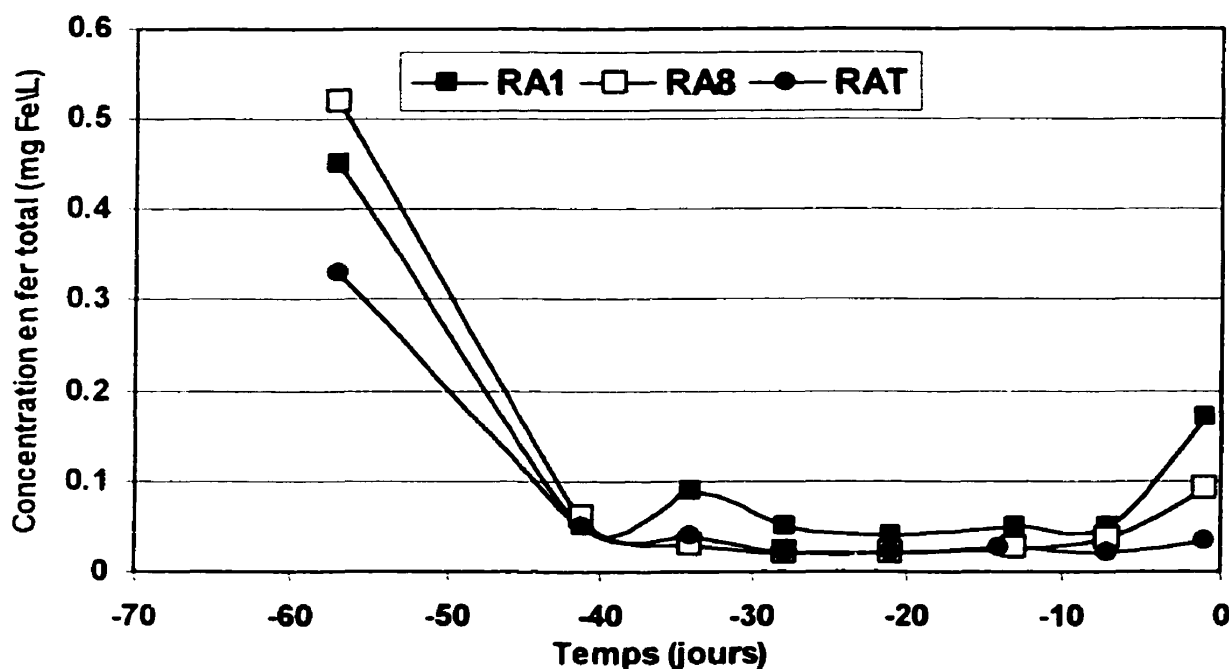
bonne résistance mécanique, il est possible d'enlever les tubercules à l'aide d'un nettoyage mécanique ou chimique. Ce nettoyage doit immédiatement être suivi d'un traitement anticorrosion afin d'éviter que les conduites remises à nu ne relarguent du fer et dégradent la qualité de l'eau. L'ajout d'inhibiteurs à base de phosphates peut limiter la corrosion des conduites mises à nu (Boffardi, 1993). Le traitement comprend deux étapes. La première étape, dont la durée est d'environ deux semaines, consiste à ajouter une dose élevée de phosphates (3 à 5 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) à l'eau de distribution afin de former une couche de passivation sur les parois internes des conduites. Par la suite, l'ajout d'une dose plus faible (1 à 2 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) permet d'entretenir le film protecteur. Enfin, il existe une dernière méthode, moins coûteuse que les deux premières, qui consiste à ajouter un léger excès d'inhibiteur de corrosion à base de phosphates. Cela permet de ramollir les tubercules et de les éliminer graduellement lors des rinçages du réseau de distribution. Ces rinçages perturbent la qualité de l'eau pendant quelques heures.

L'objectif de ce chapitre est de montrer l'efficacité des inhibiteurs de corrosion à base de phosphates au niveau de la gestion des dépôts de corrosion dans les conduites de distribution d'eau potable en fonte grise. Entre autre, les effets de l'addition de deux concentrations de polyphosphates (1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  et 8 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) sont comparés. L'efficacité d'un traitement de passivation (3 à 5 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  puis 1 à 2 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) au niveau de la stabilisation d'une conduite en fonte grise fraîchement nettoyée sera également vérifiée.

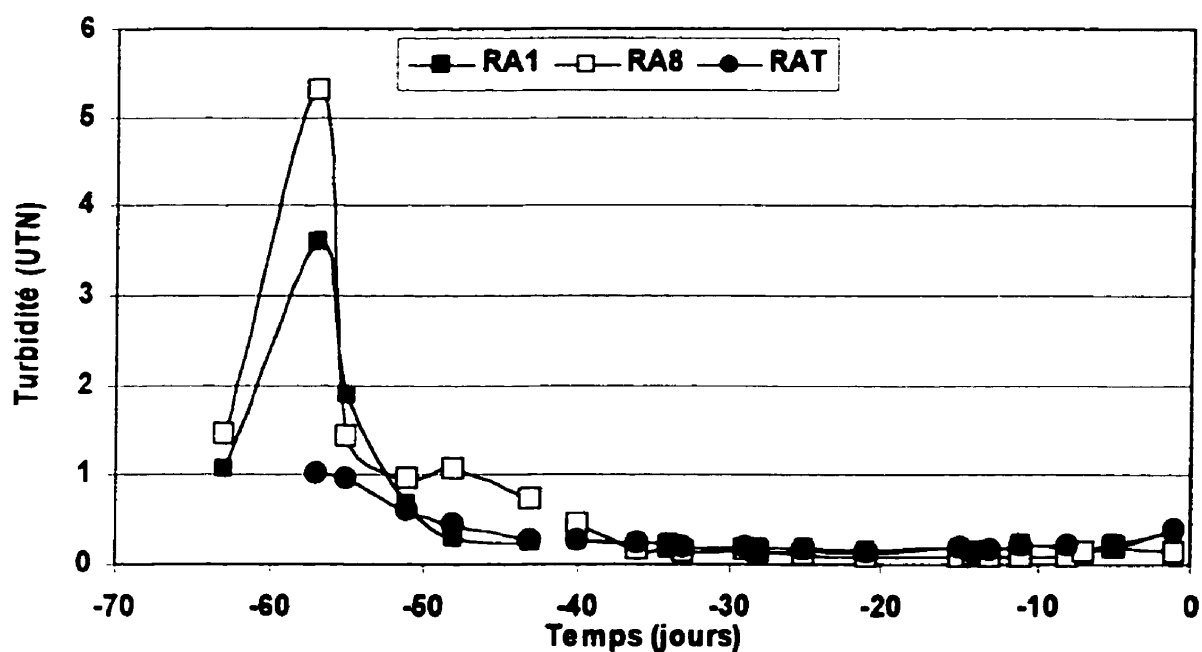
### 3.1.2 Addition de polyphosphates de sodium

#### Conditionnement des réacteurs

Le conditionnement des trois réacteurs à une eau filtrée, ozonée et chlorée a duré deux mois (16/12/98 : jour -63 au 16/02/99 : jour 0). Les figures 3.1 et 3.2 montrent l'évolution de la qualité de l'eau à l'effluent des trois réacteurs avant l'implantation des stratégies de contrôle de la corrosion ( $RA_I$ : 1 mg  $PO_4/L$ ,  $RA_8$ : 8 mg  $PO_4/L$ ,  $RA_T$ : EFOC). La qualité de l'eau à l'effluent des réacteurs annulaires s'est stabilisée très rapidement. En moins d'un mois, les concentrations en fer étaient sous la limite de détection de la méthode analytique (0,05 mg Fe/L) et les valeurs de turbidité inférieures à 0,2 UTN. Le jour 0 correspond au début de l'implantation des stratégies de contrôle de la corrosion.



**Figure 3.1** Concentration en fer à l'effluent de  $RA_I$ ,  $RA_8$  et  $RA_T$  (conditionnement)



**Figure 3.2** Turbidité à l'effluent de RA<sub>1</sub>, RA<sub>8</sub> et RA<sub>T</sub> au cours de la période de conditionnement

Au jour -57 une augmentation de la turbidité est observée à l'effluent des réacteurs RA<sub>1</sub> et RA<sub>8</sub>; cette augmentation est probablement due à la récente mise en eau des réacteurs qui a déstabilisé les dépôts de corrosion.

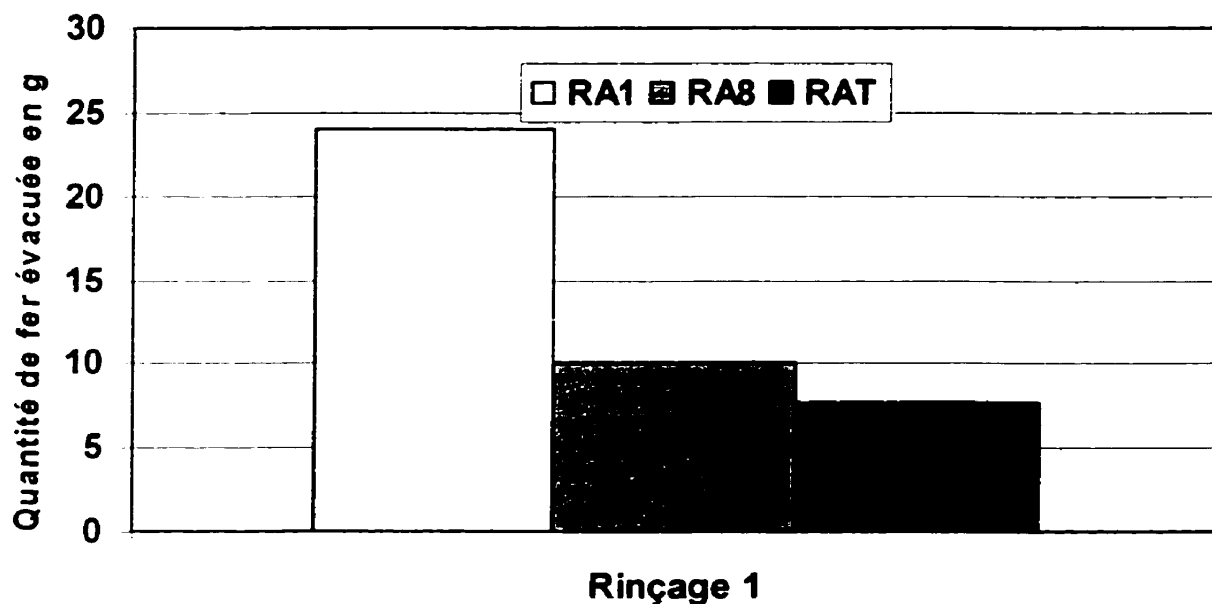
#### Ajout de polyphosphates et rinçages à vitesse élevée

Une semaine s'est écoulée entre le premier et le deuxième rinçage, entre le troisième et le quatrième ainsi qu'entre le quatrième et le cinquième rinçage; deux semaines se sont écoulées entre le deuxième et le troisième rinçage ainsi qu'entre le cinquième et le sixième rinçage; quatre semaines se sont écoulées entre le sixième et le septième rinçage, six semaines entre le septième et le huitième rinçage.

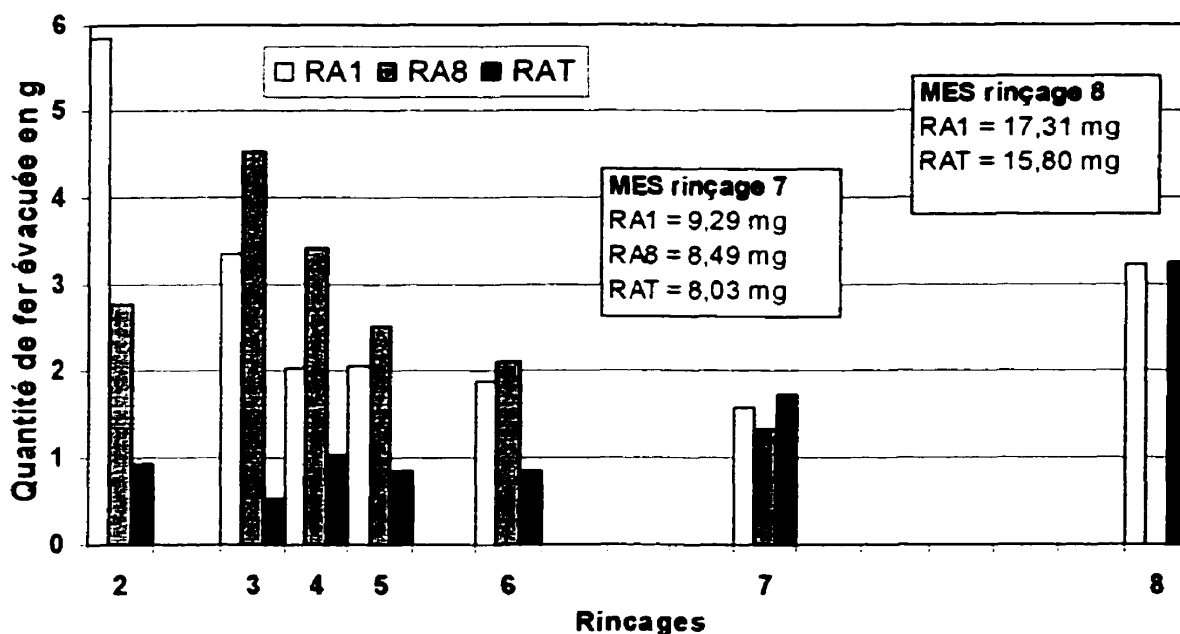
La concentration en fer, la turbidité et les MES ont été mesurées pendant les rinçages et entre les rinçages afin de vérifier que les dépôts de corrosion sont principalement évacués au cours des rinçages à vitesse élevée.

### Qualité de l'eau évacuée lors des rinçages

D'un rinçage à l'autre, les quantités de fer évacuées à l'effluent des réacteurs diminuent (figures 3.3 et 3.4). Toutefois le délai de 6 semaines entre les rinçages 7 et 8 a permis l'évacuation de deux fois plus de fer au cours du rinçage 8 pour les RA<sub>T</sub> et RA<sub>I</sub>.



**Figure 3.3** Quantité de fer évacuée à l'effluent des trois réacteurs lors du premier rinçage



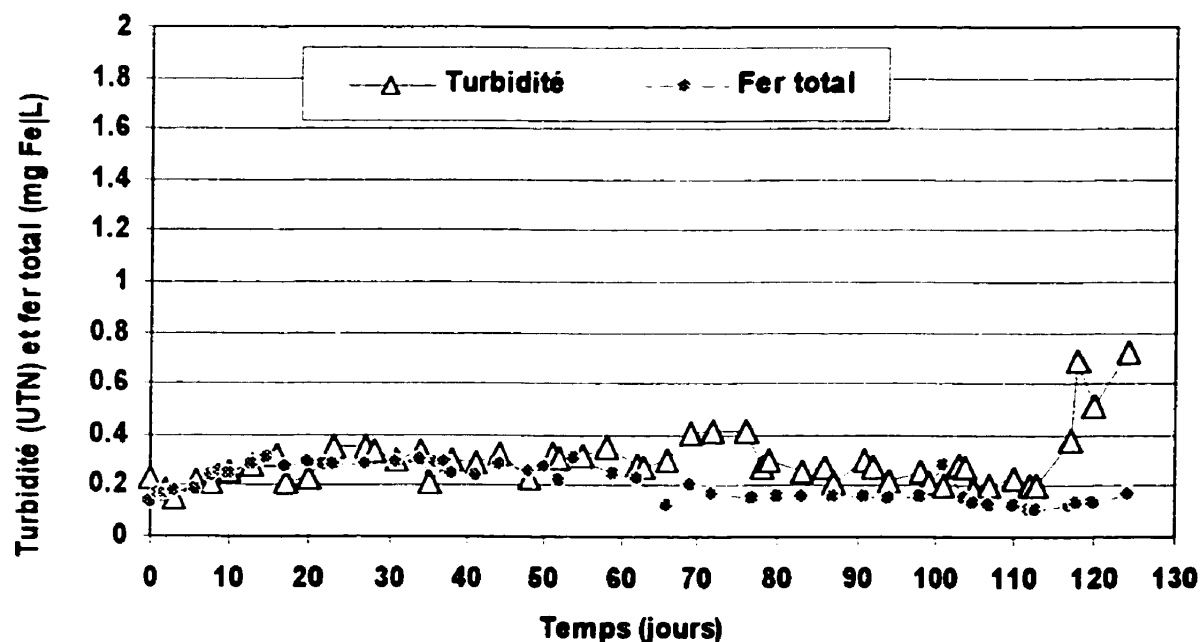
**Figure 3.4** Quantités de fer et de MES évacuées à l'effluent des trois réacteurs lors des différents rincages

En comparant les résultats du premier rinçage (figure 3.3) avec ceux des rincages subséquents (figure 3.4), on remarque que c'est au cours du premier rinçage que la quantité de fer évacuée est la plus importante. Les dépôts les plus meubles ont probablement été évacués lors de ce premier rinçage.

Afin de s'assurer que l'addition de polyphosphates ne favorise pas la dissolution du fer entre deux rincages, la quantité de fer évacuée entre chaque rinçage a été mesurée. Pour les trois réacteurs, la quantité de fer évacuée entre deux rincages est négligeable ( $< 50$  mg Fe). Cependant, durant la première semaine d'alimentation du RA<sub>8</sub> avec une concentration de  $8,0$  mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ , la présence occasionnelle de flocs jaunâtres d'aspect crémeux a été observée à l'effluent. D'après des analyses chimiques, il s'agit de

complexes fer-phosphates. Afin de s'assurer que les matières en suspension sont principalement évacuées au cours des rinçages, des analyses ponctuelles de MES ont été réalisées entre les rinçages; les concentrations mesurées sont effectivement négligeables ( $< 10^{-3}$  mg/L).

La quantité totale de fer évacuée à l'effluent du réacteur  $RA_1$  et à l'effluent du réacteur  $RA_8$  au cours des rinçages 2, 3, 4, 5, 6 et 7 est de 17 g dans les deux cas (somme des quantités de fer évacuées au cours des différents rinçages). Seulement 6 g de fer ont été évacués à l'effluent du réacteur  $RA_T$  au cours des mêmes rinçages (figure 3.4). Une dose élevée de phosphates ne facilite pas l'évacuation du fer; en effet il y a autant de fer évacué avec 1 mg  $PO_4/L$  qu'avec 8 mg  $PO_4/L$ . Contrairement aux deux autres, la corrosion à l'intérieur du réacteur  $RA_T$  est uniforme, peu de tubercules de corrosion sont présents. La figure suivante présente l'évolution de la qualité de l'eau à l'effluent du  $RA_T$ .



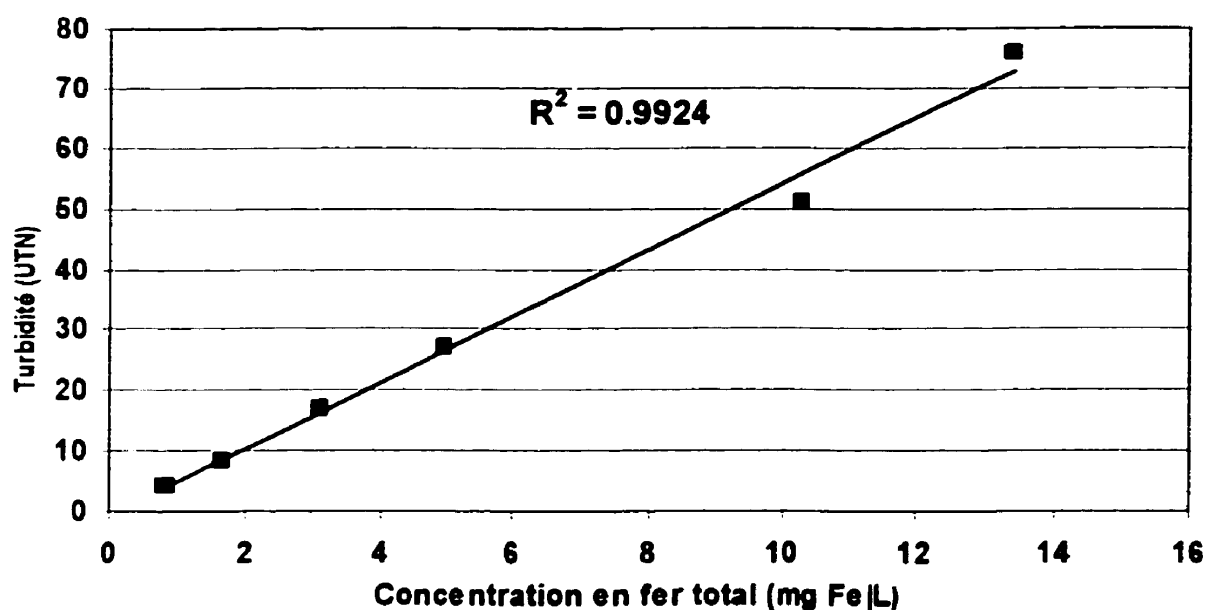
**Figure 3.5** Qualité de l'eau à l'effluent du  $RA_T$

À l'effluent du réacteur  $RA_T$ , la concentration en fer total se situe au même niveau aux jours 0 et 125 (jour du dernier rinçage); la turbidité a augmenté (figure 3.5). Comme l'aspect intérieur du réacteur témoin est très différent de celui des deux autres, il est difficile de comparer les résultats obtenus avec ce réacteur avec ceux des deux autres. Par la suite, nous comparerons uniquement les réacteurs  $RA_1$  et  $RA_8$  entre eux.

La figure 3.4 montre qu'il existe un lien entre les quantités de fer et les MES évacuées. En effet en comparant les résultats des rinçages 7 et 8 on observe que plus on évacue de MES, plus on évacue de fer. Pour chaque gramme de fer évacué 5 à 6 mg de MES sont évacués. Les rinçages ont eu lieu aux jours 6, 13, 27, 33, 41, 55, 83 ( $RA_8$ ) et 126 ( $RA_1$  et  $RA_T$ ).

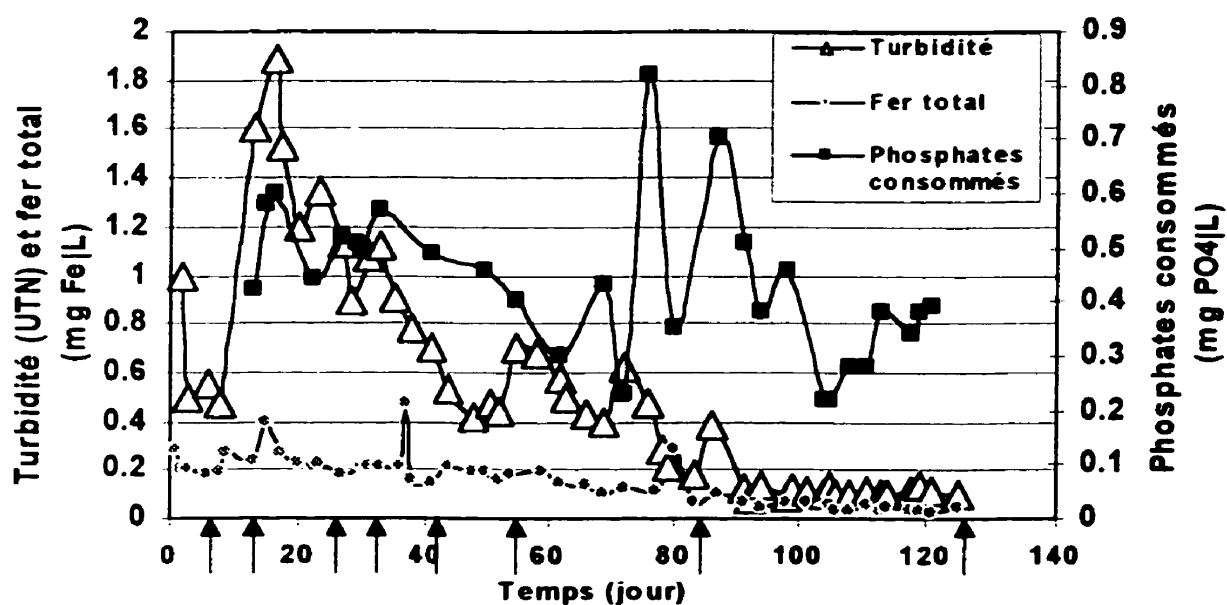
Le suivi de la turbidité et de la concentration en fer au cours des rinçages à vitesse élevée a montré qu'il existe une relation linéaire entre ces deux paramètres avec, dans 70 % des cas, un coefficient de corrélation supérieur ou égal à 0,99. La mesure de la turbidité permettrait donc de caractériser un rinçage à vitesse élevée. L'exemple du rinçage n° 4 réalisé sur le réacteur  $RA_1$  (figure 3.6) montre cette relation.



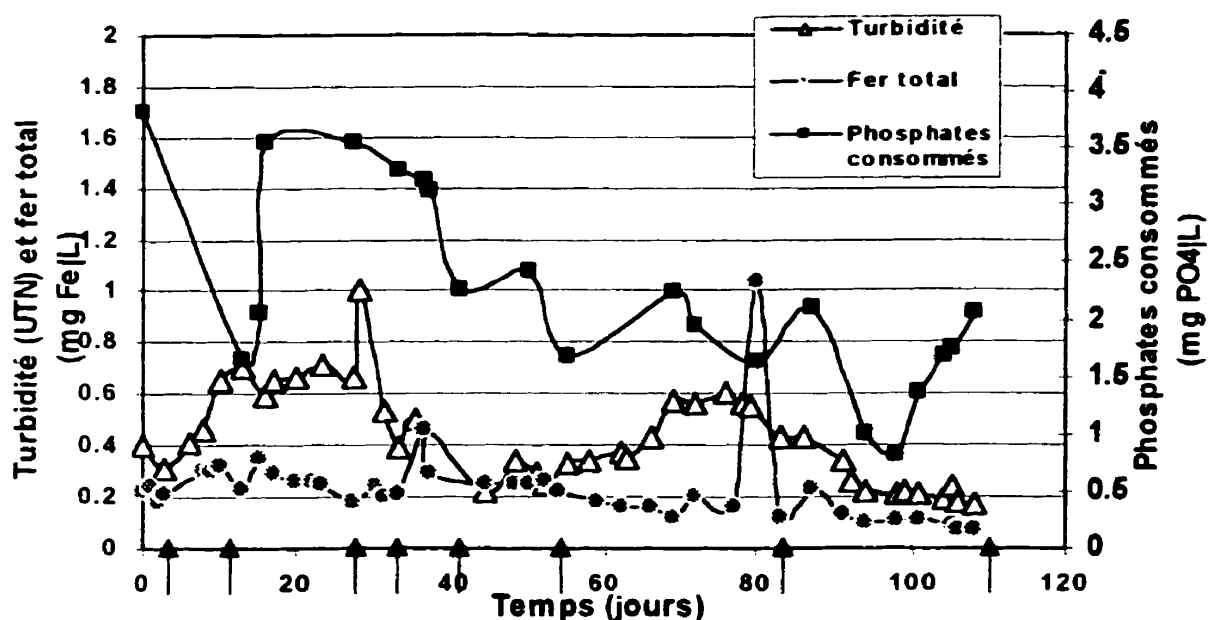


**Figure 3.6** Relation entre la turbidité et la concentration en fer total au cours d'un rinçage à vitesse élevée (RA<sub>1</sub>, rinçage n°4)

Les figures suivantes présentent l'évolution de la qualité de l'eau à l'effluent des réacteurs RA<sub>1</sub> et RA<sub>8</sub> entre les rinçages à vitesse élevée (flèches).



**Figure 3.7** Qualité de l'eau à l'effluent du RA<sub>1</sub>



**Figure 3.8** Qualité de l'eau à l'effluent du RA<sub>8</sub>

La qualité de l'eau à l'effluent des réacteurs RA<sub>1</sub> et RA<sub>8</sub> s'est globalement améliorée tout au long de cette deuxième étape: la concentration en fer total et la turbidité ont diminué (figures 3.7 et 3.8).

D'après les figures 3.7 et 3.8, un rinçage à vitesse élevée n'entraîne pas systématiquement une consommation accrue de phosphates à l'intérieur du réacteur. La consommation en phosphates a même tendance à diminuer tout au long de la période des rinçages. À la fin de la phase 2, l'observation visuelle de l'intérieur des réacteurs RA<sub>1</sub> et RA<sub>8</sub> a révélé l'accumulation de dépôts blancs à la surface de la paroi: il s'agit de complexes fer-phosphates dont l'analyse chimique a donné les résultats présentés au tableau 3.2.

**Tableau 3.1** Composition des dépôts sur la paroi interne des réacteurs

<b>% en poids</b>	<b>RA<sub>I</sub></b>	<b>RA<sub>8</sub></b>	<b>RA<sub>T</sub></b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>54</b>	<b>49</b>	<b>53</b>
<b>Fe</b>	<b>42,89</b>	<b>41,08</b>	<b>42,78</b>
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	<b>1,01</b>	<b>7,17</b>	<b>0,37</b>

Les dépôts formés sur la paroi des réacteurs sont très hydratés (environ 50 % d'eau) et sont composés de fer à plus de 40%. En revanche la composition en phosphates diffère selon les réacteurs. Les dépôts les plus riches en phosphates sont ceux du RA<sub>8</sub> (7,17 % PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) alimentés avec 8 mg PO<sub>4</sub>/L. Les dépôts présents à la surface du réacteur RA<sub>T</sub> contiennent 0,37 % de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> qui provient soit de l'eau de base soit de la conduite elle-même.

#### **Impact des rinçages unidirectionnels sur la récupération de volume**

L'analyse des dépôts de corrosion prélevés sur la conduite ayant servi à construire nos réacteurs a révélé qu'ils sont constitués à 32 % de fer (rapport massique). D'autre part la densité massique du fer a été estimée à 0,44 g Fe/ml de tubercules. Ainsi lorsque 0,44 g de fer est évacué, un volume de 1 ml est récupéré à l'intérieur du réacteur. À partir des quantités de fer évacuées au cours des rinçages à l'effluent des réacteurs annulaires, un estimé du volume de dépôts de corrosion évacué a été réalisé. Le tableau suivant présente ces résultats.

**Tableau 3.2** Volume récupéré dans les trois réacteurs suite aux rinçages unidirectionnels

Rinçages	Volume récupéré en ml		
	RA <sub>I</sub>	RA <sub>8</sub>	RA <sub>T</sub>
2	13	6	2
3	8	10	1,2
4	5	8	2,3
5	5	6	2
6	4,3	5	2
7	4	3	4
Cumulatif	40	38	14
8	7,3	Pas de rinçage	7,4

Le premier rinçage ayant permis l'évacuation des dépôts les plus meubles, seules les récupérations de volume réalisées au cours des rinçages 2 à 8 figurent dans le tableau 3.3. À l'issu du septième rinçage les volumes totaux récupérés dans les réacteurs RA<sub>I</sub> et RA<sub>8</sub> sont similaires (environ 40 mL). L'effet émulsifiant d'une dose élevée de polyphosphates n'est donc pas plus efficace que celui d'une dose de maintien.

La fréquence des rinçages semble avoir un impact sur la récupération de volume réalisée; en laissant plus de temps aux phosphates pour réagir (c'est-à-dire en augmentant le délai entre deux rinçages), on augmente sensiblement la quantité de fer évacuée donc le volume récupéré. Six semaines se sont écoulées entre le rinçage 7 et 8; la récupération de volume à l'issu du rinçage 8 est d'environ 7 ml pour le RA<sub>I</sub> contre 4 ml à l'issu du rinçage 7.

La comparaison entre les réacteurs RA<sub>I</sub> et RA<sub>8</sub> montre clairement que l'addition d'une dose élevée de polyphosphates (8,0 mg PO<sub>4</sub>/L) n'est pas une stratégie plus efficace

que l'addition d'une dose de maintien (1,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) au niveau de l'efficacité des rinçages; en effet on n'évacue pas plus de dépôts de corrosion avec une dose élevée de polyphosphates qu'avec une dose de maintien. Il est donc plus économique d'ajouter une dose de maintien (1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) d'autant plus que cette concentration permet de maintenir une concentration en fer et une turbidité basses.

Par ailleurs l'addition de 1,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  ou même 8,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  n'a pas occasionné de dégradation à long terme de la qualité de l'effluent des réacteurs annulaires entre les différents rinçages (figures 3.6 et 3.7). L'observation visuelle de l'intérieur des réacteurs au cours de l'étape 2 n'a pas révélé de problème de retuberculisation (accumulation de complexes de phosphates à la paroi de la conduite).

### **Nettoyage mécanique des réacteurs annulaires**

Le nettoyage mécanique de  $\text{RA}_8$  a eu lieu le 07/06/99 (jour 111), celui de  $\text{RA}_1$  et  $\text{RA}_T$  a eu lieu le 22/06/99 (jour 126). Ces nettoyages consistent à enlever, grâce à un marteau et un burin, l'ensemble des dépôts de corrosion présents sur la paroi interne (tubercules et dépôts uniformes) afin de la mettre à nu. Les tubercules dans les deux réacteurs alimentés avec des polyphosphates ont été plus faciles à enlever que dans le réacteur témoin. Les figures suivantes présentent l'impact du nettoyage mécanique sur l'évolution de la qualité de l'eau à l'effluent des trois réacteurs avant et après les nettoyages mécaniques (jour 0 sur les graphes).

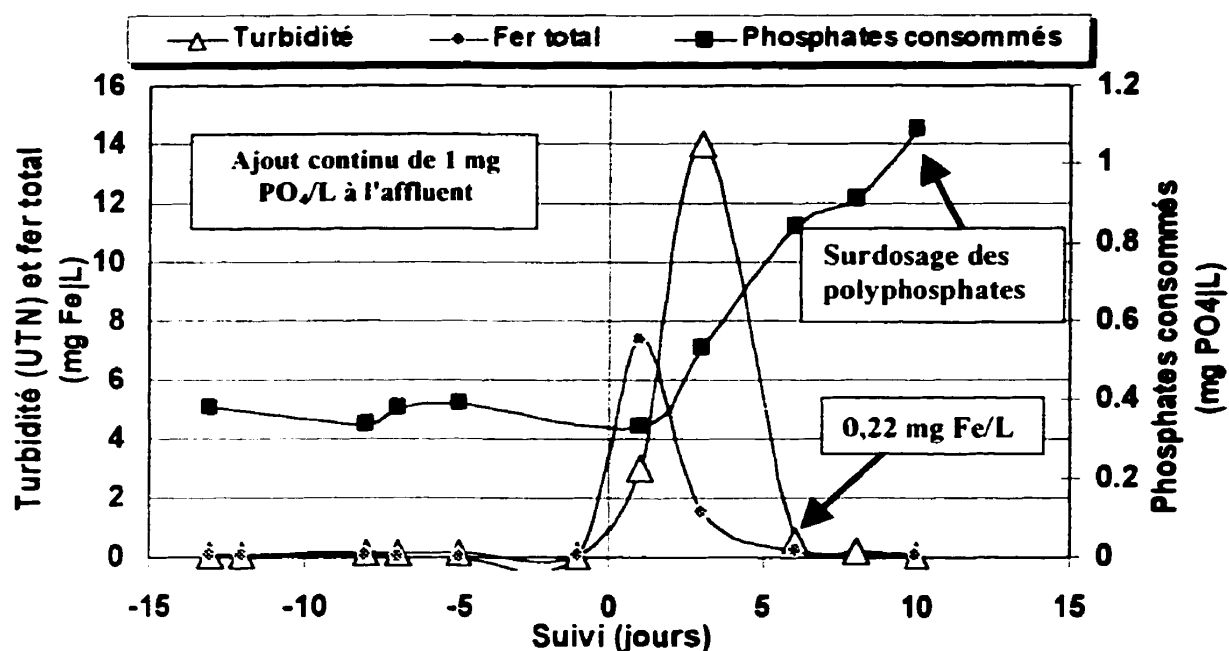


Figure 3.9 Impact du nettoyage mécanique sur la qualité de l'eau à l'effluent de RA<sub>1</sub>

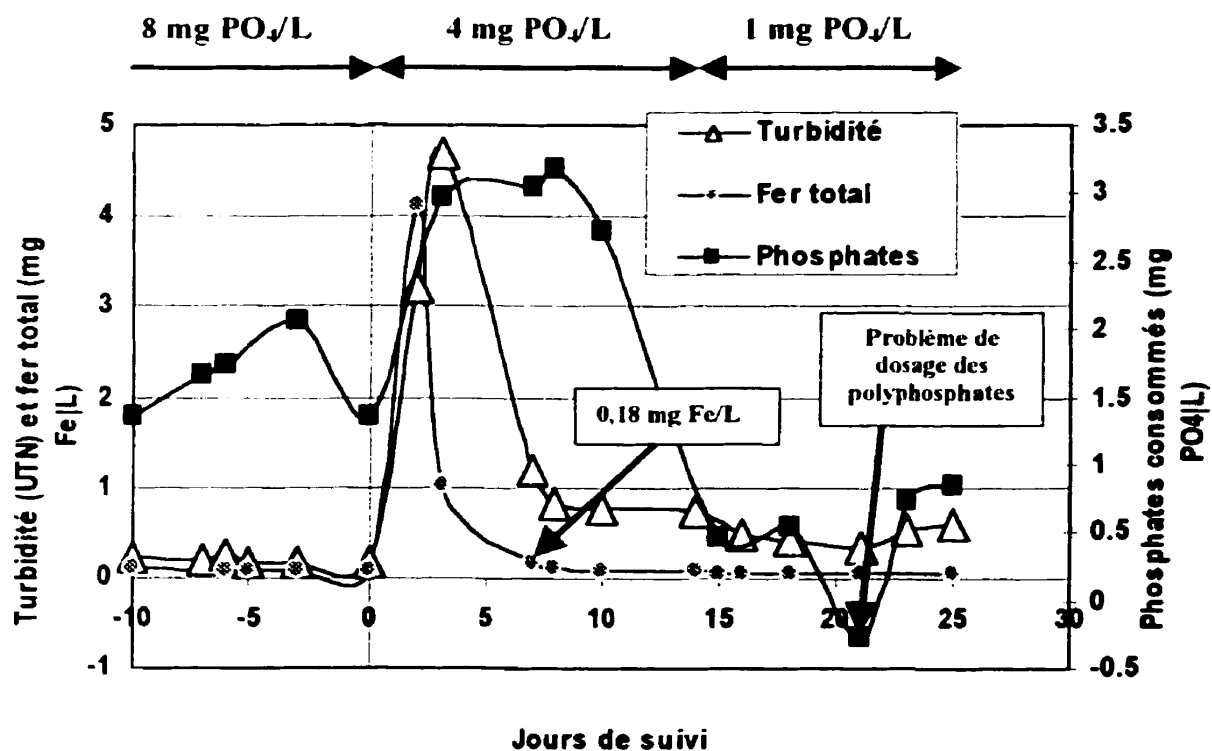
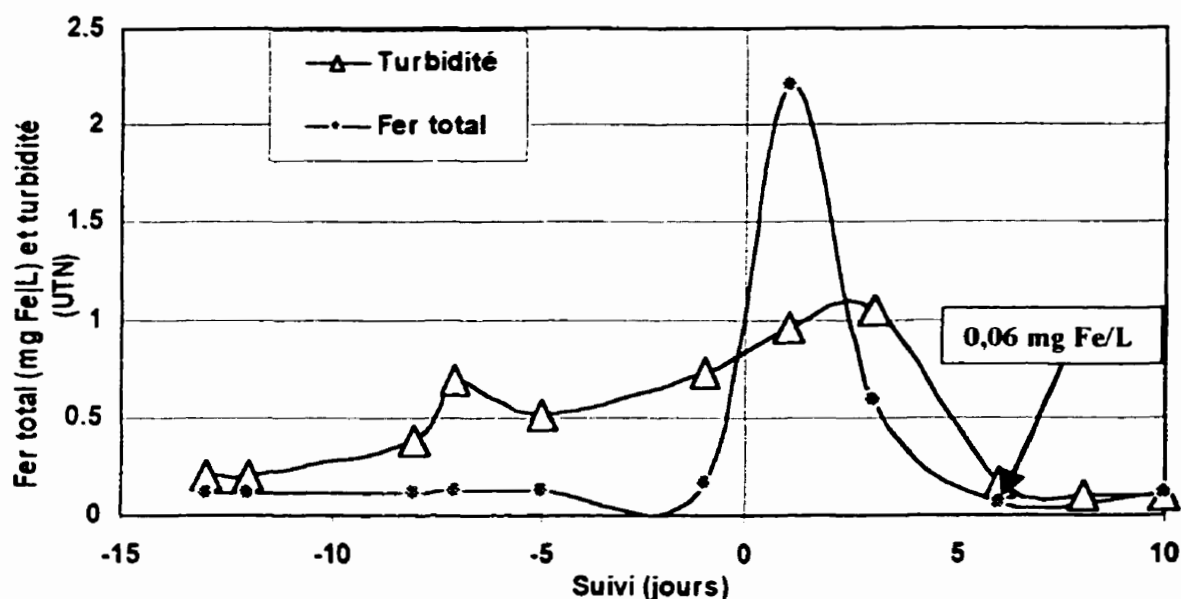


Figure 3.10 Impact du nettoyage mécanique sur la qualité de l'eau à l'effluent de RA<sub>8</sub>



**Figure 3.11** Impact du nettoyage mécanique sur la qualité de l'eau à l'effluent de RA<sub>T</sub>

Les figures 3.9, 3.10 et 3.11 montrent que la qualité de l'effluent des trois réacteurs est affectée par les nettoyages mécaniques. Cependant cette période de perturbation est relativement courte: les concentrations en fer diminuent très rapidement (en 6 jours environ) sous le seuil de détection de la méthode analytique (0,05 mg Fe/L). Toutefois, après 7 jours, la turbidité est encore de 1,2 UTN à l'effluent de RA<sub>8</sub> contre 0,6 UTN à l'effluent de RA<sub>1</sub> et 0,17 UTN à l'effluent de RA<sub>T</sub>. Un traitement de passivation n'est donc pas plus efficace qu'un traitement de maintien (RA<sub>1</sub>) pour prévenir le relargage de fer à partir de la paroi d'une conduite nouvellement nettoyée. De plus le réacteur témoin s'est stabilisé aussi rapidement que les deux réacteurs alimentés avec des polyphosphates de sodium et à des niveaux de fer et de turbidité inférieurs.

Une conduite mise à nu consomme plus de phosphates qu'une conduite recouverte de vieux dépôts de corrosion. Lors de cette troisième étape, RA<sub>1</sub> consomme en moyenne

80 % des polyphosphates ajoutés contre seulement 30 à 40 % lors de la deuxième étape. Suite au nettoyage, RA<sub>8</sub> consomme en moyenne 70 % des polyphosphates ajoutés contre 20 à 30 % lors de la deuxième étape. On peut expliquer l'augmentation de la consommation en phosphates par le fait que l'attraction électronique est accrue et les sites d'attachement des complexes de phosphates plus nombreux.

Certaines restrictions doivent cependant être émises. Il est évident que les réacteurs annulaires utilisés pour l'étude ne simulent pas exactement un réseau réel. La présence du rotor diminue le volume de liquide de façon importante ce qui augmente le rapport «Surface de contact/Volume d'eau» et donne une réponse amplifiée aux variations des conditions de traitement; le débit est constant jour et nuit et il n'y a pas de variation de température ni de la qualité de l'eau. Cependant ces réacteurs sont de bons outils pour étudier l'action d'inhibiteurs de corrosion sur de vieux dépôts de corrosion.

L'ensemble des résultats montre que l'addition d'une dose de maintien de 1,0 mg PO<sub>4</sub>/L constitue une stratégie intéressante pour la gestion des dépôts de corrosion au sein d'un réseau de distribution d'eau potable. En effet cette concentration permet non seulement d'augmenter le rendement des rinçages à vitesse élevée mais permet aussi d'assurer une bonne qualité de l'eau: concentration en fer sous la limite de détection de la méthode analytique (< 0,05 mg Fe/L) et turbidité faible (< 0,02 UTN).

En revanche, contrairement à ce que prévoit la théorie, une concentration élevée en polyphosphates (8,0 mg PO<sub>4</sub>/L) ne donne pas de meilleurs résultats qu'une dose de



maintien en régime d'écoulement turbulent. Les résultats obtenus montrent aussi que le traitement de passivation (4,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  puis 1,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ,  $\text{RA}_8$ ) d'une conduite fraîchement nettoyée n'est pas plus efficace que l'ajout d'une dose de maintien (1,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ,  $\text{RA}_1$ ).

Même si l'addition de polyphosphates dans un réseau de distribution est une stratégie de lutte contre la corrosion à long terme, il n'en demeure pas moins que cela semble être la stratégie la plus économique.

Lorsque des problèmes d'eaux rouges et jaunes se manifestent dans un réseau de distribution d'eau potable, l'addition de 1,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  permet de diminuer la quantité de fer en solution ainsi que la turbidité. D'autre part l'addition d'une dose de maintien de polyphosphates a l'avantage d'augmenter le rendement des rinçages unidirectionnels effectués une à deux fois par année afin de récupérer une partie de la capacité hydraulique. En revanche, effectuer le nettoyage mécanique de conduites corrodées est une stratégie complexe qui cause une dégradation temporaire de la qualité de l'eau distribuée (environ une semaine) et peut forcer les distributeurs d'eau à installer des purges afin de réduire les concentrations en fer dans l'eau et maintenir une bonne qualité de l'eau distribuée. À moins d'installer des purges pour garantir une bonne qualité de l'eau distribuée, il n'est pas envisageable de nettoyer un réseau au complet: seules les conduites les plus problématiques peuvent l'être.

### **3.2 Stratégies à adopter en conditions d'eau stagnante**

#### **3.2.1 Problématique**

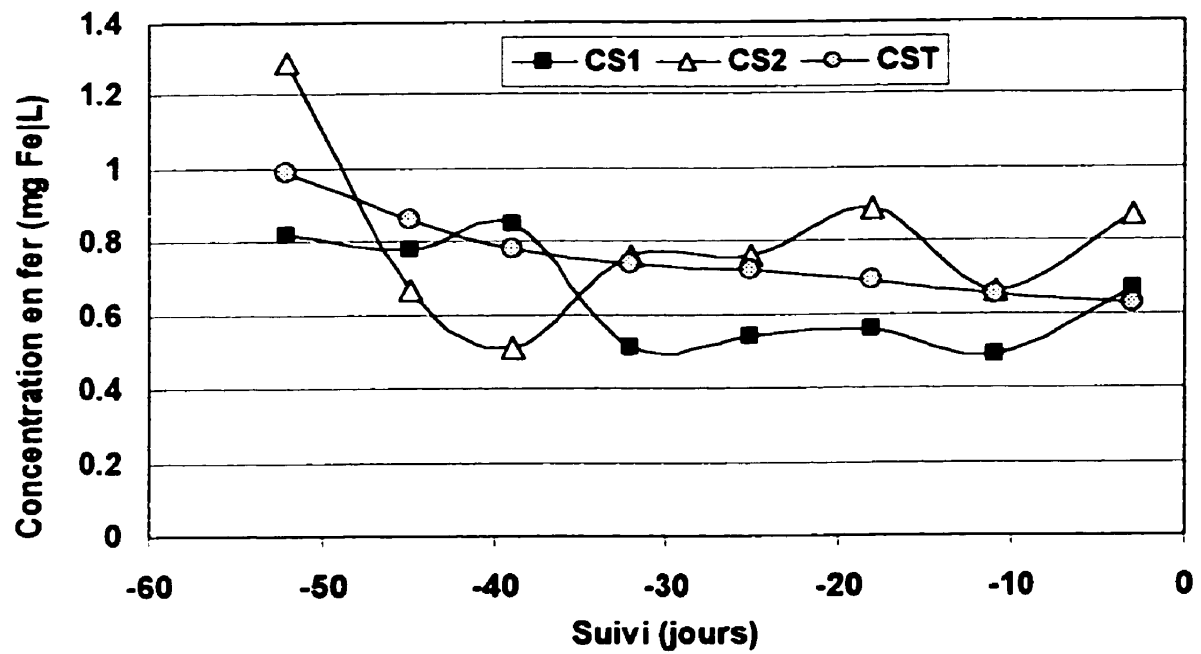
Dans les réseaux de distribution d'eau potable, les problèmes d'eaux rouges et jaunes (dissolution du fer) et noires (dissolution du manganèse) se manifestent généralement dans les culs-de-sac; ces problèmes provoquent des plaintes de la part des consommateurs. L'addition d'inhibiteurs de corrosion, tels les polyphosphates de sodium et les silicates de sodium, est une des stratégies envisageables pour contrôler la dissolution du fer dans les culs-de-sac.

L'addition de polyphosphates n'est pas recommandée en conditions stagnantes; en effet les polyphosphates sont plus efficaces lorsque les conditions sont propices à leur diffusion vers la paroi métallique c'est-à-dire dans des conditions hydrauliques turbulentes ou lorsque leur concentration est élevée (Boffardi, 1993). En revanche il existe un autre type d'inhibiteur de corrosion, les silicates de sodium, pour lesquels des conditions hydrauliques de stagnation favorisent la formation d'un film protecteur silicaté à la paroi métallique. Ainsi, s'ils sont injectés en tête d'un réseau d'eau potable, ils peuvent agir en fin de réseau ou dans les branchements où les eaux sont stagnantes.

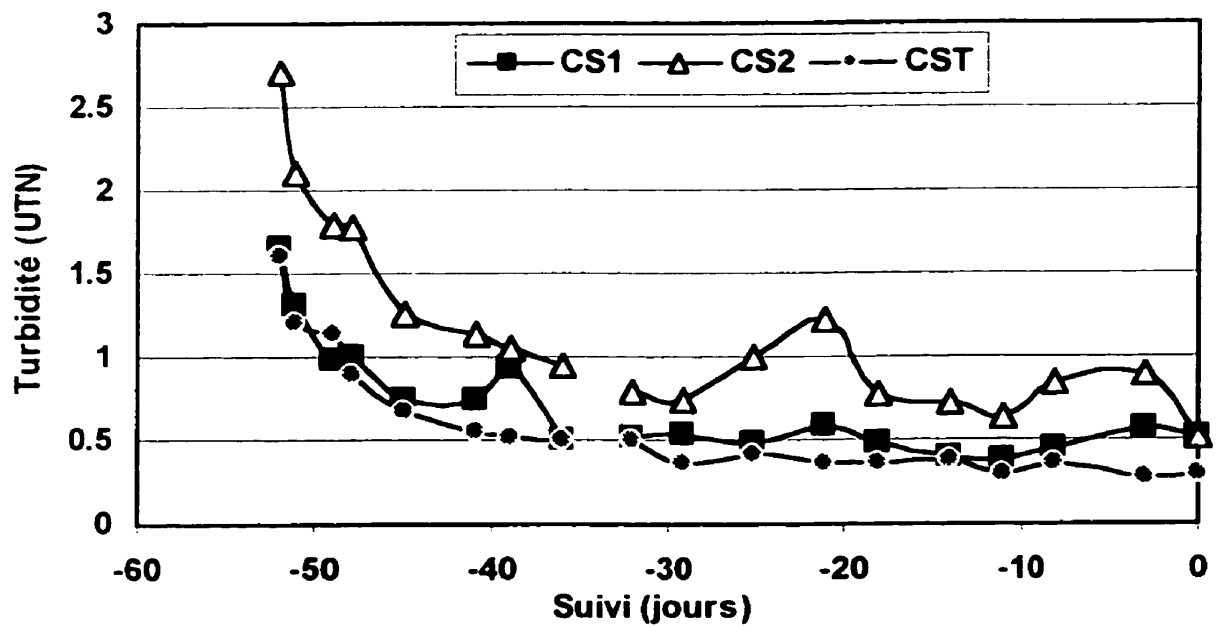
#### **3.2.2 Addition de silicates de sodium et de polyphosphates de sodium en culs-de-sac**

##### **Conditionnement des réacteurs**

Le conditionnement des trois réacteurs à une eau filtrée, ozonée et chlorée a duré deux mois (12/02/99 au 14/04/99). Les figures 3.12 et 3.13 présentent les variations de la qualité de l'effluent des trois réacteurs avant l'implantation des stratégies de contrôle de la corrosion.



**Figure 3.12** Concentration en fer à l'effluent de CS<sub>1</sub>, CS<sub>2</sub> et CS<sub>T</sub> au cours de la période de conditionnement

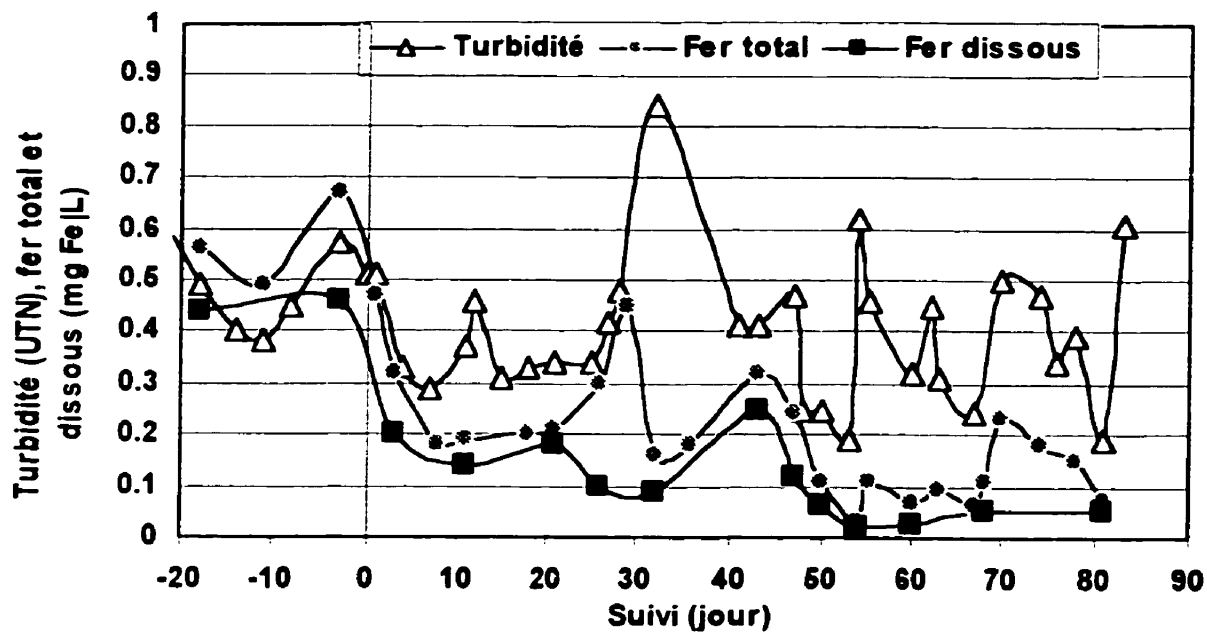


**Figure 3.13** Turbidité à l'effluent de CS<sub>1</sub>, CS<sub>2</sub> et CS<sub>T</sub> au cours de la période de conditionnement

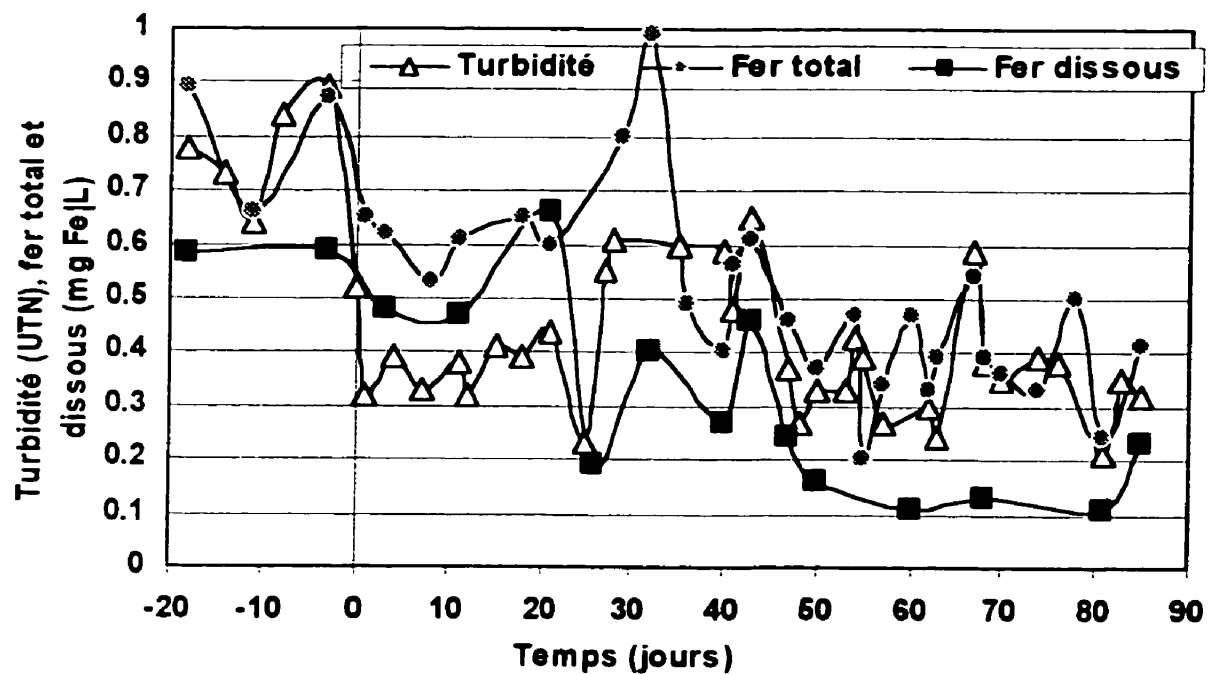
La qualité de l'effluent des réacteurs annulaires s'est stabilisée en vingt jours environ à l'effluent des trois réacteurs mais elle reste médiocre (figures 3.12 et 3.13); à la fin de la période de conditionnement la concentration en fer se situe entre 0,6 et 0,9 mg Fe/L à l'effluent des réacteurs CS<sub>1</sub>, CS<sub>2</sub> et CS<sub>T</sub> tandis que les valeurs de turbidité sont de 0,4 UTN pour CS<sub>T</sub>, 0,5 UTN pour CS<sub>1</sub> et pour CS<sub>2</sub>. Après le conditionnement, l'implantation des stratégies de contrôle de la corrosion a débuté : ajout de polyphosphates de sodium (CS<sub>1</sub>) et de silicates de sodium (CS<sub>2</sub>).

### **Impact des stratégies de contrôle de la corrosion à court et moyen terme**

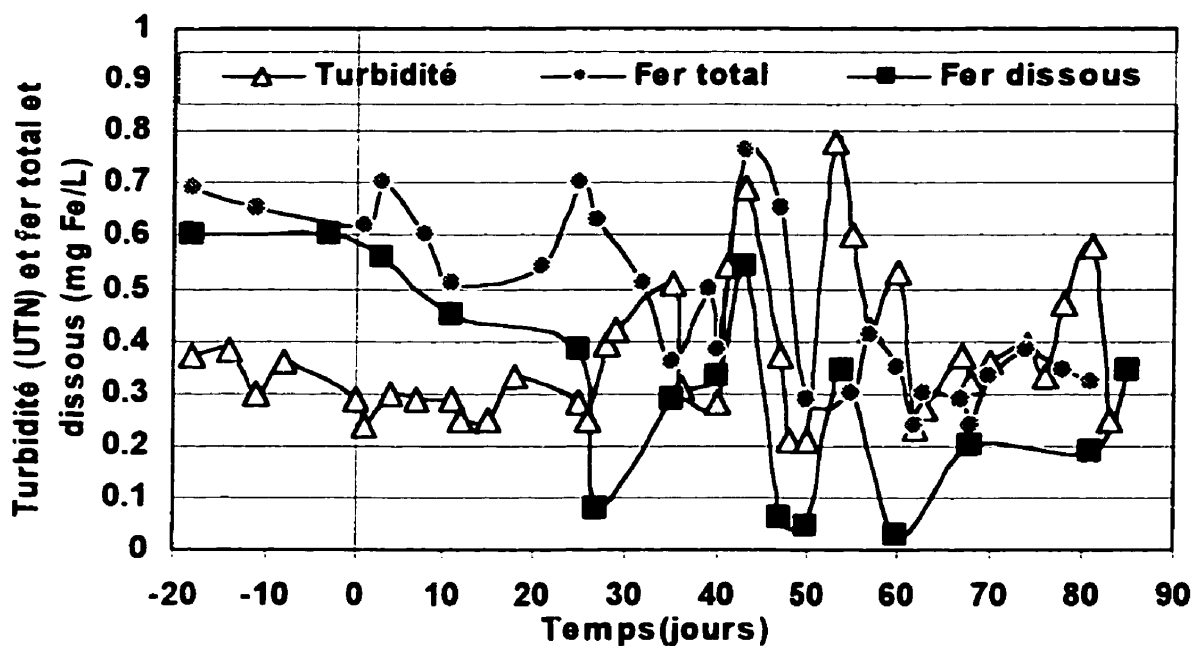
La deuxième étape a commencé le 08/04/99 (jour 0), elle s'est achevée le 30/06/99 (jour 83). Le réacteur CS<sub>1</sub> est alimenté avec 1 mg PO<sub>4</sub>/L; le réacteur CS<sub>2</sub> avec 10 mg SiO<sub>2</sub>/L et le réacteur CS<sub>T</sub> est alimenté avec l'eau de base. Les figures 3.14, 3.15, 3.16 montrent l'évolution de la turbidité et des concentrations en fer total et dissous à l'effluent des réacteurs CS<sub>1</sub>, CS<sub>2</sub> et CS<sub>T</sub> pendant l'addition des inhibiteurs de corrosion.



**Figure 3.14** Qualité de l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub>



**Figure 3.15** Qualité de l'effluent du réacteur CS<sub>2</sub>



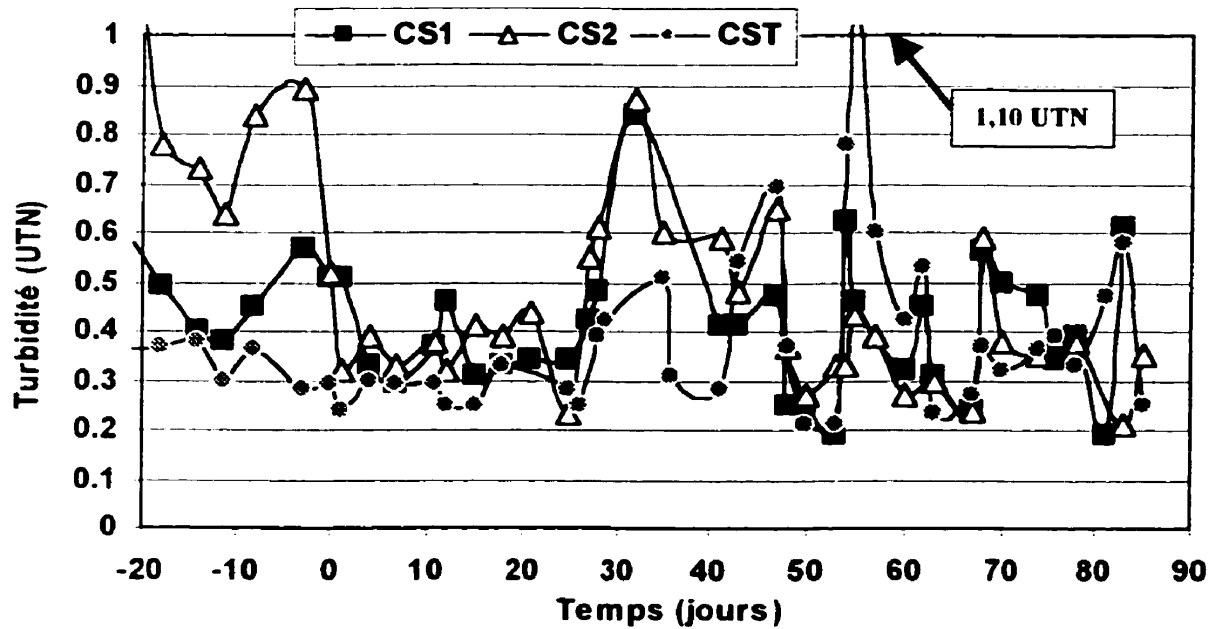
**Figure 3.16** Qualité de l'effluent du réacteur témoin CS<sub>T</sub>

#### Impact immédiat de l'addition d'inhibiteurs de corrosion

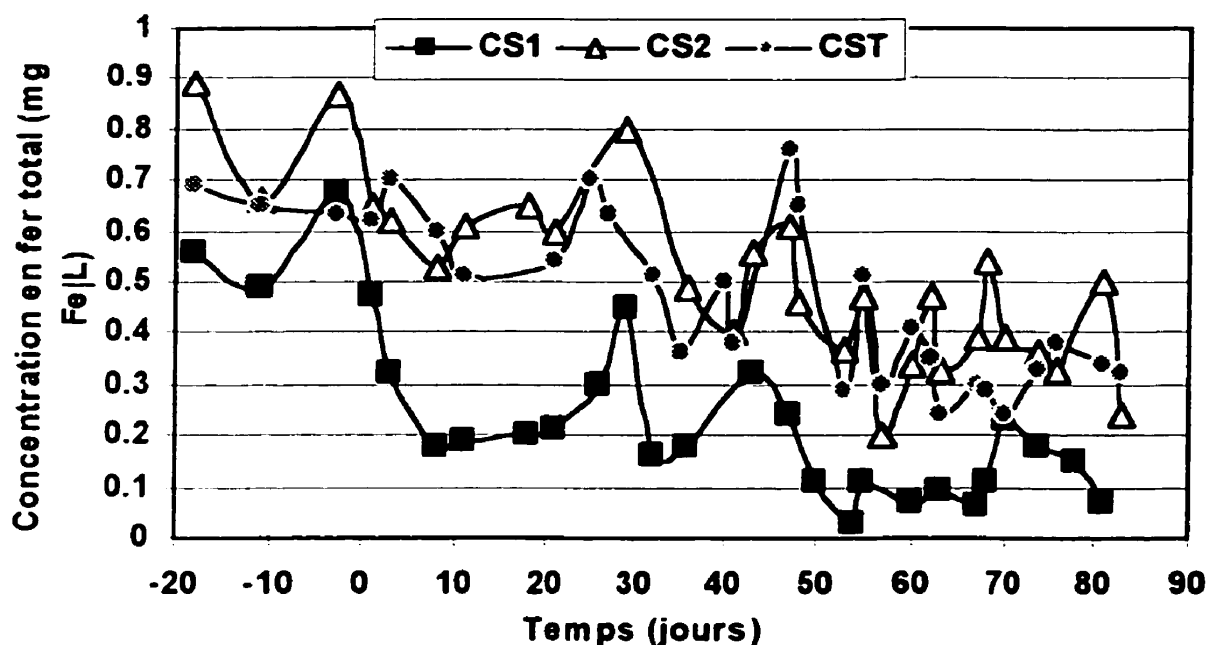
D'après la figure 3.14, la turbidité baisse pendant les vingt premiers jours de l'addition de 1 mg PO<sub>4</sub>/L de polyphosphates à l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub>. Elle passe de 0,48 UTN à 0,37 UTN; la concentration en fer total passe quant à elle en moyenne de 0,50 mg Fe/L à 0,20 mg Fe/L. À l'effluent du CS<sub>2</sub> (figure 3.15) la turbidité passe en moyenne de 0,80 UTN à 0,35 UTN et la concentration en fer de 0,81 mg Fe/L en moyenne à 0,61 mg Fe/L après vingt jours d'addition des silicates. La figure 3.16 indique que la turbidité et le fer restent constants à l'effluent du réacteur CS<sub>T</sub> qui n'a subi aucun traitement particulier: du jour -20 au jour 20, la valeur moyenne de la turbidité est de 0,31 UTN et la concentration en fer est en moyenne de 0,61 mg Fe/L.

### Impact à plus long terme de l'addition des inhibiteurs de corrosion

Les figures 3.17 et 3.18 présentent les évolutions comparatives de la turbidité et des concentrations en fer à l'effluent des trois réacteurs.



**Figure 3.17** Turbidité à l'effluent des réacteurs CS<sub>1</sub>, CS<sub>2</sub> et CS<sub>T</sub>



**Figure 3.18** Fer total à l'effluent des réacteurs CS<sub>1</sub>, CS<sub>2</sub> et CS<sub>T</sub>

La turbidité a d'abord baissé suite à l'ajout d'inhibiteurs. Par la suite (après 20 jours) des oscillations de turbidité importantes sont observées (Figure 3.17). Le type d'écoulement (régime laminaire) et la configuration des réacteurs ont sûrement engendré des courants d'eau préférentiels dans la partie centrale limitant les contacts entre la paroi et les inhibiteurs, ce qui explique que la qualité de l'eau se soit dégradée. Il ne semble pas que l'ajout d'inhibiteur ait un effet marqué sur le contrôle de la turbidité. L'instabilité est particulièrement importante pour les réacteurs CS<sub>2</sub> et CS<sub>T</sub> : les valeurs de turbidité oscillent entre 0,2 et 1,1 UTN à l'effluent du CS<sub>T</sub> et entre 0,2 et 0,9 UTN à l'effluent du CS<sub>2</sub>. Entre les jours 20 et 85 (fin de l'étude) la turbidité moyenne à l'effluent des trois réacteurs est la même: 0,40 UTN.

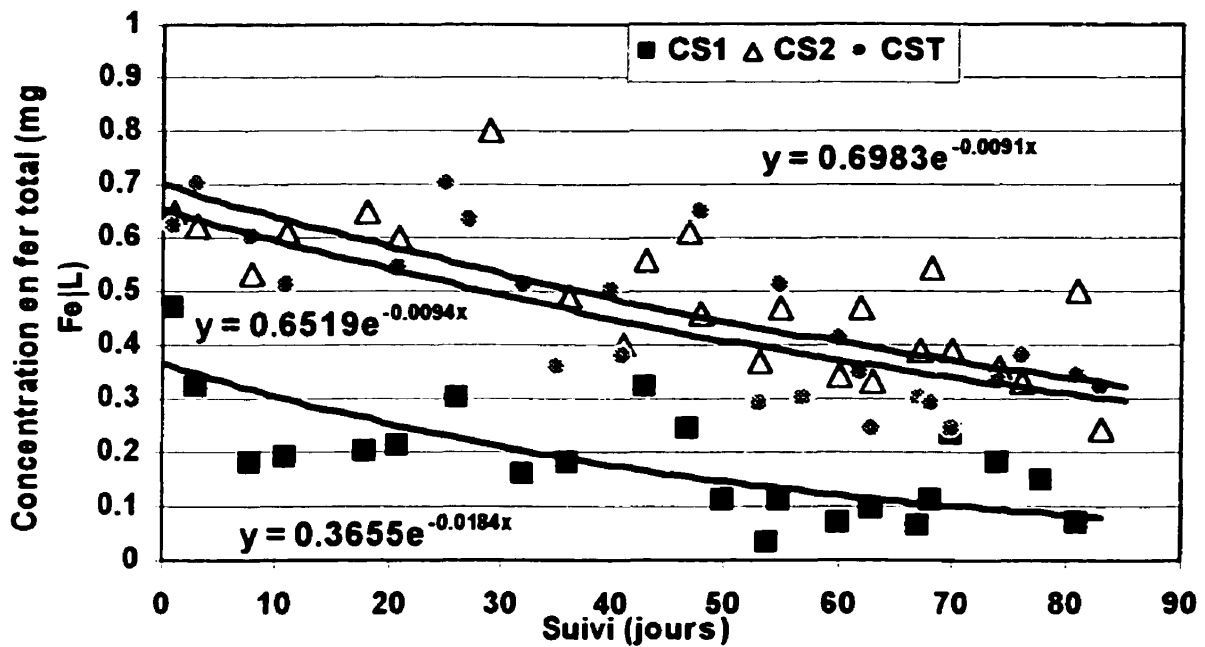


Les concentrations en fer total (figure 3.18) suivent une tendance à la baisse après 20 jours d'addition d'inhibiteurs à l'effluent des trois réacteurs. C'est l'ajout de 1 mg/L d'inhibiteur à base de phosphates qui a permis d'obtenir les concentrations en fer total les plus faibles.

La turbidité et la concentration en fer sont comparables à l'effluent des réacteurs CS<sub>2</sub> et CS<sub>T</sub>. L'ajout de 10 mg SiO<sub>2</sub>/L au niveau d'un cul-de-sac, même à long terme, ne semble donc pas être une stratégie efficace. C'est à l'effluent du CS<sub>1</sub> que la concentration moyenne en fer est la plus basse à l'issu des essais. L'addition d'une dose de maintien de polyphosphates (1 mg PO<sub>4</sub>/L) permet en effet de réduire de près de 70% la concentration en fer à l'effluent du réacteur; les polyphosphates seraient donc plus efficaces que les silicates de sodium au niveau de la dissolution du fer.

#### **Impact des stratégies de contrôle de la corrosion sur la réduction de la dissolution du fer**

Les courbes de décroissance de la concentration en fer en fonction du temps permettent d'estimer la quantité totale de fer (en gramme) évacuée à l'effluent des trois réacteurs pendant la période d'addition des inhibiteurs de corrosion, des courbes de tendance représentant la concentration en fer en fonction du temps ont été tracées. Les courbes de type exponentiel sont celles qui passent par le maximum de points.



**Figure 3.19** Concentration en fer en fonction du temps

Les courbes de régression suivantes ont été obtenues:

Réacteur CS<sub>1</sub>       $[\text{mg Fe/L/d}] = 0.3655e^{-0.0184x}$

Réacteur CS<sub>2</sub>       $[\text{mg Fe/L/d}] = 0.7204e^{-0.0093x}$

Réacteur CS<sub>T</sub>       $[\text{mg Fe/L/d}] = 0.6519e^{-0.0094x}$

La variable x représente le temps en jour.

Une intégration de la courbe point par point aurait été plus fidèle de la réalité. Cependant l'objectif est avant tout de comparer les trois réacteurs entre eux en estimant les quantités de fer évacuées. Une intégration des équations précédentes sur toute la période de l'essai (sachant que le débit moyen à l'effluent des trois réacteurs est de 12 ml/min., soit 970 L du jour 0 au jour 83) permet de calculer les quantités totales de fer évacuées. Le tableau suivant présente les quantités de fer évacuées à l'effluent des trois

réacteurs ainsi que les pourcentages de réduction du fer des réacteurs  $CS_1$  et  $CS_2$  par rapport au réacteur témoin  $CS_T$ .

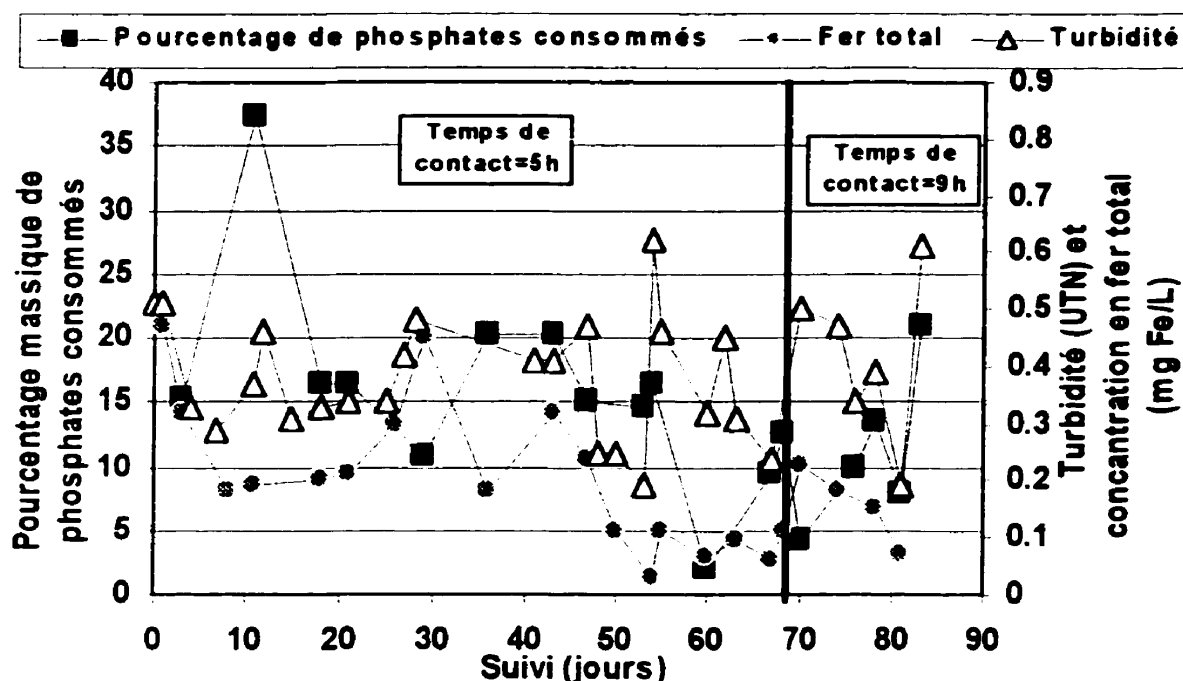
**Tableau 3.3** Réduction de la dissolution du fer

	<b>Concentration appliquée</b>	<b>Quantité totale de fer évacuée</b>	<b>% de réduction du fer par rapport au témoin</b>
<b><math>CS_1</math> : Polyphosphates de sodium</b>	<b>1 mg <math>PO_4/L</math></b>	<b>15 g</b>	<b>60 %</b>
<b><math>CS_2</math> : Silicates de sodium</b>	<b>10 mg <math>SiO_2/L</math></b>	<b>40 g</b>	<b>- 5 %</b>
<b><math>CS_T</math> : Témoin usine</b>	<b>-</b>	<b>38 g</b>	<b>-</b>

D'après le tableau précédent l'addition de polyphosphates de sodium réduit de 60% la dissolution du fer par rapport au réacteur témoin ; en revanche, l'addition de silicates de sodium dans des conditions de stagnation ne permet pas de réduire la dissolution du fer (-5 %).

#### **Influence des conditions de stagnation sur la consommation en inhibiteurs**

La relation entre la consommation en polyphosphates et en silicates par les réacteurs  $CS_1$  et  $CS_2$ , la turbidité et la concentration en fer à leur effluent est étudiée. Pour cela, le pourcentage d'inhibiteur (en concentration) consommé par le réacteur est calculé. La figure 3.20 met en relation la quantité de phosphates consommée par le réacteur  $CS_1$  avec la turbidité et la concentration en fer à l'effluent.



**Figure 3.20** Relation entre la consommation en phosphates, la turbidité et la concentration en fer à l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub>

Pendant les dix premiers jours de l'addition des polyphosphates, une augmentation de la consommation en inhibiteur est observée; elle atteint 35 % au 11<sup>ème</sup> jour (35 % de la concentration ajoutée à l'affluent du réacteur est consommée); parallèlement la turbidité et la concentration en fer chutent. Du 11<sup>ème</sup> au 55<sup>ème</sup> jour de l'étude la consommation en polyphosphates oscille entre 10 et 20 % de la dose ajoutée à l'affluent. Pendant cette période on observe une tendance à la baisse de la turbidité et de la concentration en fer à l'effluent du CS<sub>1</sub>. À partir du 55<sup>ème</sup> jour, la consommation en phosphates chute à nouveau jusqu'à atteindre une valeur limite de 2 % ; parallèlement la

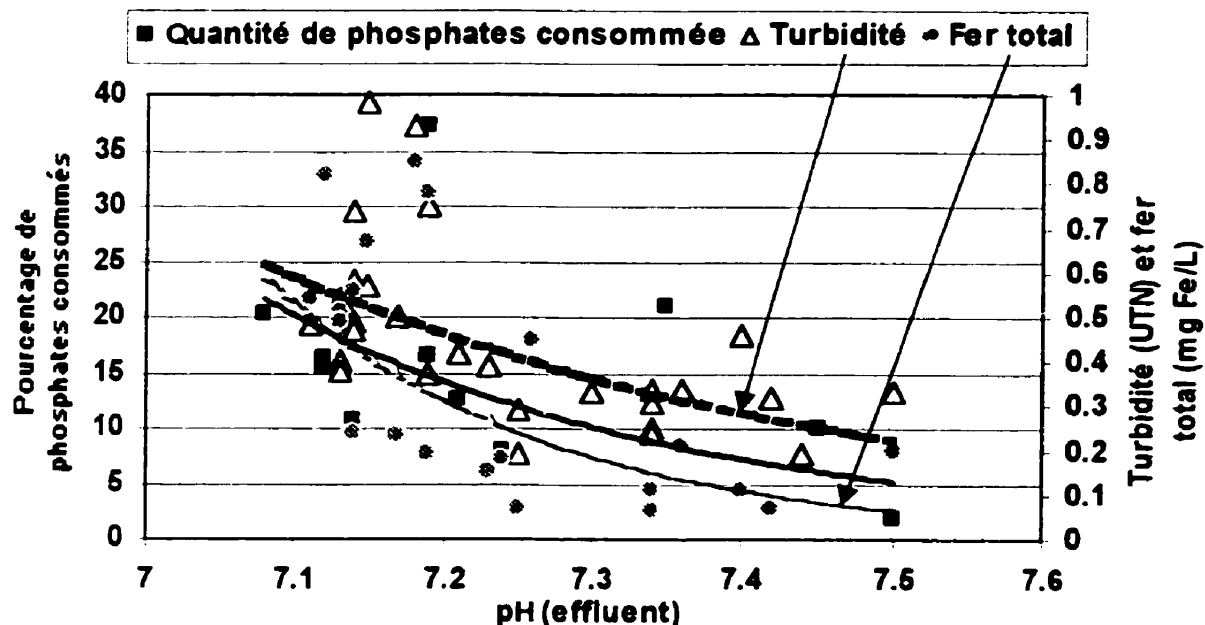
turbidité chute à l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub> passant de 0,6 UTN à 0,2 UTN, la concentration en fer reste stable autour de 0,05 mg Fe/L.

Afin de déterminer l'impact d'une augmentation du temps de séjour à l'intérieur du réacteur sur la consommation en phosphates, le débit à l'affluent du réacteur a été réduit au 68<sup>ème</sup> jour de l'étude (symbolisé par une barre verticale sur la figure 3.20). Il est passé de 12 ml/min. à 8 ml/min. afin d'augmenter le temps de contact de 5 heures à 8 heures. La période de suivi de cette modification est trop courte pour tirer des conclusions évidentes. Cette modification s'est aussitôt traduite par une diminution de la consommation en polyphosphates par le réacteur entre les jours 68 et 75; il s'agit vraisemblablement d'une période d'adaptation du réacteur. Cette baisse temporaire de consommation en phosphates se traduit par une augmentation de la turbidité (de 0,3 UTN à 0,6 UTN) et de la concentration en fer (de 0,10 à 0,20 mg Fe/L). À partir du jour 75 la consommation en phosphates augmente à nouveau passant de 5 % au jour 75 à 22 % au jour 83. En augmentant le temps de contact, il semble donc que la fixation des molécules de polyphosphates soit favorisée à la paroi de la surface corrodée. En effet les interactions entre la phase liquide alimentée en inhibiteur et la phase solide sont amplifiées. Parallèlement la concentration en fer et la turbidité ont tendance à chuter à l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub>: la turbidité passe de 0,55 UTN à 0,15 UTN et la concentration en fer passe de 0,2 mg Fe/L à 0,05 mg Fe/L.

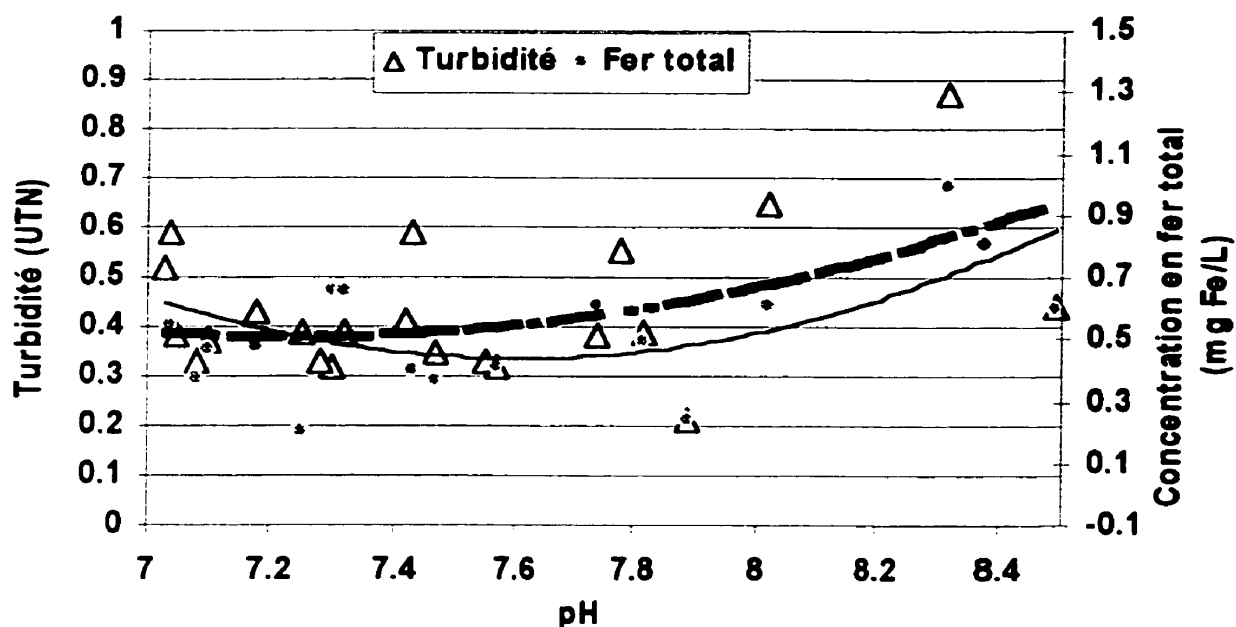
Le réacteur CS<sub>2</sub> consomme quant à lui très peu de silicates ( $\leq 1$  mg SiO<sub>2</sub>/L). Cependant la méthode de mesure des concentrations en silicates n'est pas assez précise pour évaluer correctement cette consommation. Par ailleurs l'absorption des silicates sur

la surface des dépôts de corrosion n'a pas été favorisée par l'augmentation du temps de contact au 68<sup>ème</sup> jour de l'étude.

Le pH étant maintenu à 7,5 à l'affluent du réacteur CS<sub>1</sub>, l'influence de la consommation en phosphates sur le pH, la turbidité et la concentration en fer à l'effluent des deux réacteurs est présentée à la figure 3.21. Contrairement au réacteur CS<sub>1</sub>, il a été difficile de maintenir un pH constant à l'affluent du réacteur CS<sub>2</sub> à cause du caractère alcalin des silicates de sodium. La figure 3.22 présente la relation entre le pH, la turbidité et la concentration en fer total à l'effluent du réacteur CS<sub>2</sub>.



**Figure 3.21** Influence de la consommation de phosphates sur les variations de pH, la turbidité et la concentration en fer à l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub>



**Figure 3.22** Relation entre le pH, la turbidité et la concentration en fer total à l'effluent du CS<sub>2</sub>

D'après la figure 3.21, le pH à l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub> varie entre 7,1 et 7,5; en revanche à l'effluent du réacteur CS<sub>2</sub> la gamme de variation du pH est beaucoup plus large: entre 7 et 8,3 (figure 3.22). La pente des courbes représentées à la figure 3.21 est assez marquée mais le coefficient de régression n'est pas élevé. Ceci signifie que les courbes indiquent seulement une tendance à la baisse. Moins le réacteur consomme de phosphates plus la turbidité et la concentration en fer sont faibles; ce qui signifierait que les phosphates déstabilisent les dépôts de corrosion. Par ailleurs c'est aux pH près de la neutralité que la consommation en phosphates est favorisée. Une réserve doit être émise; la figure 3.21 ayant été réalisée sur une gamme étroite de pH, il peut s'agir d'un artefact. La figure 3.22 montre que, à consommation constante en silicates (0,5 à 1 mg SiO<sub>2</sub>/L), il

existe un pH limite (environ 7,8) au delà duquel la qualité de l'eau se dégrade (augmentation de la turbidité et de la concentration en fer).

Avant de discuter de l'ensemble de ces résultats, rappelons brièvement les objectifs de cette étude.

- Déterminer la meilleure stratégie de contrôle de la corrosion en conditions hydrauliques de stagnation : polyphosphates ou silicates de sodium.
- Déterminer l'influence du temps de contact sur l'efficacité des inhibiteurs de corrosion.

L'ensemble des résultats recueillis à l'aide des trois réacteurs simulant des culs-de-sac montre que l'addition d'une dose de maintien de polyphosphates (1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) est plus favorable que l'addition de silicates de sodium (10 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$ ). La figure 3.17 montre que les trois culs-de-sac sont comparables au niveau de la turbidité; néanmoins d'après la figure 3.18, l'addition de 1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  permet de réduire de 70 % la concentration en fer à l'effluent du réacteur  $\text{CS}_1$  tandis que l'addition de 10 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  la réduit de 43 %. Pourtant Boffardi (1993) affirme que les inhibiteurs à base de phosphates ne sont efficaces qu'en régime d'écoulement turbulent. Les complexes phosphate-métal étant de grande taille, leur diffusion est trop lente à la surface pour assurer une protection satisfaisante. C'est pourquoi il faut assurer un flux et une turbulence afin d'approvisionner rapidement la surface du métal en inhibiteur.

Par ailleurs plusieurs études ont montré que des conditions hydrauliques de stagnation sont favorables à la formation d'un film protecteur de silicates à la paroi des conduites corrodées. Ainsi, des essais d'immersion de coupons en bêche réalisés par la



Chaire Industrielle en Eau Potable de l'École Polytechnique de Montréal ont montré que les inhibiteurs de corrosion à base de silicates sont plus efficaces en conditions stagnantes que les inhibiteurs à base de phosphates (Rompré, 1997). Ces essais, réalisés sur des coupons neufs en fer, indiquent que l'addition de 10 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  permet de réduire de 25 % la dissolution du fer par rapport au réacteur témoin (aucun inhibiteur ajouté) alors que l'addition de 2 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  augmente de 11 % la dissolution du fer par rapport au même témoin. Ces résultats doivent cependant être nuancés ; en effet ils ont été obtenus à l'aide d'essais de courtes durées (10 semaines) réalisés sur des coupons neufs alors que notre étude porte sur de vieux dépôts de corrosion.

Plusieurs explications peuvent être apportées pour comprendre le manque d'efficacité des silicates de sodium en conditions de stagnation (régime laminaire). Schuldener et Lehrmann (1957) recommandent d'abord l'addition de 24 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  pendant 30 à 60 jours afin de former un film protecteur de silicates aussi rapidement que possible. Cependant, des essais antérieurs réalisés sur le réseau de distribution de la ville de Laval ont montré qu'un traitement de passivation (ajout d'une dose élevée de silicates de sodium) ne peut être entrepris à cette échelle à cause de la difficulté à contrôler le pH. Il a donc été décidé d'éviter cette étape de passivation et de commencer l'addition d'une dose de maintien.

D'autre part des difficultés se sont présentées pour contrôler le pH à l'affluent du réacteur  $\text{CS}_2$ . La solution de silicates de sodium étant très basique, le pH à l'affluent du réacteur était parfois supérieur à 8,5 et le pH à l'effluent supérieur à 7,6. Or, à de tels pH, le processus de corrosion est accéléré à cause de la transformation du fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) en

fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . De plus, à des pH élevés, les polymères de silicates sont très stables alors que seuls les monomères silicatés réagissent avec les hydroxydes de fer.

Les dépôts de corrosion à l'intérieur des réacteurs sont vieux. Or Katsanis (1985) affirme que dans les vieilles canalisations où des produits de corrosion et de vieux dépôts de corrosion sont déjà présents, l'ajout de silicates peut déstabiliser les dépôts et causer un grave problème d'eau rouge.

La consommation en inhibiteur est plus faible en régime laminaire qu'en régime turbulent. En effet le taux moyen de consommation de polyphosphates par le réacteur  $\text{CS}_1$  représente 10 à 20 % de la dose appliquée contre 40 à 50 % pour le réacteur  $\text{RA}_1$  (section 3.1) dans lequel des conditions d'écoulement turbulent sont simulées. De même, en condition d'écoulement turbulent et pour des pH inférieurs à 8, la consommation en silicates est supérieure à 1 mg  $\text{SiO}_2/\text{L}$  (Mercier, 1998).

En augmentant le temps de contact dans les culs-de-sac entre les polymères de phosphates, la paroi de la conduite et la phase liquide, on favorise leur consommation. D'autre part la consommation en polyphosphates est maximale à des pH proches de la neutralité et elle tend à diminuer lorsque le pH augmente. Une baisse de la consommation en phosphates n'entraîne pas forcément une augmentation de la turbidité et de la concentration en fer (Figure 3.21). Une faible consommation en phosphates indique qu'une grande partie des polyphosphates se retrouve à l'effluent du réacteur et ne participe pas à l'élaboration ou à l'entretien du film protecteur. Le fait que la diminution

de la consommation de phosphates entraîne une diminution progressive de la concentration en fer pourrait s'expliquer par la stabilisation des dépôts de corrosion; la séquestration du fer par les phosphates peut expliquer la baisse de la turbidité.

La figure 3.22 met l'accent sur l'importance de contrôler le pH lors de l'ajout de silicates de sodium. Dès qu'un pH de 7,8 est atteint, la qualité de l'effluent (turbidité et concentration en fer minimaux) se dégrade. L'importance de l'effet pH sur l'efficacité des inhibiteurs à base de silicates a également été démontrée en régime d'écoulement turbulent (Mercier, 1998).

## **CHAPITRE 4**

# **LES INHIBITEURS DE CORROSION À BASE DE PHOSPHATES PEUVENT-ILS LIMITER LA PRODUCTION D'EAUX ROUGES ET JAUNES EN RÉSEAU DE DISTRIBUTION ?**

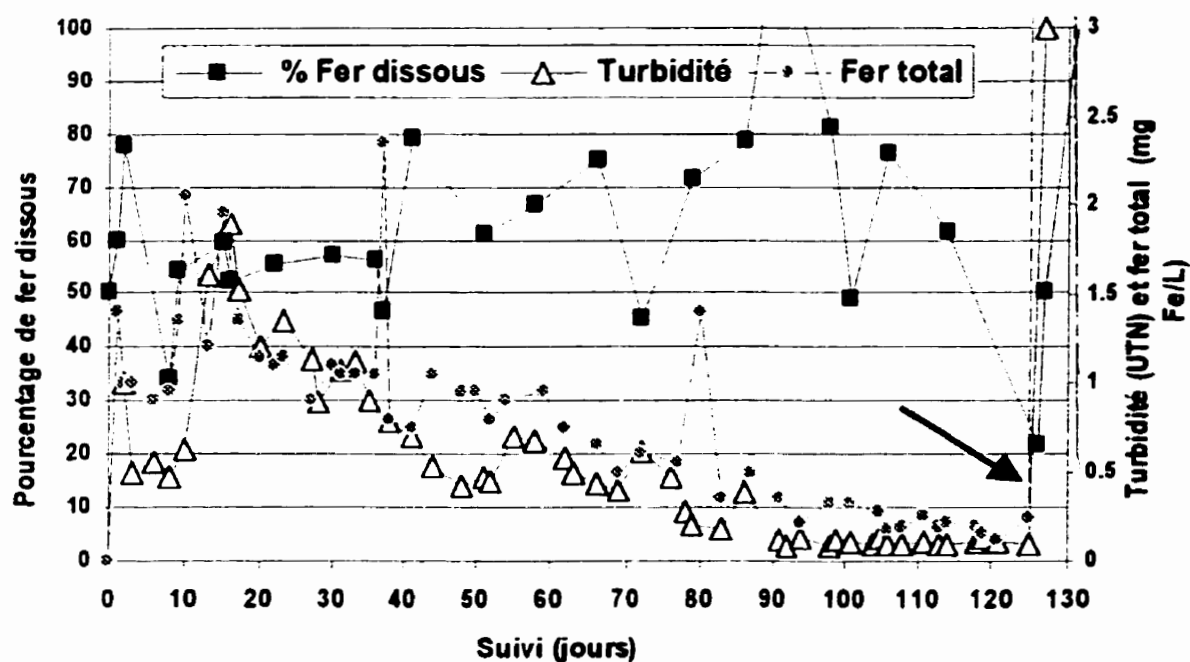
### **4.1 Introduction**

Au sein de ce chapitre nous allons déterminer si les polyphosphates de sodium ont la capacité de séquestrer le fer et de former des complexes qui limitent la couleur et la turbidité. Nous distinguerons les conditions d'écoulement turbulent et les conditions de stagnation.

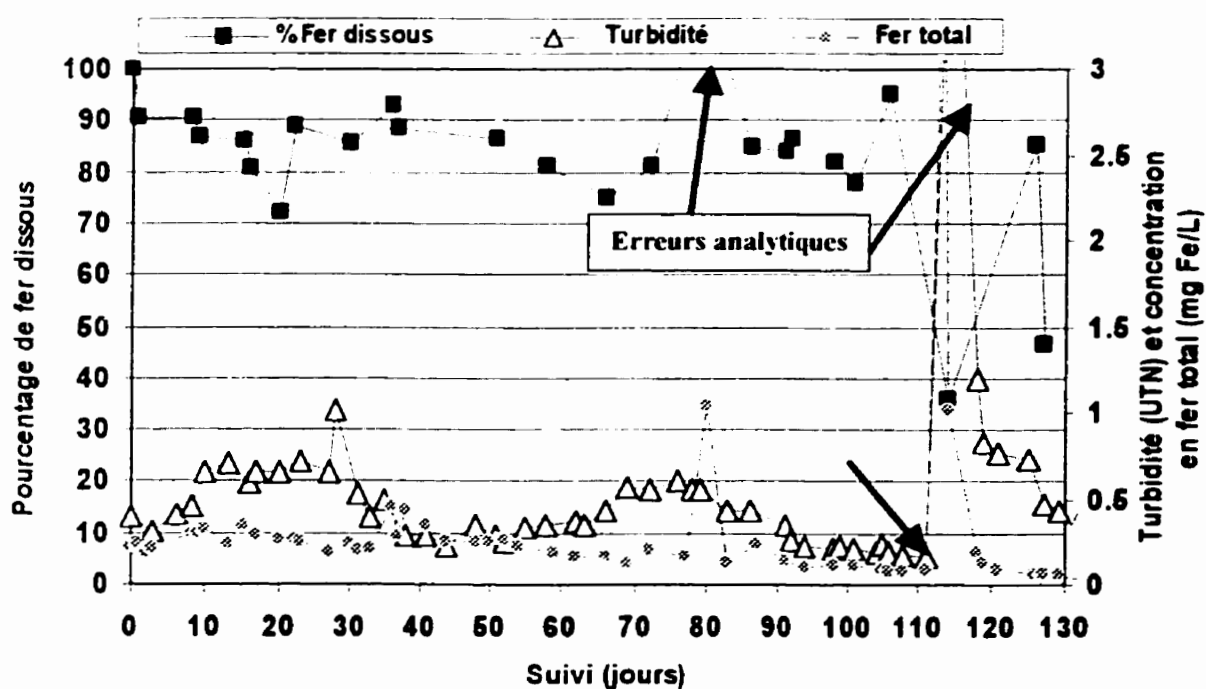
### **4.2 Pouvoir séquestrant des polyphosphates de sodium**

#### **4.2.1 En régime d'écoulement turbulent**

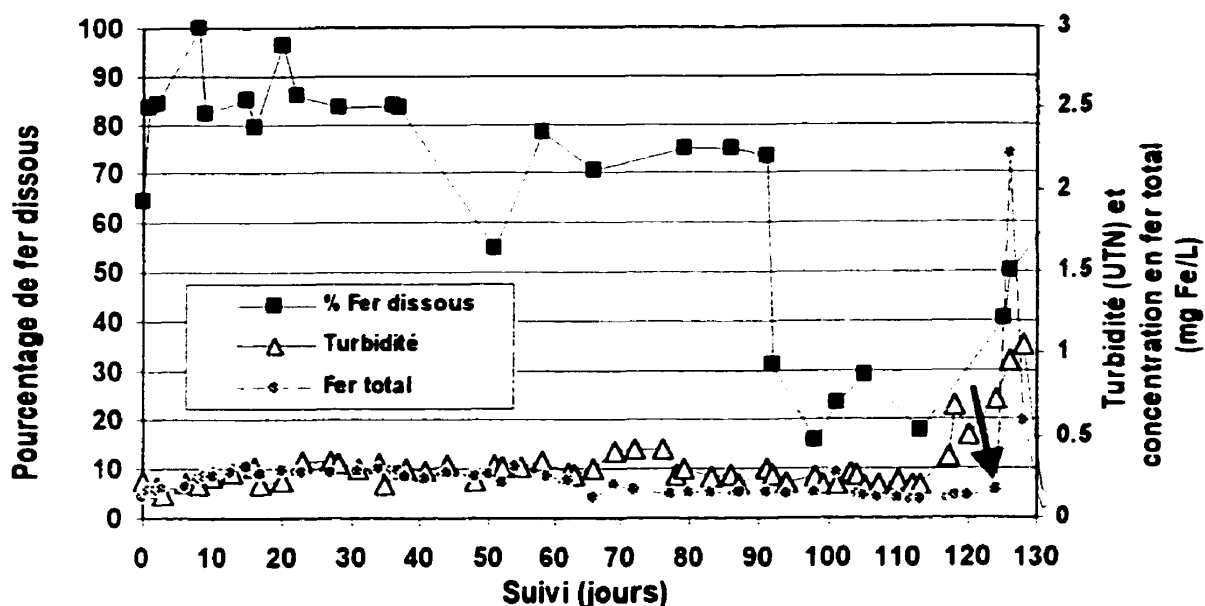
Les figures 4.1, 4.2 et 4.3 présentent les variations de la concentration en fer dissous (en proportion du fer total) à l'effluent des réacteurs  $RA_I$ ,  $RA_8$  et  $RA_T$  pendant la deuxième étape du projet (section 2.1).



**Figure 4.1** Variation de la proportion de fer dissous à l'effluent du RA<sub>1</sub> et impact sur la turbidité (La flèche noire symbolise le récurage mécanique)



**Figure 4.2** Proportion en fer dissous à l'effluent du RA<sub>8</sub> et effet sur la turbidité (La flèche noire indique le nettoyage mécanique)



**Figure 4.3** Proportion en fer dissous à l'effluent du RA<sub>T</sub> et effet sur la turbidité (La flèche noire indique le nettoyage mécanique)

À l'issue de la période de conditionnement et jusqu'au jour 100 environ, la proportion de fer dissous à l'effluent du réacteur RA<sub>1</sub> se maintient à des valeurs élevées qui oscillent entre 35 % et 100 % (Figure 4.1). Entre les jours 100 et 126 (jour du nettoyage mécanique) cette proportion semble suivre une tendance à la baisse. Parallèlement, entre les jours 15 et 126 une diminution de la turbidité et de la concentration en fer total est observée. La chute de la proportion en fer dissous entre les jours 100 et 126 n'entraîne pas d'augmentation de la turbidité; en effet la concentration en fer total diminue elle aussi passant de 0,4 mg Fe/L au jour 0 à 0,15 mg Fe/L au jour 126. Bien que le nombre de données soit insuffisant pour l'affirmer, une augmentation de la proportion de fer dissous est observée à l'effluent du réacteur RA<sub>1</sub> dans les jours qui suivent le nettoyage mécanique.

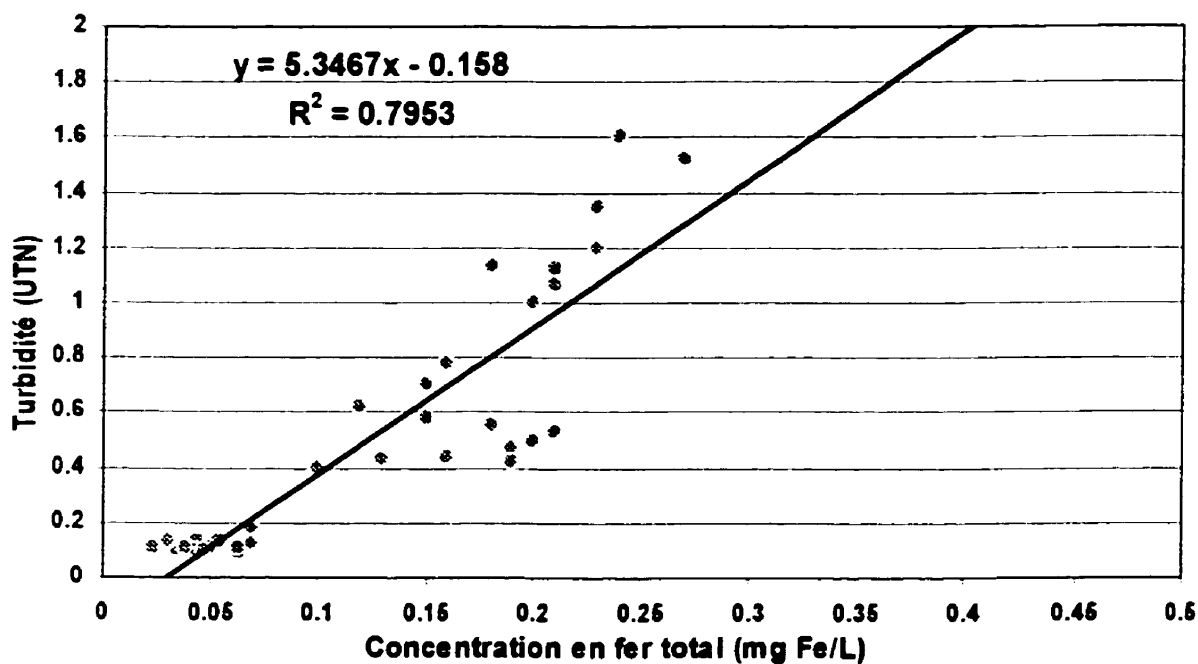
Pendant la période des rinçages unidirectionnels (jours 6, 13, 27, 33, 41, 55, 84 et 126), la proportion moyenne de fer dissous à l'effluent du réacteur  $RA_8$  est de 87% (Figure 4.2). Durant la même période la turbidité oscille entre 0,3 et 0,4 UTN. Le nettoyage mécanique entraîne une augmentation de la turbidité et de la concentration en fer total ainsi qu'une diminution de la proportion de fer dissous. Dès que la proportion de fer dissous augmente à nouveau, turbidité et concentration en fer total chutent.

Dans le réacteur  $RA_T$ , la proportion de fer dissous est en moyenne de 76 % du jour 0 au jour 90 (Figure 4.3). Entre les jours 90 et 125 la proportion de fer dissous baisse brusquement à une valeur moyenne de 23 %. Durant les jours qui suivent le nettoyage mécanique (jour 126), une augmentation de la proportion de fer dissous à l'effluent du  $RA_T$  est observée. La chute de la proportion de fer dissous n'entraîne pas d'augmentation de la turbidité, celle-ci a même tendance à légèrement diminuer. En effet, parallèlement à la diminution de la proportion de fer dissous, une légère diminution de la concentration en fer total est notée. Le nettoyage mécanique du réacteur (jour 126) a pour effet d'augmenter la proportion de fer dissous à l'effluent du réacteur  $RA_T$  ainsi que la concentration en fer total et la turbidité; celles-ci chutent après quelques jours lorsque la proportion de fer dissous est maximale ( $> 60\%$ ). D'après les figures 4.1 et 4.2 l'addition de polyphosphates de sodium (1 mg  $PO_4/L$  et 8 mg  $PO_4/L$ ) favorise la forme dissoute du fer. En effet lorsque plus de phosphates sont ajoutés on observe une fraction plus importante de fer dissous.

Afin de déterminer la capacité des polyphosphates à séquestrer le fer, la relation entre la concentration en fer total et la turbidité est déterminée. On émet l'hypothèse que

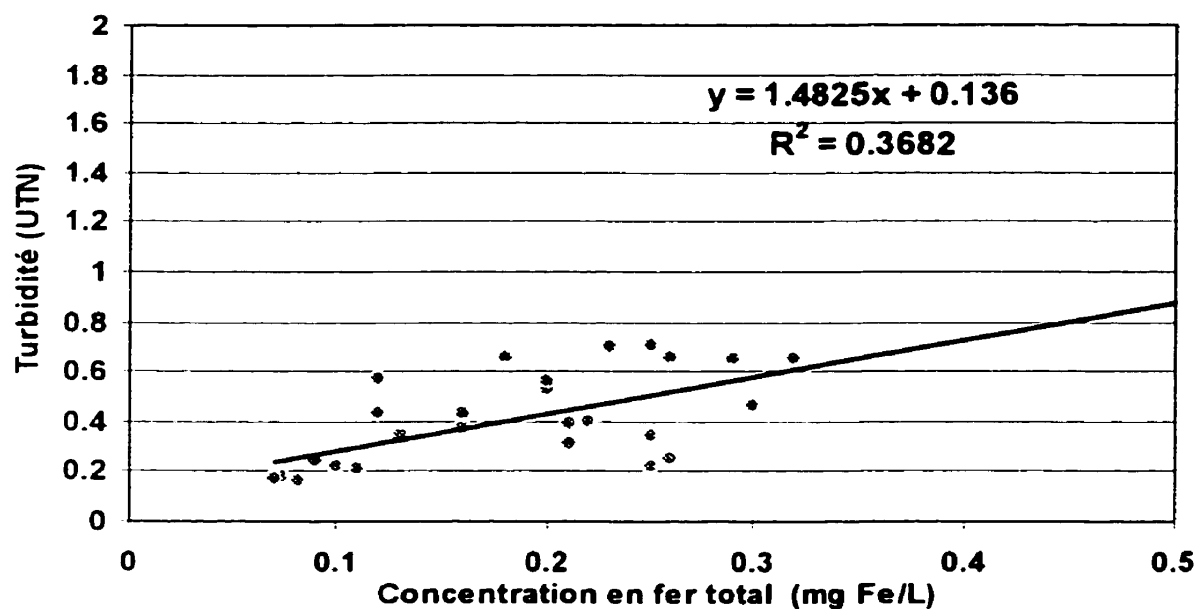
le fer séquestré ne provoque pas de turbidité: ainsi, s'il y a séquestration, une augmentation de la concentration en fer total n'entraîne pas d'augmentation de la turbidité. Les deux cas suivants sont observés:

1. Si le fer est séquestré, la pente de la courbe Turbidité = f (Fer total) est faible,
2. Si le fer n'est pas ou peu séquestré, la pente est élevée.

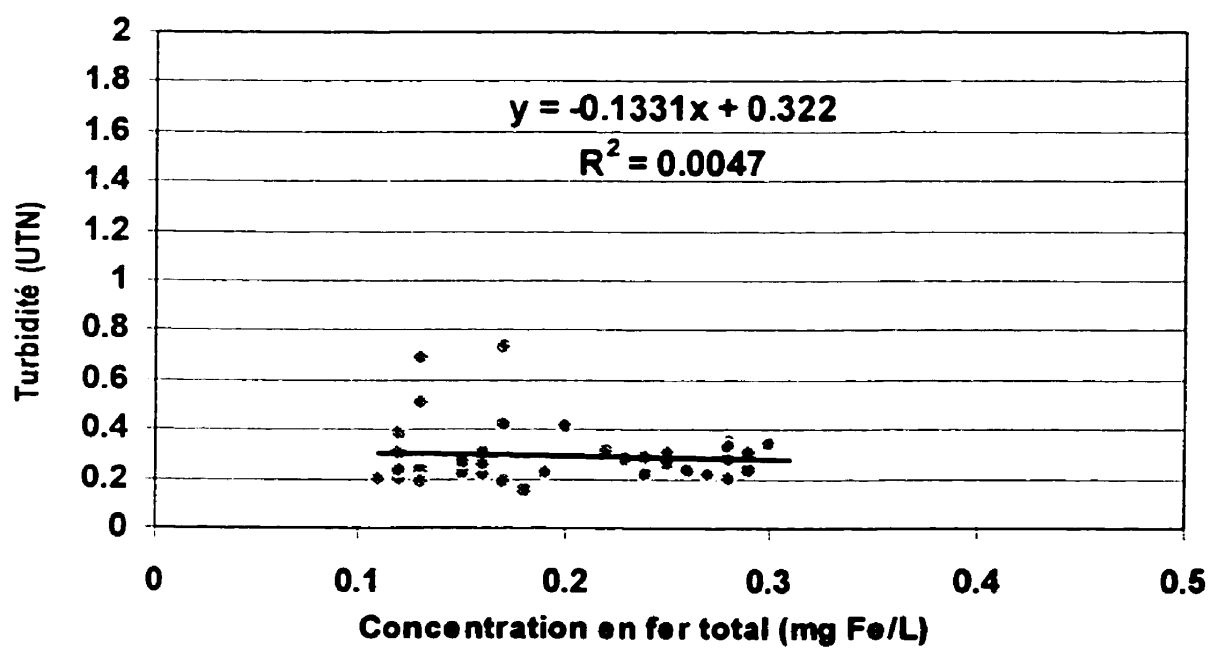


**Figure 4.4** Relation entre la concentration en fer total et la turbidité à l'effluent d'un réacteur où 1 mg/L de polyphosphates sont ajoutés (RA<sub>1</sub>)





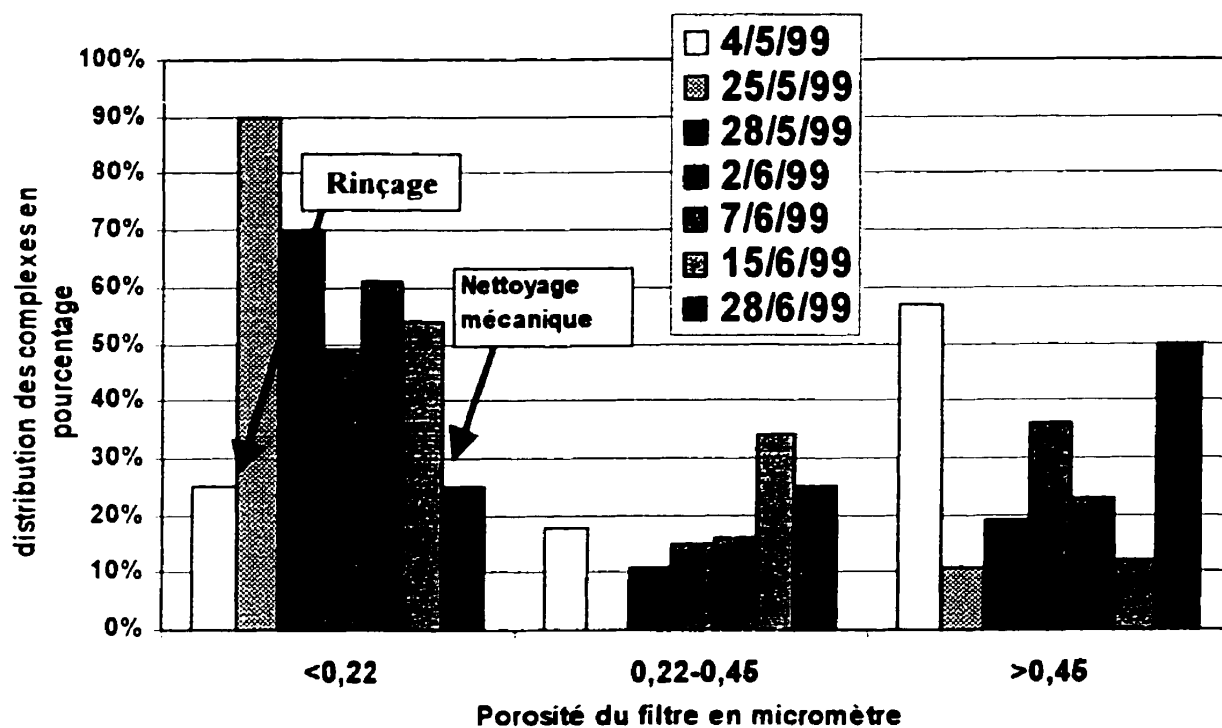
**Figure 4.5** Relation entre la concentration en fer total et la turbidité à l'effluent d'un réacteur où 8 mg/L de polyphosphates (RA<sub>8</sub>) sont ajoutés.



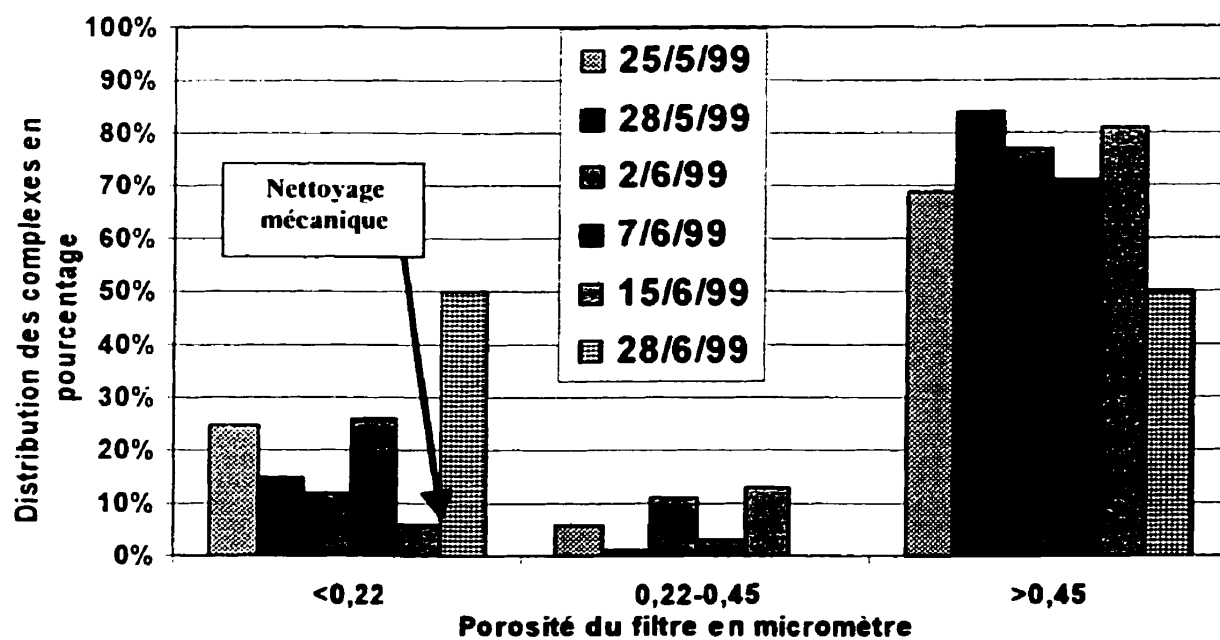
**Figure 4.6** Relation entre les concentrations en fer total et la turbidité à l'effluent du réacteur témoin (RA<sub>T</sub>)

Une concentration de 1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  n'a pas le même pouvoir séquestrant qu'une concentration de 8 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  (figures 4.4 et 4.5). À 1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ , la pente de la courbe est de 5,35 (figure 4.4) tandis que pour 8 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ , la pente est de 1,48 (figure 4.5). Par conséquent, en régime d'écoulement turbulent, une dose de maintien séquestre moins efficacement le fer qu'une dose élevée de polyphosphates. La comparaison des pentes des courbes Turbidité = f(Fer total) avant et après addition des polyphosphates aurait permis une meilleure évaluation de l'effet de l'addition des inhibiteurs sur la séquestration du fer. Cependant les données de fer ne sont pas assez nombreuses pendant la période de conditionnement des réacteurs  $\text{RA}_1$  et  $\text{RA}_8$  pour tracer ces courbes. D'après la figure 4.6 la pente de la courbe Turbidité = f(Fer total) pour le réacteur témoin  $\text{RA}_T$  est égale à - 0,13 indiquant que la turbidité varie très peu lorsque le fer total augmente. On ne peut parler de séquestration dans ce cas puisqu'on n'ajoute pas d'inhibiteurs. Il faut cependant noter que le coefficient de régression de cette droite est très faible. De plus, la conduite utilisée pour ces essais avait dès le début une apparence particulière, elle était beaucoup moins corrodée. Il n'est donc pas possible de comparer ces résultats avec ceux obtenus avec les réacteurs  $\text{RA}_1$  et  $\text{RA}_8$ .

Les essais de filtrations successives permettent de classer, dans les plages de taille, les complexes de fer et de phosphates en conditions d'écoulement turbulent. Les figures 4.7 et 4.8 présentent la distribution en taille des complexes de fer à l'effluent des réacteurs  $\text{RA}_1$  et  $\text{RA}_T$  (les résultats obtenus à l'effluent du  $\text{RA}_8$  sont similaires à ceux du  $\text{RA}_1$ ).



**Figure 4.7** Taille des complexes de fer à l'effluent du réacteur RA<sub>1</sub>



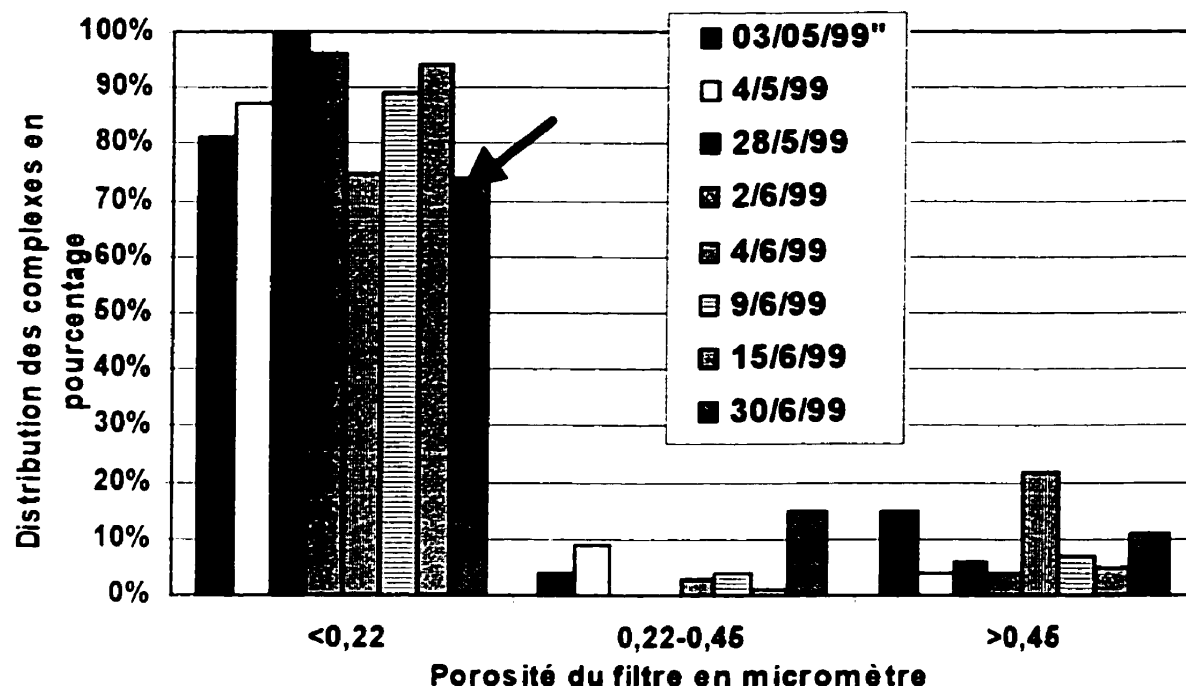
**Figure 4.8** Taille des complexes de fer à l'effluent du réacteur RA<sub>7</sub>

À l'issu d'un rinçage à vitesse élevée (25/05/99) 90% des complexes de fer à l'effluent du RA<sub>1</sub> ont une taille inférieure à 0,22  $\mu\text{m}$  (figure 4.7); plus on s'éloigne de la date du rinçage, plus cette proportion diminue, passant de 90% le 25/05/99 à 50% le 15/06/99. En revanche la proportion de complexes de fer dont la taille est comprise entre 0,22 et 0,45  $\mu\text{m}$  passe de 0% à 35% durant la même période. Le nettoyage mécanique du RA<sub>1</sub> favorise la formation de complexes de fer de taille supérieure à 0,45  $\mu\text{m}$  (50%); ceux dont la taille est inférieure à 0,22  $\mu\text{m}$  ne représentent plus que 25%. La figure 4.1 indique par ailleurs une diminution de la concentration en fer dissous et une augmentation de la turbidité à la suite du nettoyage mécanique.

La situation est pratiquement identique à l'effluent du réacteur RA<sub>8</sub>. La proportion de complexes de fer dont la taille est inférieure à 0,22  $\mu\text{m}$  atteint 70 à 80%. Suite au nettoyage mécanique, cette proportion tombe à 20-30% tandis que plus de 60% des complexes de fer ont une taille supérieure à 0,45  $\mu\text{m}$ . Comme l'indique par ailleurs la figure 4.2 une diminution de la concentration en fer dissous est observée à l'effluent du RA<sub>8</sub> après le nettoyage mécanique.

La situation est différente à l'effluent du RA<sub>T</sub> (figure 4.8). Avant le nettoyage mécanique seulement 10 à 20% des complexes de fer ont une taille inférieure à 0,22  $\mu\text{m}$  tandis que 70 à 80% ont une taille supérieure à 0,45  $\mu\text{m}$ . À l'issu du nettoyage, 50% des complexes de fer ont une taille inférieure à 0,22  $\mu\text{m}$  et 50% ont une taille supérieure à 0,45  $\mu\text{m}$ ; la figure 4.3 indique d'ailleurs une augmentation de la proportion en fer dissous à l'effluent du RA<sub>T</sub> suite au nettoyage. La figure 4.9 présente la distribution en taille des

complexes de phosphates à l'effluent du réacteur RA<sub>1</sub> (les résultats obtenus à l'effluent du RA<sub>8</sub> sont similaires à ceux du RA<sub>1</sub>).



**Figure 4.9** Distribution des tailles complexes de phosphates à l'effluent du réacteur RA<sub>1</sub>

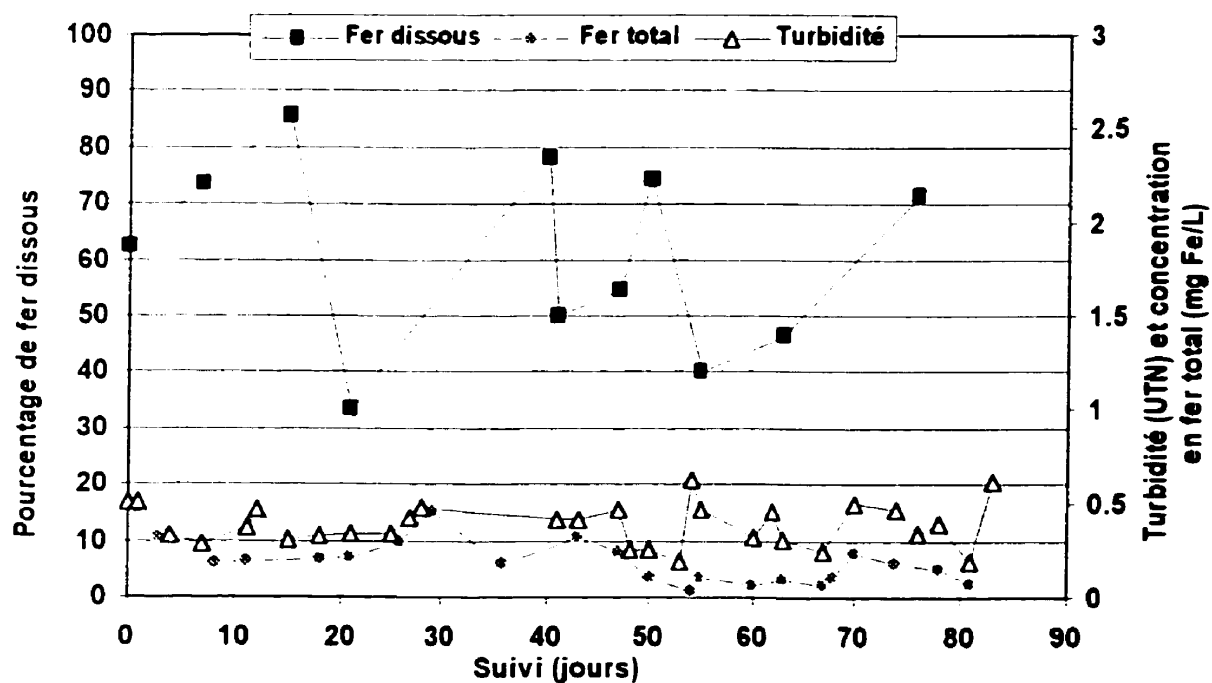
À l'effluent du RA<sub>1</sub>, 80 à 100% des complexes de phosphates ont une taille inférieure à 0,22  $\mu\text{m}$  (figure 4.9); le nettoyage mécanique (symbolisé par la flèche) n'a pas d'influence sur la répartition en taille des complexes de phosphates. La situation est semblable à l'effluent du réacteur RA<sub>8</sub> où 90% des complexes de phosphates ont une taille inférieure à 0,22  $\mu\text{m}$  et le nettoyage mécanique n'a pas d'influencé cette proportion.

D'après les résultats précédents, toute augmentation de la concentration en fer dissous se traduit par une augmentation de la proportion des complexes de fer dont la taille est inférieure à 0,22  $\mu\text{m}$ ; toute diminution de la concentration en fer dissous se

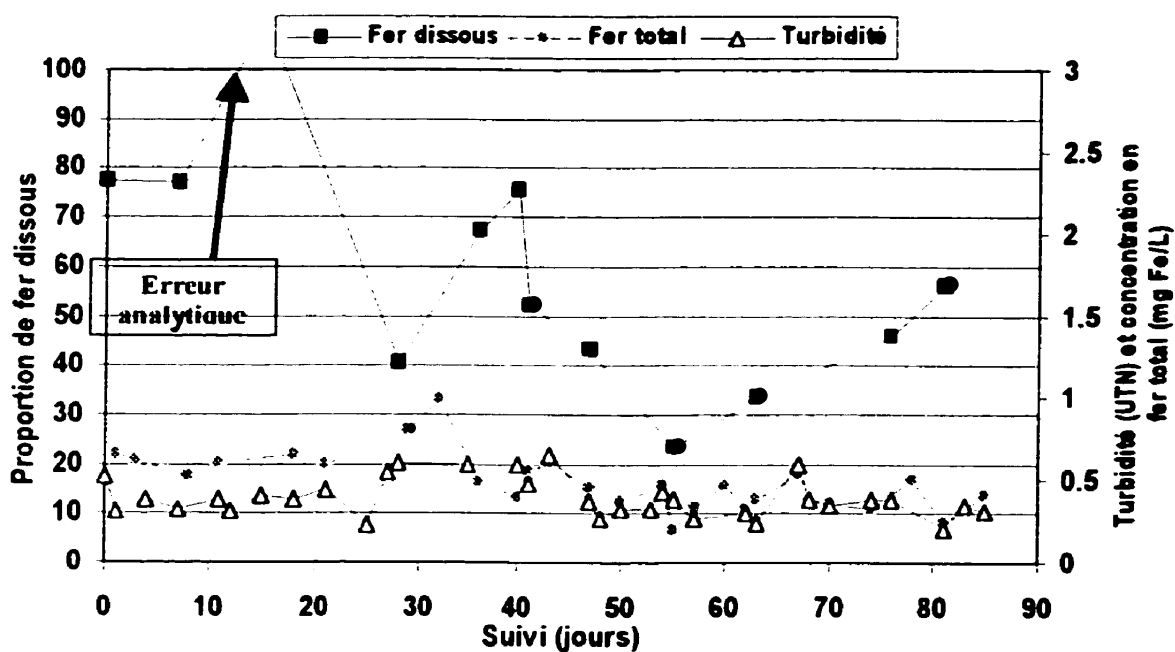
traduit par une augmentation de la proportion de complexes de fer dont la taille est supérieure à  $0,45\ \mu\text{m}$ .

#### 4.2.2 En conditions hydrauliques de stagnation (Culs-de-sac)

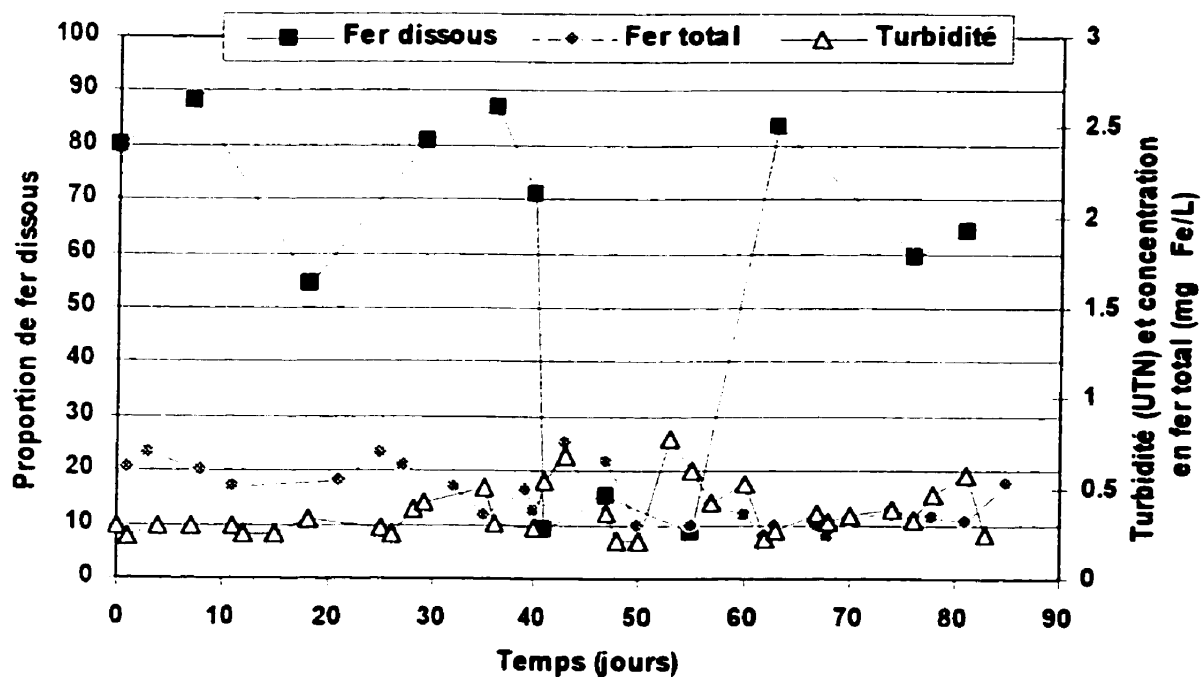
Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 présentent les variations de la proportion de fer dissous (en pourcentage de la concentration en fer total) à l'effluent des culs-de-sac CS<sub>1</sub>, CS<sub>2</sub> et CS<sub>T</sub> pendant la période d'addition des inhibiteurs de corrosion.



**Figure 4.10** Proportion de fer dissous à l'effluent du CS<sub>1</sub> et impact sur la turbidité



**Figure 4.11** Proportion en fer dissous à l'effluent du CS<sub>2</sub> et impact sur la turbidité



**Figure 4.12** Proportion en fer dissous à l'effluent du CS<sub>7</sub> et impact sur la turbidité

Rappelons dans un premier temps que le réacteur  $CS_1$  reçoit 1 mg  $PO_4/L$  et le réacteur  $CS_2$  reçoit 10 mg  $SiO_2/L$ . Le réacteur  $CS_T$  ne subit aucun traitement particulier : il est alimenté avec de l'eau filtrée, ozonée et chlorée à un pH de 7,5.

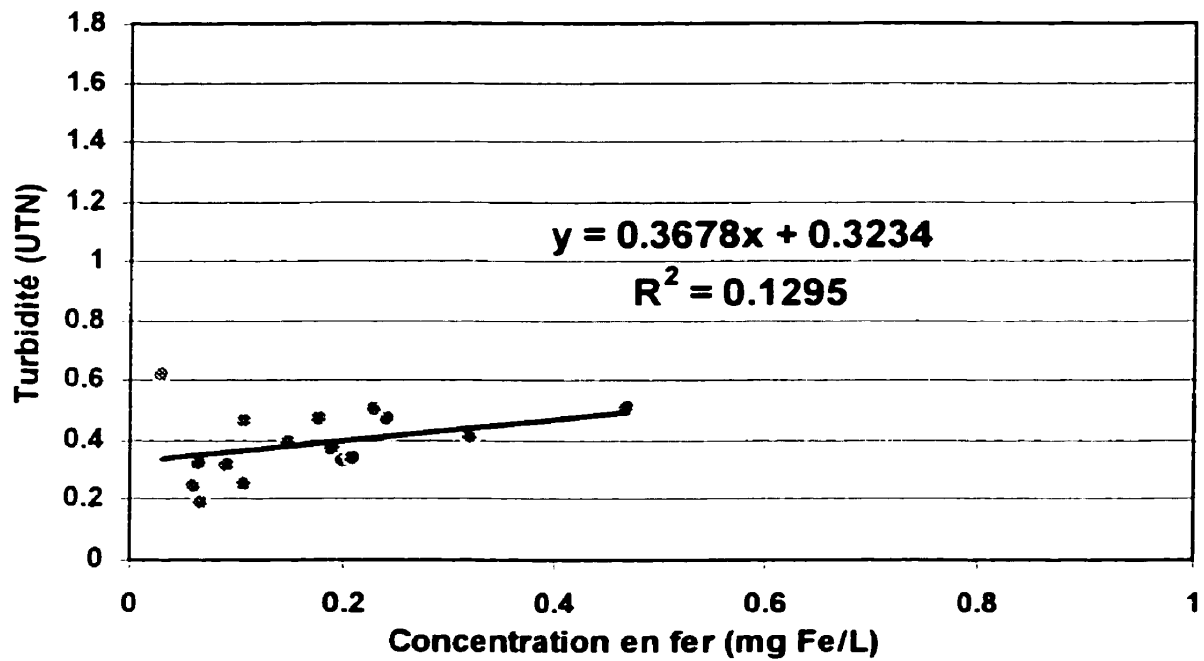
À l'effluent du réacteur  $CS_1$ , la proportion de fer dissous varie entre 40 et 80 % de la concentration en fer total (Figure 4.10). Les proportions de fer dissous à l'effluent des réacteurs  $RA_1$  et  $CS_1$ , tous deux alimentés avec des eaux contenant 1 mg  $PO_4/L$ , sont comparables (Figure 4.1 et 4.10). Les conditions hydrauliques (milieu turbulent ou stagnant) influent peu sur la forme de fer retrouvée à l'effluent.

En revanche, à l'effluent du réacteur  $CS_2$  les variations de la proportion en fer dissous sont importantes: elles oscillent entre 20 % et 100 % (Figure 4.11).

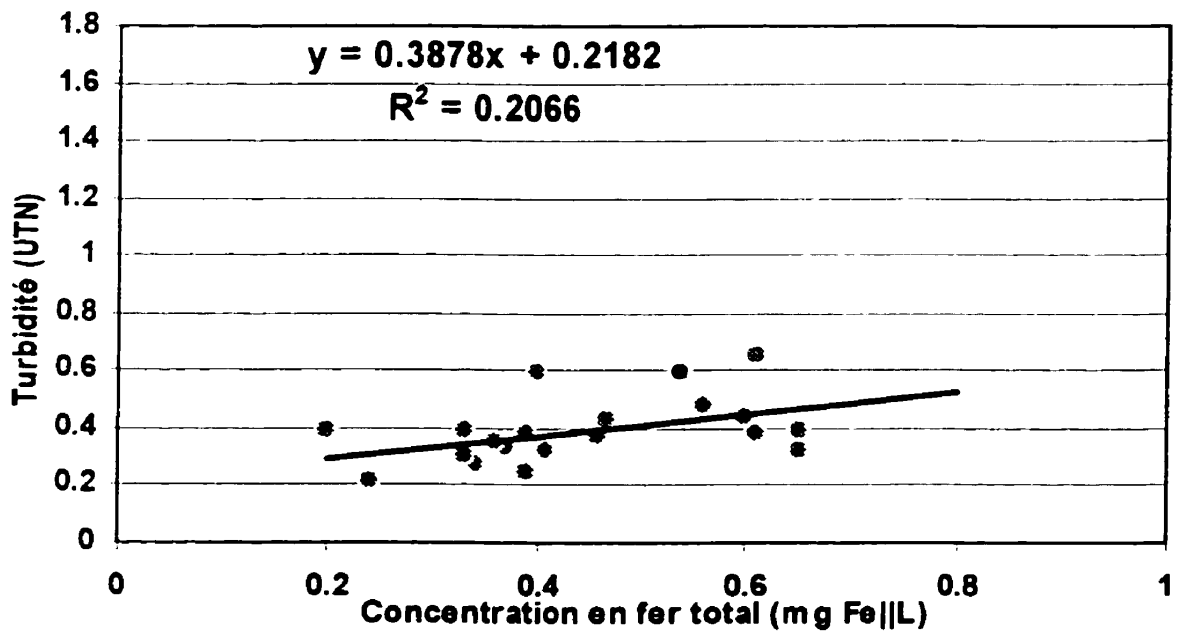
La proportion de fer dissous oscille entre 10 % et 90 % à l'effluent du réacteur  $CS_T$  ce qui se traduit par une instabilité de la qualité de l'eau à l'effluent de ce cul-de-sac témoin (Figure 4.12). En absence d'inhibiteur de corrosion (réacteurs témoins) en conditions hydrauliques stagnantes, aucune des formes du fer (particulaire ou dissous) n'est privilégiée par rapport à l'autre (Figure 4.12).

La capacité de séquestration des polyphosphates de sodium et des silicates de sodium peut être mise en évidence en étudiant la relation qui existe entre la concentration en fer et la turbidité en conditions hydrauliques de stagnation.

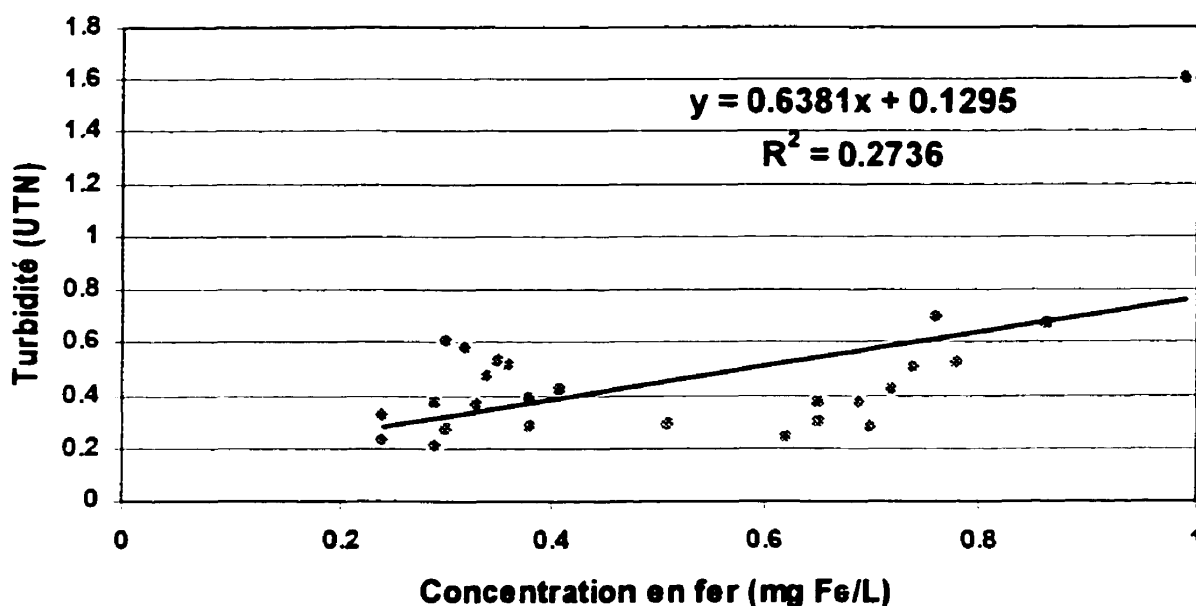




**Figure 4.13** Relation entre la concentration en fer total et la turbidité à l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub> pendant l'addition des polyphosphates (1 mg PO<sub>4</sub>/L)



**Figure 4.14** Relation entre la concentration en fer total et la turbidité à l'effluent du réacteur CS<sub>2</sub> pendant l'addition des silicates de sodium



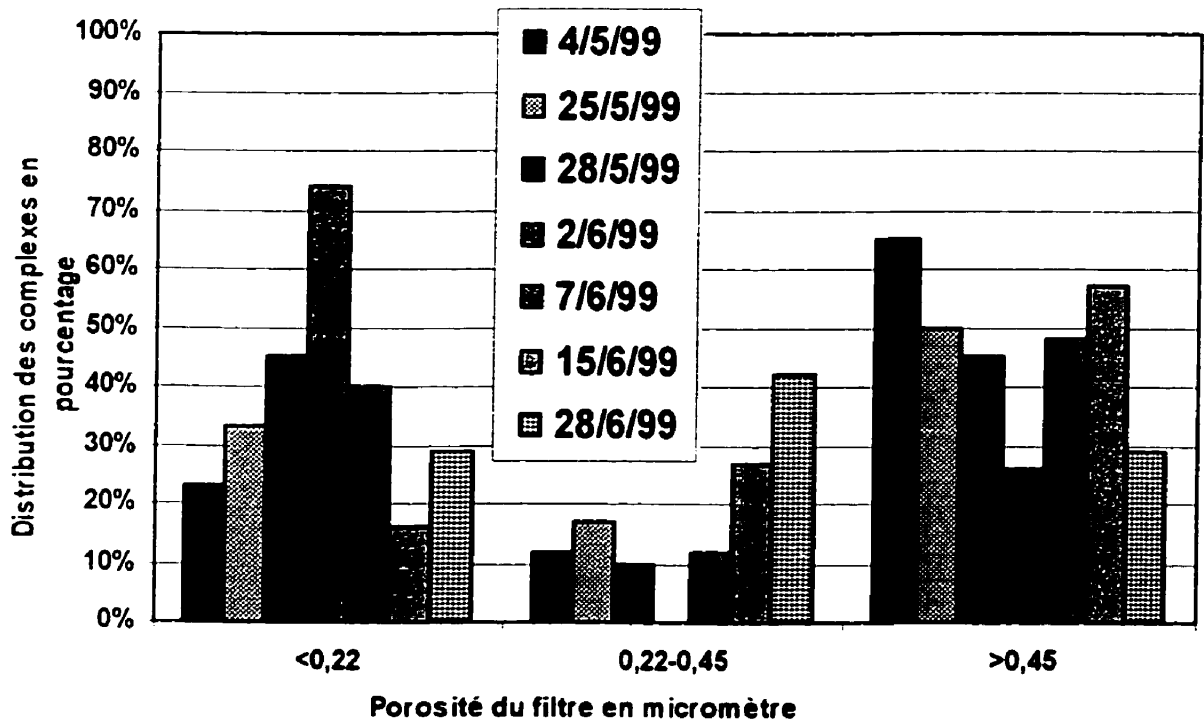
**Figure 4.15** Relation entre les concentrations en fer total et particulaire et la turbidité à l'effluent du réacteur  $CS_T$

Les figures 4.13 et 4.14 indiquent que les polyphosphates et les silicates sont pratiquement aussi efficaces pour séquestrer le fer (pente de 0,37 pour  $CS_1$  et de 0,39 pour  $CS_2$ ). Ces propos doivent cependant être nuancés car les coefficients de corrélation  $R^2$  des courbes Turbidité = f (Fer total) pour  $CS_1$  et  $CS_2$  sont faibles: respectivement de 0,1295 et de 0,2066. En revanche toute augmentation de la concentration en fer à l'effluent du réacteur témoin  $CS_T$  a des répercussions importantes sur la turbidité (figure 4.15); en effet la pente de la courbe Turbidité = f (Fer total) est plus élevée que celle des réacteurs  $CS_1$  et  $CS_2$ : elle est de 0,63. Ces propos doivent cependant être nuancés à cause de la faiblesse du coefficient de corrélation ( $R^2=0,2736$ ).

D'après les pentes des courbes Turbidité = f (Fer total) pour les réacteurs  $CS_1$  et  $RA_1$  (respectivement égales à 0,3678 et 5,3467), il semblerait que la séquestration du fer

soit plus efficace en régime stagnant qu'en régime d'écoulement turbulent. Cependant cette affirmation doit être nuancée; en effet le coefficient de détermination  $R^2$  pour le réacteur  $CS_1$  est beaucoup moins bon que celui du réacteur  $RA_1$ .

Les essais de filtrations successives permettent de classer, dans les plages de taille, les complexes de fer et de phosphates en condition de stagnation. Les figures 4.16, 4.17 et 4.18 présentent la distribution en taille des complexes de fer à l'effluent des réacteurs  $CS_1$ ,  $CS_2$  et  $CS_T$ .



**Figure 4.16** Distribution des tailles des complexes de fer à l'effluent du réacteur  $CS_1$

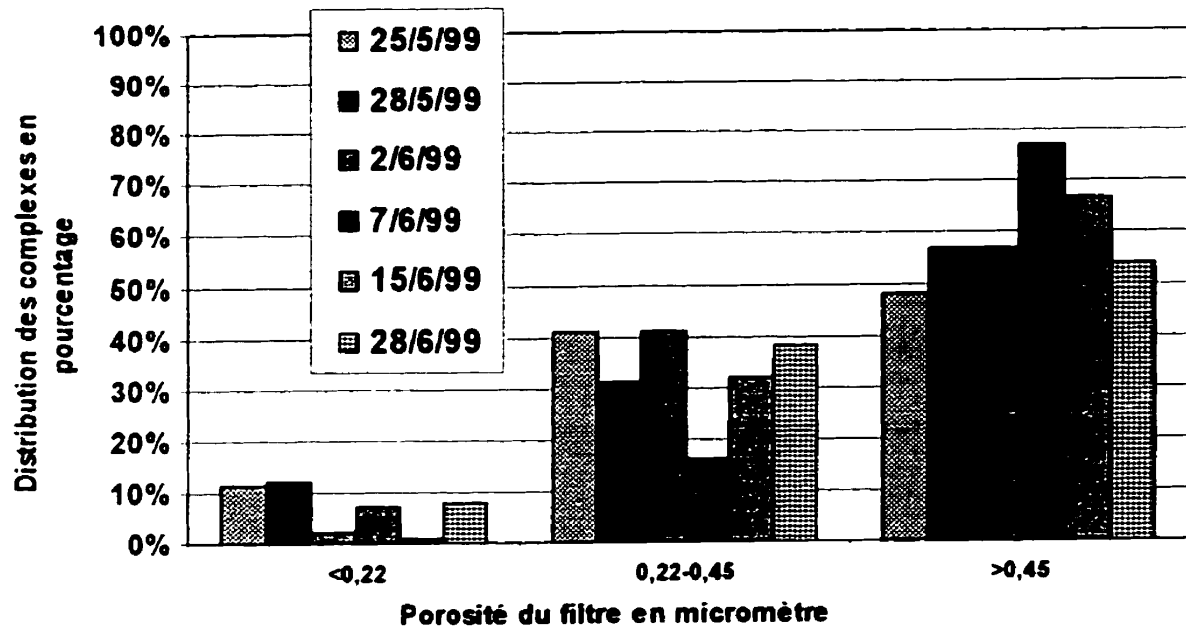


Figure 4.17 Distribution des tailles des complexes de fer à l'effluent du réacteur CS<sub>2</sub>

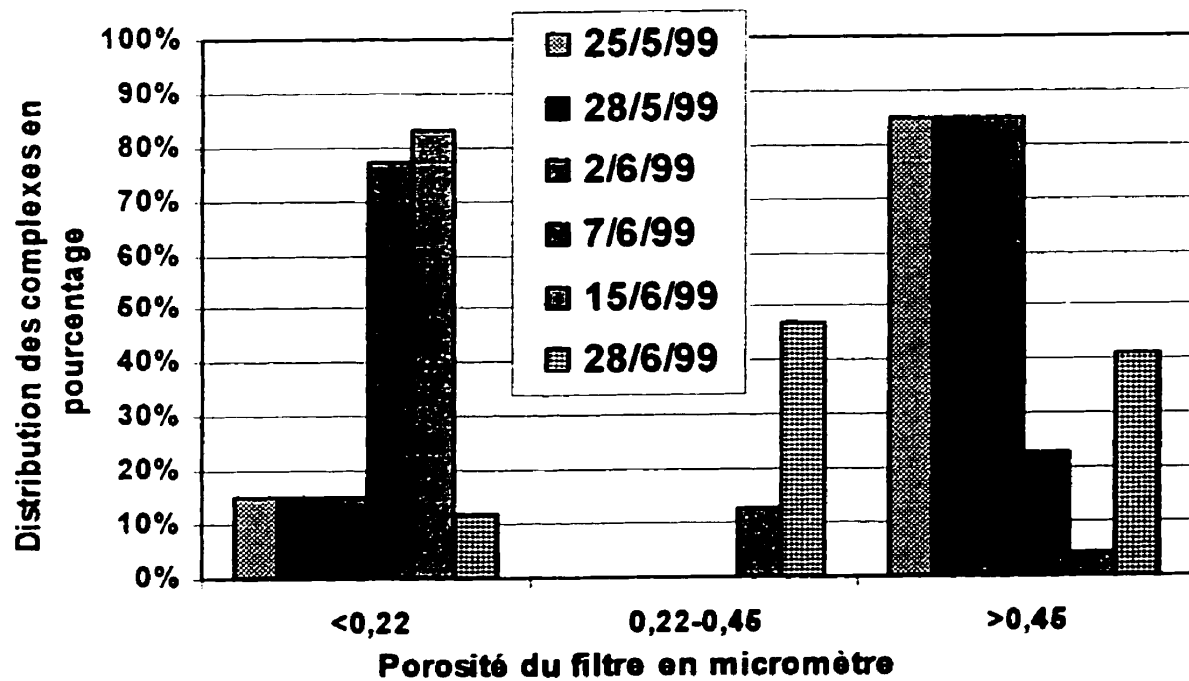
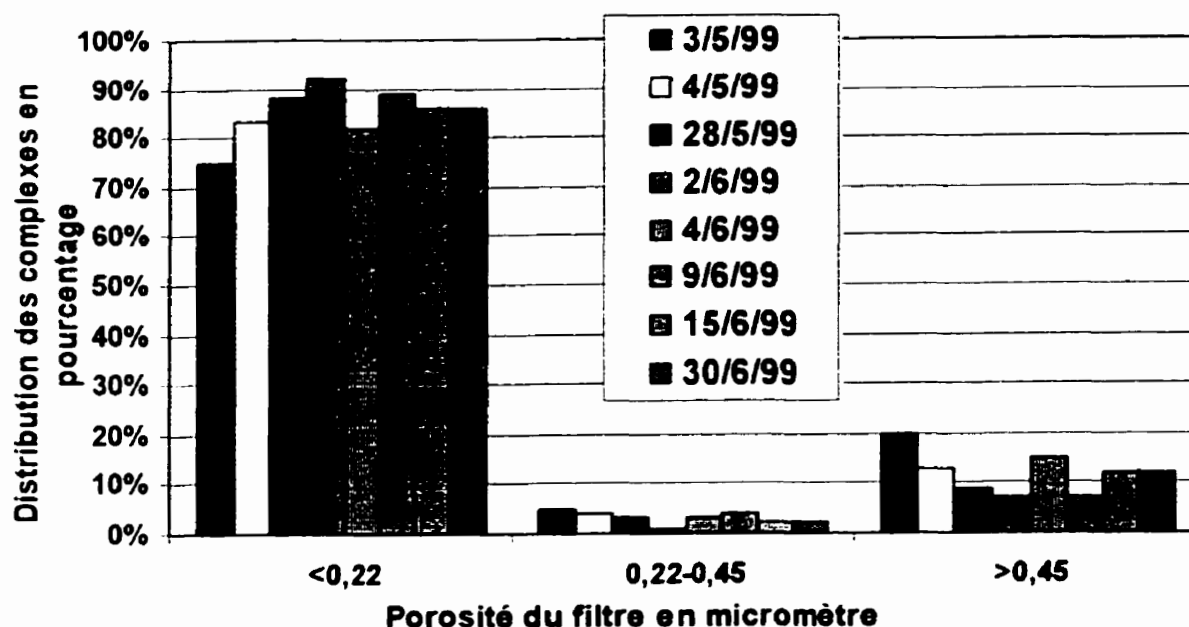


Figure 4.18 Distribution des tailles des complexes de fer à l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub>

La répartition des tailles des complexes de fer a varié à l'effluent du réacteur  $CS_1$  (figure 4.16). À l'exception des essais réalisés le 2/06/99, environ 50% des complexes de fer sont de taille supérieure à  $0,45\ \mu\text{m}$ . Les autres complexes se répartissent dans les deux autres classes de taille (taille inférieure à  $0,22\ \mu\text{m}$  ou comprise entre  $0,22\ \mu\text{m}$  et  $0,45\ \mu\text{m}$ ).

À l'effluent du réacteur  $CS_2$  environ 60% des complexes de fer sont de taille supérieure à  $0,45\ \mu\text{m}$  (figure 4.17) et 30 à 40% sont de taille comprise entre  $0,22\ \mu\text{m}$  et  $0,45\ \mu\text{m}$ . En revanche à l'effluent du réacteur  $CS_T$  la répartition des complexes de fer est très inégale (figure 4.18).

Ainsi en condition de stagnation, l'ajout de polyphosphates et de silicates favorise les complexes de fer de grande taille. En revanche comme le montre la figure 4.7 l'ajout de 1 ou 8 mg  $PO_4/L$  en écoulement turbulent favorise les complexes de petite taille (inférieure à  $0,22\ \mu\text{m}$ ). La figure 4.19 présente la distribution en taille des complexes de phosphates à l'effluent du réacteur  $CS_1$ .



**Figure 4.19** Distribution des tailles des complexes de phosphates à l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub>

D'après la figure 4.19, plus de 90% des complexes de phosphates à l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub> sont de taille inférieure à 0,22 μm. La situation est similaire à l'effluent du réacteur RA<sub>1</sub>. Ainsi les conditions hydrauliques ne semblent pas avoir de conséquences sur la taille des complexes de phosphates lorsqu'on ajoute 1 mg PO<sub>4</sub>/L.

En condition de stagnation la répartition dans les classes de taille des complexes de fer et de phosphates n'est pas la même à l'effluent du réacteur CS<sub>1</sub>; ceci indique que les phosphates ne se complexent pas systématiquement et uniquement avec le fer. Cette constatation apporte un doute quant à la capacité des polyphosphates à séquestrer le fer. Si les polyphosphates séquestraient une grande partie du fer ils formeraient des complexes pour lesquels la distribution en taille serait la même.

## CONCLUSION

L'ensemble des résultats montre qu'en régime d'écoulement turbulent l'addition d'une dose de maintien de 1,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  permet non seulement d'augmenter le rendement des rinçages à vitesse élevée mais permet aussi d'assurer une bonne qualité de l'eau en maintenant la concentration en fer et la turbidité faibles. Par ailleurs une concentration élevée en polyphosphates (8,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) n'améliore pas la qualité de l'eau dans les mêmes conditions d'écoulement. En revanche une concentration de 8,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  en polyphosphates semble avoir un meilleur pouvoir séquestrant qu'une concentration de 1,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ . Lorsque des polyphosphates sont ajoutés, un rinçage à vitesse élevée perturbe à peine la qualité de l'eau à l'effluent des réacteurs; au contraire, la qualité de l'eau est perturbée de façon plus durable par un nettoyage mécanique même si des polyphosphates sont ajoutés. En effet à court terme un rinçage à vitesse élevée favorise la formation de complexes de fer de petite taille ( $<0,22\mu\text{m}$ ) tandis qu'un nettoyage mécanique favorise la formation de complexes de fer de taille plus importante ( $>0,45\mu\text{m}$ ). Par ailleurs appliquer un traitement de passivation (4,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  puis 1,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ,  $\text{RA}_8$ ) immédiatement après un nettoyage mécanique pour protéger la paroi nettoyée contre la corrosion ne donne pas de meilleurs résultats que l'addition d'une dose de maintien (1,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ,  $\text{RA}_1$ ). Quelle que soit la concentration de phosphates, un nettoyage mécanique tend à augmenter la consommation de phosphates par la paroi de la conduite fraîchement mise à nu. Enfin à l'effluent des réacteurs alimentés avec 1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  et 8 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ , la majorité

des complexes de phosphates sont de taille inférieure à  $0,22\mu\text{m}$  donc ne causent pas de problème de turbidité.

L'ensemble des résultats montre également que l'addition d'inhibiteurs de corrosion (polyphosphates de sodium et silicates de sodium) en condition de stagnation permet d'améliorer rapidement la qualité de l'eau. Il semblerait toutefois qu'en eau stagnante les polyphosphates ( $1\text{ mg PO}_4/\text{L}$ ) soient plus efficaces que les silicates. Sur toute la période de l'essai, les polyphosphates ont permis de réduire de 70% la concentration en fer à l'effluent du réacteur contre seulement 43% pour les silicates. D'autre part les polyphosphates ont réduit de 60% la dissolution du fer par rapport au réacteur témoin; les silicates de sodium n'ont quant à eux eu aucun effet bénéfique au niveau de la dissolution du fer. En conditions de stagnation nous n'avons pas remarqué de différence entre les capacités de séquestration des silicates et des polyphosphates de sodium. À l'effluent des réacteurs alimentés avec  $1\text{ mg PO}_4/\text{L}$  et  $10\text{ mg SiO}_2/\text{L}$ , les complexes de fer sont de taille supérieure à  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  alors qu'en régime turbulent une majorité des complexes de fer sont de taille inférieure à  $0,22\text{ }\mu\text{m}$ . Ceci expliquerait pourquoi la turbidité est plus importante à l'effluent du réacteur  $\text{CS}_1$  qu'à l'effluent du réacteur  $\text{RA}_1$ . En eau stagnante, les complexes de phosphates sont majoritairement de taille inférieure à  $0,22\text{ }\mu\text{m}$  comme c'est le cas en régime turbulent. Par ailleurs, en conditions d'eau stagnante, l'augmentation du temps de contact entre les polyphosphates, la phase liquide et la paroi de la conduite favorise l'adsorption des phosphates à la paroi de la conduite ce qui entraîne une diminution de la turbidité et de la concentration en fer total. L'addition de polyphosphates en conditions hydrauliques de stagnation permet donc



de garantir une meilleure qualité de l'eau que l'addition de silicates de sodium. La littérature prévoit l'inverse; plusieurs explications peuvent être apportées pour expliquer le manque d'efficacité des silicates de sodium:

- aucune étape de passivation n'a été entreprise,
- le contrôle du pH à l'affluent du réacteur a été difficile; quelques valeurs anormalement élevées de pH ont été notées,
- les dépôts âgés ont pu être déstabilisés par l'ajout de silicates de sodium occasionnant des problèmes d'eaux rouges.

Ainsi lors d'un programme anticorrosion, le contrôle du pH est aussi important que l'addition d'inhibiteur de corrosion.

Certaines restrictions doivent être émises. Il est évident que les réacteurs utilisés pour l'étude ne simulent pas exactement un réseau réel. Cependant ce sont de bons outils pour étudier l'action d'inhibiteurs de corrosion sur de vieux dépôts de corrosion. De plus, en régime d'écoulement turbulent, il a été difficile de comparer les deux réacteurs alimentés en polyphosphates avec le témoin à cause de l'aspect interne très différent. Seule fut possible la comparaison entre les deux réacteurs recevant des inhibiteurs.

L'ensemble des résultats présentés montre qu'une dose de maintien de polyphosphates (1 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$ ) permet de maintenir une bonne qualité de l'eau en régimes laminaire et turbulent. Lorsque des problèmes d'eaux rouges ou jaunes se manifestent dans un réseau de distribution d'eau potable, l'addition de 1,0 mg  $\text{PO}_4/\text{L}$  pourrait

permettre de diminuer la quantité de fer en solution ainsi que la turbidité (formation de complexes de fer de petite taille,  $<0,22 \mu\text{m}$ ). D'autre part l'addition d'une dose de maintien de polyphosphates a l'avantage d'augmenter le rendement des rinçages unidirectionnels ce qui permettrait de récupérer une partie de la capacité hydraulique. En revanche, effectuer le nettoyage mécanique de conduites corrodées est une stratégie complexe qui cause une dégradation temporaire de la qualité de l'eau distribuée et peut forcer les distributeurs d'eau à installer des purges afin de réduire les concentrations en fer dans l'eau et maintenir une bonne qualité de l'eau distribuée.

## RÉFÉRENCES

APHA, AWWA, and WPCF. (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater., Washington, D.C., 18<sup>ième</sup> éd.

ATKINSON, R. J., POSNER, A. M., QUIRK J. P. (1971). Kinetics of heterogeneous isotopic exchange reactions. Exchange of phosphate at the alpha-FeOOH aqueous solution interface. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 34, 2201-2211.

BOFFARDI, B. (1993). The chemistry of Polyphosphates. *Materials Performance* 32, 50-53.

CORDONNIER, J. (1997). Protection des réseaux de distribution par les inhibiteurs de corrosion. Choix et optimisation. *Techniques et Sciences Municipales/Eau* 92, 75-82.

DAVIS, J. (1997). Removing iron and manganese from natural waters. *Plant Engineering* 51, 80-84.

EFTHIMIOS, K., GIANNIMARAS, P., KOUTSOUKOS, G. (1987). The cristallization of calcite in the presence of orthophosphate. *Journal of Colloid and Interface Science* 116, 423-430.

FREITER, E. R. (1992). Effects of a corrosion inhibitor on bacteria and microbiologically influenced corrosion. *Corrosion* 48, 266-276.

GODET, J. L., LEROY, P. (1998). Matériaux des réseaux publics en contact avec l'eau: influence sur la qualité de l'eau. *Techniques et Sciences Municipales/Eau* 93, 22-29.

GUMMOV, R. A. (1984). The corrosion of municipal watermains. *Materials Performance* 23, 39-42.

HARWOOD, J. J., TEMKAR, P., M., SCHOLTZE, R. J. (1995). Determination of sequestration capacities of iron control chemicals. *Journal of Environmental Engineering* 121, 108-112.

HE, Q. H., LEPPARD, G. G., PAIGE, C. R., SNODGRASS, W. J. (1996). Transmission electron microscopy of a phosphate effect on the colloid structure of iron hydroxydes. *Water Research* 30, 1345-1352.

HOLM, T. R., SCHOCK, M. R. (1991). Potential effects of polyphosphate products on lead solubility in plumbing systems. *Journal of the American Water Works Association* 83, 76-82.

HOUSE, W. A. (1987). Inhibition of calcite crystals growth by inorganic phosphate. *Journal of Colloid and Interface Science* 119, 505-511.

JAKOBS, J. A., HEWES, F. W. (1987). Underground corrosion of water pipes in Calgary, Canada. *Materials Performance* 26, 42-49.

KATSANIS, E. P., ESMONDES, W. B., SPENCER, R. W. (1986). Soluble silicate corrosion inhibitors in water systems. *Materials Performance* 25, 19-25.

KLEBER, J., P. (1965). Use of bimetallic glassy phosphates for corrosion control. *Journal of the American Water Works Association* 57, 783-790.

KLUEH, K. G., ROBINSON, R., BRUCE (1988). Sequestration of iron in groundwater by polyphosphates. *Journal of Environmental Engineering* 114, 1192-1199.

KUO, S., LOTSE, E. G. (1972). Kinetics of phosphate adsorption by calcium carbonate and Ca-kaolinite. *Soil Science Society of America Proceedings* 36, 725-729.

LAMOUREUX, J. J. (1981). La corrosion des conduites d'aqueduc. Journée d'études sur la corrosion dans les conduites d'aqueduc. Association québécoise des techniques de l'eau.

LARSEN, M. J., JENSEN, S. J. (1986). Solubility study of the initial formation of calcium orthophosphates from aqueous solutions at pH 5-10. *Archives of Oral Biology* 31, 565-572.

LEGRAND, L., LEROY, L. P. (1990). *Prevention of corrosion and scaling in water supply systems*. Chistester, England: Ellis Horwood., 297 pp.

LIN, C. F., BENJAMIN, M. M. (1992). The effects of strongly complexing ligands on the adsorptive partitioning of metals ions. *Water Research* 26, 397-407.

MACKOUL, L. J. (1994). Avoiding pitfalls in implementing corrosion control. *Journal of the American Water Works Association* 108, 116-119.

MERCIER, C. (1998). *Étude en réacteurs annulaires des inhibiteurs de corrosion à base de silicates*. Stage de fin d'études, École Polytechnique de Montréal.

PARFITT, R. L., ATKINSON, R. J., SMART, R. ST. C. (1975). The mechanism of phosphate fixation by iron oxides. *Soil Science Society of America Proceedings* 39, 837-841.

PATTERSON, J. W., O'BRIEN, J. E. (1979). Control of lead corrosion. *Journal of the American Water Works Association* 71, 264.

RANGEL, C. M., DE DAMBORENEA, J., DE SA, A. I., SIMPLICIO, M. H. (1992).

Zinc and polyphosphates as corrosion inhibitors for zinc in near neutral waters. *British Corrosion Journal* 27, 207-212.

RIPP, K. M. (1991). Causes and cures of distribution system corrosion. *Opflow* 17 (5)

ROMPRÉ, A., PRÉVOST, M., ALLARD, D., PERRON, S., DESAUTELS, S. (1997).

Corrosion interne des réseaux de distribution d'eau: diagnostic et intervention. ÉTAPE 1: conception, installation et mise en route des réacteurs annulaires, des dispositifs de mesure de la corrosivité et mise au point des mesures d'analyses. École Polytechnique de Montréal, Laval.

ROMPRÉ, A., PRÉVOST, M., ALLARD, D. (1997). Corrosion interne des réseaux de

distribution d'eau: diagnostic et interventions. Rapport d'activités de l'étape 1 : Conception, installation et mise en route des réacteurs annulaires, des dispositifs de mesure de la corrosivité et mise au point des mesures d'analyse. Programme d'infrastructure Canada-Québec-Laval.

SAHA, G., KURMAIH, N. (1986). The mechanism of corrosion inhibition by phosphate-based cooling system corrosion inhibitors. *Corrosion* 42, 233-235.

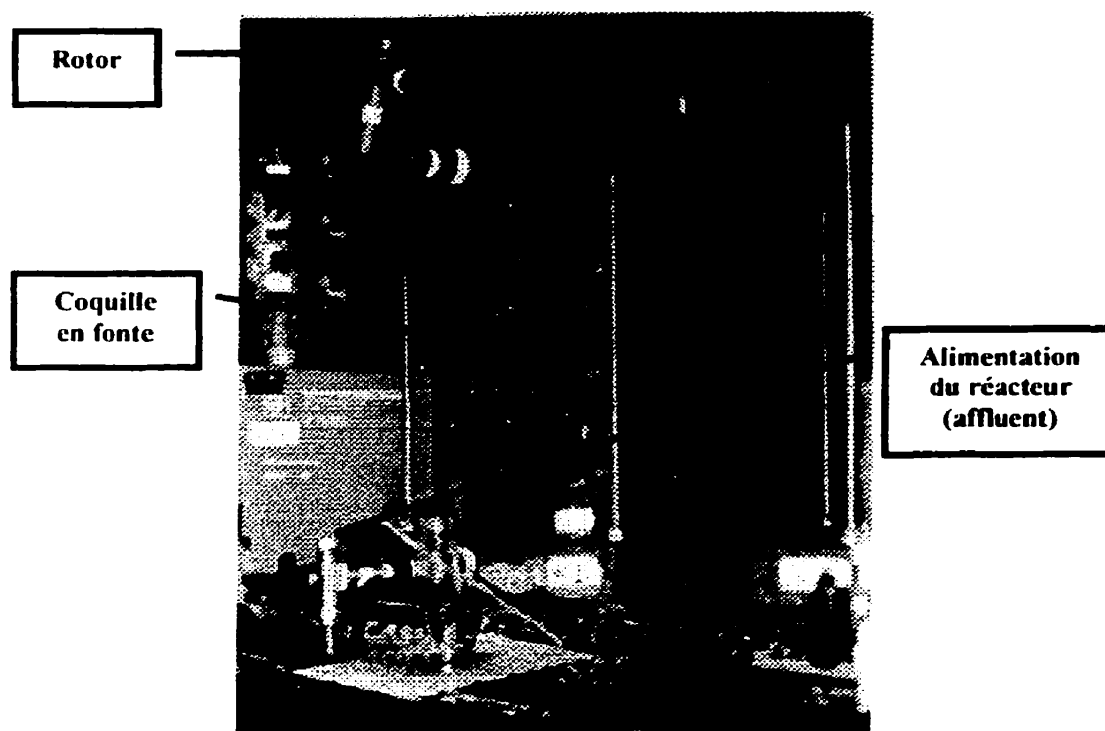
SCHOCK, M. R., WAGNER, I. (1985). Internal corrosion of water distribution systems, pp 700. Denver, Colorado: American Water Works Association Research Foundation, DVGW-Forschungstelle.

SCHULDENER, H. L., LEHRMAN, L. (1957). Influence of bicarbonate ion on inhibition of corrosion by sodium silicate in a zinc-iron system. *Journal of the American Water Works Association* 49, 1142.



## ANNEXE

---



**Figure A1** Photo représentant un réacteur annulaire simulant un régime hydraulique turbulent ( $RA_1$ )



**Figure A2** Photo représentant deux réacteurs simulant des conditions de stagnation ( $CS_1$ ,  $CS_2$ )