

# EQUILIBRES CALCO-CARBONIQUES

## INTRODUCTION

L'étude des caractéristiques physico-chimiques des eaux naturelles, ainsi que leur action sur le milieu environnant, sont souvent traitées comme des cas particuliers à cause de la complexité des relations entre les ions présents.

Ces équilibres sont instables en raison des variations de température et des teneurs en gaz dissous (évasion ou dissolution), ce qui amène de nouvelles réactions et conséquences sur le milieu en contact avec l'eau.

En particulier, les problèmes de traitement, d'incrustation ou de corrosion sont générés par les variations d'équilibres physico-chimiques et posent des problèmes techniques pour le captage, l'adduction et la distribution des eaux.

L'étude de ces problèmes nous amène presque toujours à ce que l'on peut appeler les «équilibres calco-carboniques».

## 1. CONDITIONS OPTIMALES DE L'ÉQUILIBRE

### 1.1. Caractéristiques souhaitables

Les caractéristiques de l'eau (TAC, TH et pH) sont déterminées en fonction des considérations suivantes :

#### Equilibre de l'eau

L'eau devra satisfaire aux conditions ci-après :

- être à l'équilibre de saturation calcique, condition essentielle pour que se forme spontanément sur les surfaces en contact un dépôt de carbonate de calcium et que le dépôt formé ne soit pas attaqué,
- avoir une concentration convenable en ions calcium pour que le dépôt en question soit suffisant sans être excessif,
- ne pas contenir une trop forte proportion d'ions  $\text{SO}_4^{=}$  ou  $\text{Cl}^-$  qui pourraient rendre le dépôt poreux, donc inefficace,
- être à pH aussi élevé que possible afin que sa corrosivité vis-à-vis des métaux soit minimale,
- contenir de 4 à 5 mg/l d'oxygène qui conditionnent dans l'attaque des métaux la vitesse de précipitation des dépôts insolubles.

Pour satisfaire à ces conditions, le point figuratif de l'eau sur le graphique carbonique devra se situer sur la droite de saturation calcique au-dessous, mais assez proche, de la droite de dissolution du  $\text{CO}_2$  à l'air libre. Dans cette zone, le TAC est de l'ordre de 6 à 10 °F.

Si l'on ne constate pas d'entartrage, on pourrait amener le point figuratif dans la zone indiquée ci-dessus au-dessus de la droite de saturation, de sorte que l'indice de saturation soit compris entre 0 et 0,1.

### Agrément du consommateur

La dureté ne devra pas être trop excessive. Rappelons les ennuis qu'elle entraîne lorsqu'elle est excessive :

- dureté carbonatée : entartrage et mauvais moussage,
- dureté permanente : mauvais moussage.

### Santé publique

Une enquête systématique a été menée en Angleterre dans plusieurs collectivités dont la dureté des eaux a subi, au cours d'une même période, des modifications importantes soit en plus, soit en moins.

Les conclusions de l'enquête sont que les eaux douces favoriseraient les maladies cardio-vasculaires (?).

Il semble que cette influence soit indépendante du taux de dureté. On ne peut donc, tout au moins actuellement, fixer un taux minimum à celle-ci et l'on s'efforcera de ne pas l'abaisser inutilement.

**Le tableau ci-après indique les valeurs recommandées par différents textes.**

Dureté des eaux : valeurs recommandées par différents textes					
Désignation des caractéristiques	Unités	France Décrets 89.3 - 90.330 et 91.257  (optimum 12 à 15)	Documents techniques n° 50-1 de mars 1970 du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment		Livre de M. NEUVEU sur la corrosion des conduites
			Valeurs des éléments entraînant l'obligation d'un traitement	Valeurs souhaitées	
pH.....	-	> 6,5 < 9	< 7,2	> 7,2	au moins = à
TAC.....	°F	-	< 6 ou > 25	de 10 à 20	pHs
Titre hydrométrique total (TH).....	°F	-	< 6 ou > 30	de 8 à 15	-
Titre hydrométrique temporaire (TT)					-
CO <sub>2</sub> total.....	°F	-	-	-	10 °F
CO <sub>2</sub> libre.....					
CO <sub>2</sub> agressif.....	mg/l	-	> 30	< 10	-
CO <sub>2</sub> équilibrant.....	mg/l	-	-	-	-
Oxygène dissous.....	mg/l	-	> 9	de 6 à 9	néant < 30 mg/l
Minéralisation totale (résidu sec)...					de 3 à 6 mg/l
Magnésium en Mg <sup>++</sup> .....	g/l	< 1,5	-	-	suivant vitesse dans conduites
Chlorures en Cl <sup>-</sup> .....	mg/l	< 50	> 4 °F	< TH/5	-
Sulfates en SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> .....	mg/l	< 200	> 7 °F	< 3 °F	-
Nitrates en NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	mg/l	< 250	> 9 °F	< 5 °F	< 100
Nitrates en NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	mg/l	< 50	> 1 °F	< 0,5 °F	-
Résistivité.....	Ohm	-	< 2000	2500 -3000	-

## 2. NOTIONS FONDAMENTALES RELATIVES À L'ÉQUILIBRE DES EAUX

### 2.1. NOTIONS D'ÉQUILIBRE

#### 2.1.1. CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

**Toutes les eaux naturelles contiennent des gaz dissous en plus ou moins grande quantité, et en particulier du gaz carbonique ou dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)**

*D'où vient le gaz carbonique dissous dans l'eau ?*

L'origine première d'une eau naturelle (source, puits, rivière, lac) est toujours la pluie. Au cours de la chute de la pluie, il se produit une faible dissolution du gaz carbonique de l'air; puis, au cours de l'infiltration de l'eau de pluie dans le sol, une dissolution beaucoup plus importante du gaz carbonique libéré dans les couches superficielles par les actions biologiques souvent intenses qui se développent au niveau des terres végétales. Enfin, en profondeur, l'eau peut dissoudre du gaz carbonique d'origine géologique.

Ces eaux contiennent également des sels dissous plus ou moins dissociés, soit :

- des sels d'acides et de bases fortes,
- des sels d'acides et de bases faibles.

Mettre une eau à l'équilibre, c'est lui donner, par un traitement approprié, des caractéristiques stables dans le temps qui s'écoule entre son stockage après traitement et son utilisation par le consommateur.

L'équilibre de l'eau dépend de deux facteurs :

- ses caractéristiques propres,
- la nature des matériaux susceptibles de se trouver à son contact.

La recherche de cet équilibre nécessite la mise en œuvre de deux moyens d'action :

- opérer un choix judicieux de ces matériaux qui devront être les plus inertes possibles à l'action de l'eau pour que l'équilibre de celle-ci ne soit pas compromis,
- donner à l'eau des caractéristiques intrinsèques stables, compte tenu de ces matériaux.

Il va de soi que lorsqu'il s'agit d'installations anciennes, l'équilibre de l'eau ne peut être obtenu que dans l'amélioration des caractéristiques de celle-ci et non dans le choix des matériaux qui n'a d'objet que s'il s'agit d'installations nouvelles.

Les inconvénients consécutifs à un défaut d'équilibre des eaux sont dus à :

- leur agressivité vis-à-vis des calcaires, bétons et ciments,
- leur corrosivité vis-à-vis des métaux,
- leur caractère incrustant.

Dans les deux premiers cas, les ouvrages et équipements concernés sont endommagés et même détruits et l'eau acquiert turbidité et coloration. Dans le dernier cas, les canalisations sont rétrécies, parfois même obstruées et ne transitent plus les débits prévus.

## **2.1.2 DONNEES ESSENTIELLES DE L'EQUILIBRE**

### **2.1.2.1. COMPOSITION DES EAUX**

Les composants essentiels de l'eau sont :

#### **Le gaz ou anhydride carbonique - CO<sub>2</sub>**

Le gaz carbonique présent dans l'air l'est également dans presque toutes les eaux de distribution dans lesquelles il se dissout en se combinant partiellement à l'eau pour former l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui est l'agent essentiel de l'agressivité de l'eau dans laquelle il est partiellement dissocié en ions.

A une température donnée, la quantité de gaz carbonique susceptible de se dissoudre dans l'eau au contact de l'air libre est définie par la température et par la tension constante du gaz carbonique dans l'atmosphère.

Elle est de :

- 0,70 mg/l à 10 °C,
- 0,53 mg/l à 20 °C.

En réalité, les quantités de gaz carbonique dissoutes dans les eaux sont fréquemment très supérieures en raison des facteurs suivants :

- pression et teneur en gaz carbonique des gaz au contact des nappes souterraines souvent supérieures à celles de l'air libre,
- lenteur du dégazage à l'air libre de l'eau en grande masse.

#### **Oxygène - Azote**

Ces gaz se dissolvent dans l'eau sans se dissocier.

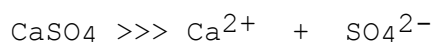
#### **Hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S)**

Légère dissociation.

#### **Sels de bases fortes et d'acides forts**

Ces sels sont totalement dissociés en ions. Les plus importants sont les sulfates et les chlorures.

Une eau qui a été par exemple en contact avec des terrains gypseux (sulfate de calcium - CaSO<sub>4</sub>) se chargera d'anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et de cations Ca<sup>2+</sup>, selon la réaction :



### **Sels de bases fortes et d'acides faibles**

Ces sels sont presque totalement dissociés en ions. Les plus importants sont les sels de calcium (sels de l'acide carbonique) :

- le bicarbonate de calcium  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  qui n'existe qu'en solution aqueuse,
- le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  peu soluble (environ 15 mg/l à 25 °C et 25 mg/l à 100 °C).

D'autres éléments, notamment sodium et magnésium, donnent lieu à des sels semblables. Notons toutefois que leurs carbonates sont beaucoup plus solubles que le carbonate de calcium.

A noter également le cas des acides humiques (acides organiques faibles)

Comme les carbonates, les sels des acides humiques sont dissociés et leurs anions s'associent, aux aussi, aux ions  $\text{H}^+$  présents dans l'eau. Au regard des divers éléments contenus dans les eaux naturelles, les sels des acides humiques sont habituellement en très faible concentration. Les sels de l'acide carbonique sont donc *le plus souvent* les seuls sels d'acide faible et de base forte à considérer.

Ainsi donc, compte tenu des remarques précédentes, on négligera les sels des acides humiques ainsi que la présence d'hydrogène sulfuré.

### **2.1.2.2. ELEMENTS CONSTITUTIFS DES EAUX**

On distingue :

#### **Eléments fondamentaux**

Ce sont les éléments que l'on trouve dans toutes les eaux naturelles :

- molécules  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,
- ions  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{=}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{++}$ .

#### **Eléments caractéristiques**

Ce sont les ions autres que les précédents. Ils peuvent se trouver ou non dans l'eau à laquelle ils confèrent son caractère particulier. Ce sont par exemple :

- anions  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{Cl}^-$  ... désignés plus loin par N,
- cations  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ... désignés plus loin par P.

Alors que les éléments fondamentaux sont toujours présents dans les eaux naturelles, les éléments caractéristiques ne le sont pas toujours.

Leur présence confère à l'eau un caractère : eaux chlorurées, sulfatées, magnésiennes, etc.

### 2.1.3. DEFINITIONS ESSENTIELLES

#### pH

Le pH est l'échelle d'acidité :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad \text{ou} \quad \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

#### Alcalinité

Donne une idée de la minéralisation de l'eau : bases et sels d'acides faibles (carbonate et bicarbonate, silicates).

Elle est exprimée, en France, par deux titres qui expriment la dureté carbonatée de l'eau :

- le TA : Titre Alcalimétrique simple,
- le TAC : Titre Alcalimétrique Complet.

La connaissance du TAC et du TA permet de déterminer la répartition de l'alcalinité en bases, carbonates ou bicarbonates.

Ces titres peuvent être exprimés en diverses unités :

- l'équivalent (par unité de volume); plus exactement l'équivalent-gramme, qui est le quotient de la masse atomique ou molaire par la charge de l'ion (polarité);
- le milli-équivalent ou meq (par unité de volume); le milli-équivalent est la millième partie de l'équivalent
- le degré français (°F); qui est la cinquième partie d'un milli-équivalent par litre  
(1 équivalent = 5000°F)

ON LES EXPRIME ÉGALEMENT SOUVENT EN MG/L DE CARBONATE DE CALCIUM (CaCO<sub>3</sub>)

Nota : 1 °F = 10 mg/l de CaCO<sub>3</sub>

#### Sels d'acides forts (SAF)

Ils expriment la *dureté non carbonatée* (ou permanente) donnée principalement par les chlorures et les sulfates.

### 2.1.4 EQUILIBRE IONIQUE DES EAUX

#### Relations fondamentales de l'équilibre ionique

Les concentrations en ions ou moles sont liées entre elles par les relations fondamentales suivantes :

#### Relation qui exprime la neutralité électrique des cations et des anions présents dans l'eau :

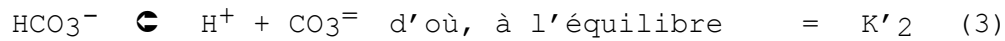
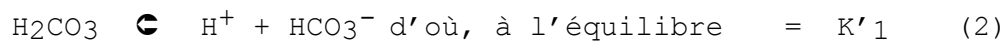
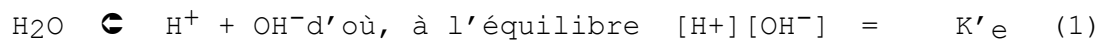
$$(\text{H}^+ + 2(\text{Ca}^{++}) + \text{P} = (\text{OH}^-) + 2(\text{CO}_3^{=}) + (\text{HCO}_3^{=}) + \text{N}$$

unité : mole ou millimole/litre, dans laquelle :

$$\text{N} = 2[\text{SO}_4^{=}] + [\text{Cl}^-] + \dots$$

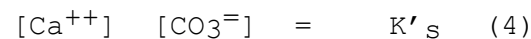
$$\text{P} = 2[\text{Mg}^{++}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + \dots$$

**Relations qui expriment les équilibres de dissociation de l'eau et de l'acide carbonique :**



$K'_e$ ,  $K'_1$  et  $K'_2$  étant des constantes pour une température donnée et pour une force ionique donnée (la force ionique est une fonction des concentrations et des valences des ions présents dans la solution).

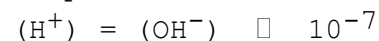
Si la solution est saturée en carbonate de calcium, l'application de la loi d'action de masse à l'équilibre hétérogène  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{2-}$  conduit à la relation :



$K'_s$  étant une constante, à température donnée, et pour une force ionique donnée.

En pratique, les relations ci-dessus se simplifient car on s'aperçoit qu'en tenant compte des valeurs des constantes, certaines concentrations ont, selon le cas étudié, une valeur négligeable.

C'est le cas des valeurs de  $(\text{H}^+)$  ou  $(\text{OH}^-)$  dont l'une ou l'autre ou les deux simultanément sont négligeables. Cette dernière éventualité se produit notamment à l'équilibre chimique pour lequel :



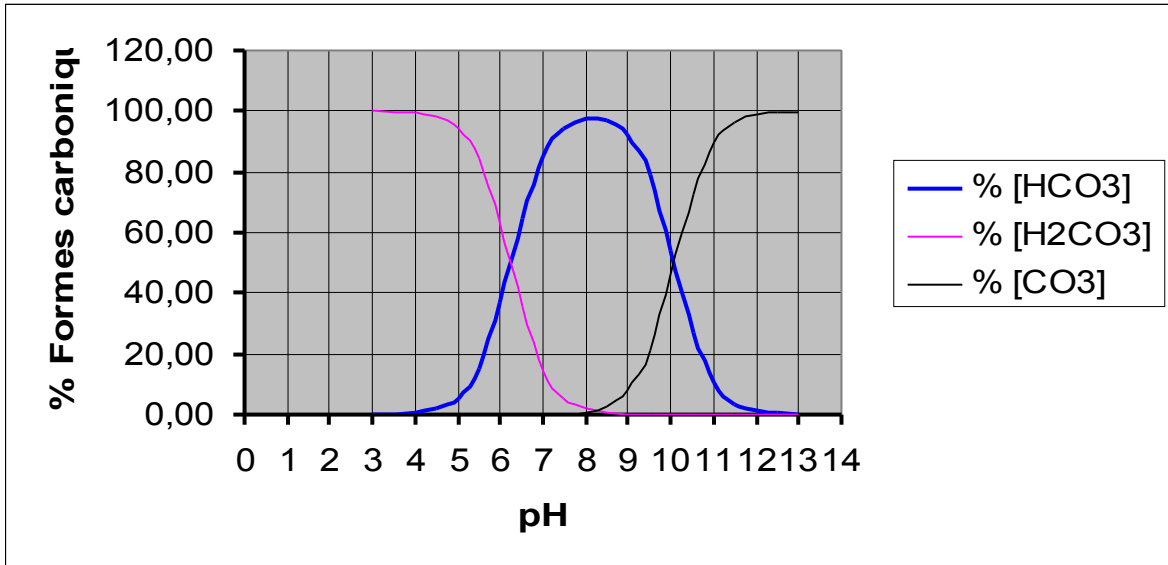
Notons au passage que l'eau est neutre chimiquement à pH 7 et à une température voisine de 23 °C. A une température différente, le pH de neutralité chimique s'écarte de la valeur ci-dessus. Quoi qu'il en soit, cette neutralité chimique n'est pas le signe d'une eau à l'équilibre.

C'est aussi le cas des valeurs de  $(\text{H}_2\text{CO}_3)$ ,  $(\text{HCO}_3^-)$  ou  $(\text{CO}_3^{2-})$  dont l'une au moins ou deux d'entre elles sont négligeables. Rappelons que ces trois concentrations sont les termes du  $\text{CO}_2$  total.

Il existe des méthodes qui comportent à la fois des calculs et des représentations graphiques qui permettent d'étudier de façon relativement simple et rigoureuse les équilibres des eaux naturelles.

**Nota :** les quatre relations entre les six concentrations des éléments fondamentaux permettent d'envisager un graphique rapporté à deux axes de coordonnées relatifs chacun à un élément fondamental ou à une fonction de ces éléments.

Chaque point du graphique représente alors une eau parfaitement déterminée (exemple ci-joint d'une eau à salinité presque nulle).



### 3. MÉTHODES DE CALCUL

#### 3.1. Généralités

##### Valeurs numériques des constantes d'équilibre - Influence de la température et de la force ionique

Les constantes  $K'_e$ ,  $K'_1$  et  $K'_2$  qui interviennent dans les relations (1), (2) et (3) sont exprimées habituellement par des puissances négatives de 10. On considère donc, pour simplifier, leurs cologarithmes que l'on note  $pK'$ .

- Influence de la température

Pour des solutions infiniment diluées (c'est-à-dire à force ionique nulle), les valeurs des  $pK'$ , qui sont alors notées  $pK$ , et que l'on trouve dans les recueils de constantes, sont, selon la température, les suivantes (d'après Larson et Buswell) :

...



T °C	pK <sub>e</sub>	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
0	14,940	6,583	10,627
10	14,526	6,476	10,490
18	14,239	6,410	10,400
20	14,167	6,393	10,377
25	14,000	6,366	10,329
30	13,836	6,345	10,290
40	13,537	6,314	10,220
50	13,263	6,297	10,172
60	13,016	6,294	10,143
70	12,700	6,301	10,124
80		6,315	10,122

Les valeurs indiquées au tableau impliquent l'adoption de la mole/litre comme unité de concentration dans les relations (1), (2) et (3) précédentes.

#### ① Influence de la force ionique

Les eaux naturelles ne peuvent très généralement pas être considérées comme des solutions infiniment diluées : leur force ionique n'est pas nulle.

Pour chaque eau étudiée, les constantes K' applicables se déduiront de celles du tableau précédent au moyen des relations suivantes (d'après Larson et Buswell) :

$$\begin{aligned} pK'_e &= pK_e - \Gamma & \text{soit } K'_e &= K_e \cdot 10^{\Gamma} \\ pK'_1 &= pK_1 - \Gamma & \text{soit } K'_1 &= K_1 \cdot 10^{\Gamma} \\ pK'_2 &= pK_2 - \Gamma & \text{soit } K'_2 &= K_2 \cdot 10^{2\Gamma} \end{aligned}$$

Le terme  $\Gamma$  peut être exprimé en fonction de la force ionique,  $\mathcal{J}$ , de la solution considérée par la relation :

$$\Gamma =$$

La force ionique est définie par la relation :

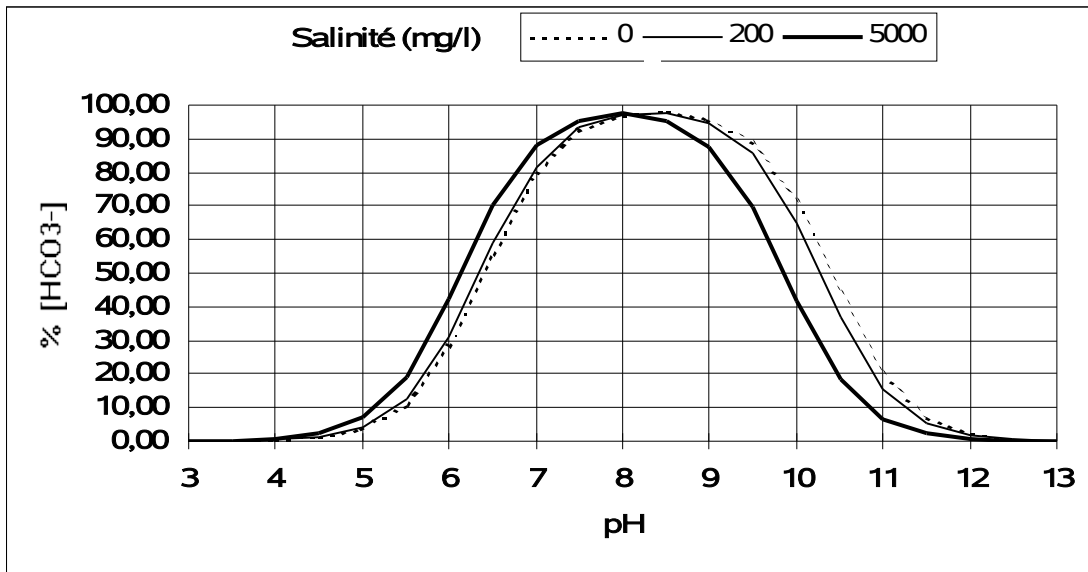
$$\mathcal{J} = \frac{1}{2} \sum c_n v_n^2 \quad (\text{Lewis et Randall, 1921})$$

dans laquelle  $c_n$  représente la concentration de l'ion n de valence  $v_n$  présent dans la solution, cette concentration étant exprimée en moles au litre.

D'ores et déjà, il est utile de noter que les valeurs de la force ionique sont de l'ordre de  $0,1 \times 10^{-3}$  pour des eaux très peu minéralisées et qu'elles peuvent atteindre et dépasser  $60 \times 10^{-3}$  pour des eaux très minéralisées, les valeurs correspondantes du terme  $\Gamma$  étant respectivement 0,01 et 0,18.

...

Ci-joint, voir les variations de  $[\text{HCO}_3^-]$  en fonction de la salinité et du pH (température : 25°C) :



① Variations des 3 formes carboniques en fonction de la température et de la force ionique

L'examen du tableau ci-joint montre les écarts avec une eau de salinité très faible (force ionique presque nulle), moyenne et très forte (température 25 °C).

A noter que les pH donnant la valeur  $[\text{HCO}_3^-]$  maximum sont de valeur inversement proportionnelle à la salinité :

Salinité (mg/l)	0	200	30000
% $[\text{HCO}_3^-]$	97,96	97,80	96,83
% $[\text{H}_2\text{CO}_3]$	1.02	1.11	1.63
% $[\text{CO}_3^{2-}]$	1.02	1.09	1.54
pH	8,35	8,25	7,75

Enfin, le calcul des concentrations des éléments fondamentaux est possible dès que l'on connaît certaines valeurs caractéristiques de couples tels que pH et TAC ou pH et CO<sub>2</sub> total ou [Ca<sup>2+</sup>] et CO<sub>2</sub> total, ... ceci permettant de déterminer l'équilibre calco-carbonique. De nombreuses méthodes ont été proposées par différents auteurs : méthodes graphiques et/ou par calcul nécessitant un micro-ordinateur, objet de ce texte.

### 3.2. LES MÉTHODES DE CALCUL

Les nombreuses formules proposées pour exprimer l'équilibre calco-carbonique prennent en compte un certain nombre de ces caractéristiques, mais par simplification en négligeant beaucoup d'autres.

Ainsi, de nombreux auteurs se sont cantonnés à l'étude des solutions pures de CaCO<sub>3</sub>.

Nous citerons pour mémoire :

#### La formule de STROHECKER

pH à l'équilibre = 11,39 - 2 log [CO<sub>2</sub> combiné]

\*  
ou

pH de saturation (pH<sub>s</sub>)

Dans le cas où CaO < CO<sub>2</sub>, la formule deviendrait :

pH<sub>s</sub> = 11,49 - log [CO<sub>2</sub> combiné] - log CaO

#### La formule de LANGELIER

pH<sub>s</sub> = pK'<sub>2</sub> - pK'<sub>s</sub> + pCa<sup>2+</sup> + p(Alcalinité)

Cette expression qui prend en compte une partie de la minéralisation totale, soit la teneur en calcium élément majeur, est très fructueuse. Elle a fait l'objet de nombreuses études et de traductions graphiques. En particulier :

- le modèle Legrand-Poirier qui, d'une part, prend en compte la force ionique réelle calculée sur les principaux éléments fondamentaux et caractéristiques et, par ailleurs, utilise le couple [Ca<sup>2+</sup>] et CO<sub>2</sub> total,
- le modèle Hallopeau-Dubin, qui prend également en compte une estimation de la force ionique et utilise le couple pH, TAC, ainsi que des équations simplifiées. Nous verrons plus loin plus en détail cette méthode largement utilisée.

### **Modèle de LEGRAND et POIRIER**

C'est à ma connaissance, la seule méthode rigoureuse ne négligeant aucun des facteurs influant sur les équilibres. Cependant, en dépit d'abaques réalisés par les auteurs pour simplifier les calculs, l'établissement de la courbe d'équilibre, qu'il est nécessaire de tracer par points, est extrêmement laborieuse. L'avènement des micro-ordinateurs a permis le développement de cette méthode. Elle est en effet très précieuse pour la résolution de problèmes délicats tels que ceux posés par plusieurs mélanges d'eau. L'exposé, même succinct, de la méthode de LEGRAND et POIRIER n'offrirait pas ici un grand intérêt et celle-ci est fort bien décrite dans l'ouvrage écrit par les auteurs eux-mêmes, aidés de P. Leroy (voir Bibliographie en fin de texte).

### **Modèle de Hallopeau et Dubin**

La **méthode graphique** comporte essentiellement deux axes de coordonnées qui permettent de situer le point représentatif de l'eau en fonction :

- du pH reporté sur une échelle linéaire en ordonnée,
- de l'alcalinité reportée sur une échelle logarithmique en abscisse.

Le CO<sub>2</sub> libre se lit directement en ordonnée sur des axes obliques à partir d'une échelle logarithmique.

Un gabarit représentant la *courbe référence* de neutralisation de l'acide carbonique permet de tracer pour chaque type d'eaux la variations de pH, de TAC et de CO<sub>2</sub> obtenus dans le cadre d'une neutralisation, mais également de tester la reminéralisation d'une eau douce.

A noter que le graphique a été établi pour une *minéralisation de 200 mg/l*, et ne peut évidemment tenir compte des variations de celle-ci en fonction des traitements éventuels, *c'est donc une approche succincte des équilibres calco-carboniques et seules l'utilisation des formules de calculs permet de mieux cerner la réalité de ces équilibres.*

La **méthode par calcul** (programmes **EQUIL** et **EQUILWIN**, développés par l'auteur: ils utilisent les formules données par Hallopeau et Dubin (voir Biblio) ainsi que diverses constantes ou formules chimiques connues.

Par exemples :

- Les variations des constantes basiques de dissociation des formes carboniques, *en fonction de la température*, sont estimées par les formules polynomiales suivantes :

$$pK_1 = 6.583 - 12.3 TP + 163.5 TP^2 - 646 TP^3$$

$$pK_2 = 10.627 - 15.04 TP + 135.3 TP^2 - 328 TP^3$$

$$pK_s = 8.022 + 14 TP - 61 TP^2 + 444 TP^3$$

(avec TP = température de l'eau en °C/1000).

- Calcul simplifié de la force ionique ( $\gamma$ ) : résidu sec (mg/l) x  $25.10^{-6}$

NB : résidu sec  $\oplus$  minéralisation (sels dissous)

- Coefficients d'activité ionique liés aux pK :

pour le pK<sub>1</sub>  $\gamma_1 =$

pour le pK<sub>2</sub>  $\gamma_2 = 2 \times \gamma_1$

pour le pK<sub>s</sub>  $\gamma_s =$

- pK apparents (notés pK')  $pK'_1 = pK_1 - \gamma_1$

$pK'_2 = pK_2 - \gamma_2$

$pK'_s = pK_s - \gamma_s$

- Calcul du CO<sub>2</sub> libre :

$$\text{Log}_{10} [\text{CO}_2] = \text{Log}_{10} [\text{TAC}_{\text{CaO}}] + pK'_1 - \text{pH} + 0.2 - \text{Log}_{10} p$$

- Calcul du pH<sub>s</sub> (pH de saturation au carbonate de calcium):

$$C = \{\text{Log}_{10} [\text{TAC}_{\text{CaO}}] + \text{Log}_{10} [\text{THCa}_{\text{CaO}}]\} + \text{Log}_{10} p$$

Avec,

TAC<sub>CaO</sub> : TAC exprimé en CaO et

THCa<sub>CaO</sub> : dureté calcique (TH) exprimé en CaO

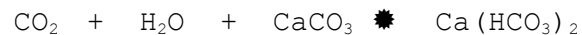
$$C = pK'_2 - pK'_s + 9.195$$

- Calcul de l'indice (ou index) de saturation :  $I_s = \text{pH} - \text{pH}_s$

- Calcul de l'indice de stabilité selon Ryznar :  $IR = 2 \text{pH}_s$

- pH

Nota : le calcul du CO<sub>2</sub> agressif est effectué par dichotomie de neutralisation de ce CO<sub>2</sub> par le CaCO<sub>3</sub> :



A chaque itération, il est calculé les nouvelles valeurs de pK', pH, pH<sub>s</sub>, résidu sec, TAC, THCa, CO<sub>2</sub> libre correspondant au CO<sub>2</sub> neutralisé.

Toute basification, acidification, reminéralisation ou adoucissement procède de manière identique en utilisant les équations chimiques adéquates.

...

**Avantage de la méthode informatique par rapport à la méthode graphique Hallopeau.**

L'imprécision des calculs de la méthode graphique classique vient du fait que :

1 - elle ne prends pas en compte les variations de minéralisation lors d'un traitement : donc des variations de force ionique, des activités et par suite des pK' utilisés dans les équations d'Hallopeau-Dubin.

2 - des inexactitudes de traçage sont inévitable quelque soit la minutie de l'opérateur.

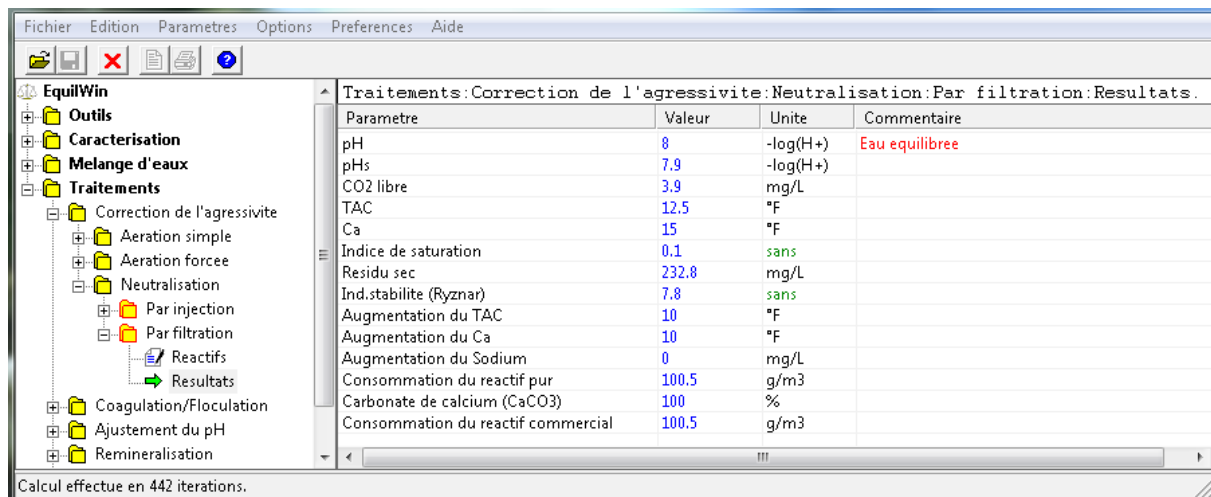
**Exemple d'écarts - une eau agressive (utilisation d'EQUILWIN) :**

Valeur	Unite	Parametre	Mini	Maxi	Commentaire
10	*C	Temperature	0	80	
6.1	-log(H+)	pH	0	14	
2.5	*F	TAC(1)	0.1	1000	
30.5	HCO3 mg/L	TAC(2)	1.2	12202	
25	CaCO3 mg/L	TAC(3)	1	10000	
5	*F	Calcium(1)	0.1	1000	
20	Ca2+ mg/L	Calcium(2)	0.4	4000	
1	Ca2+ meq/L	Calcium(3)	0	200	
50	CaCO3 mg/L	Calcium(4)	1	10000	
70	mg/L	Residu sec	50.5	100000	
13538	Ohm.cm	Resistivite	18765.5	999999	
73.9	uS/cm	Conductivite	53.3	999999	

Résultats informatiques :

Parametre	Unite	Commentaire
pHs	-log(H+)	9
CO2 libre	mg/L	48.1
Indice de saturation	sans	-2.9
Nature de l'eau	sans	Agressive
Alc/CaO	CaO	0.5
CO2 agressif	mg/L	44.4
CaCO3 (CCPP)	mg/L	-100.8
Indice de stabilite (Ryznar)	sans	11.9
Indication de tendance selon Ryznar	sans	Corrosion tres importante

## Correction de l'agressivité au carbonate de calcium :



Parametre	Valeur	Unite	Commentaire
pH	8	-log(H+)	Eau equilibree
pHs	7.9	-log(H+)	
CO2 libre	3.9	mg/L	
TAC	12.5	*F	
Ca	15	*F	
Indice de saturation	0.1	sans	
Residu sec	232.8	mg/L	
Ind.stabilite (Ryznar)	7.8	sans	
Augmentation du TAC	10	*F	
Augmentation du Ca	10	*F	
Augmentation du Sodium	0	mg/L	
Consommation du reactif pur	100.5	g/m3	
Carbonate de calcium (CaCO3)	100	%	
Consommation du reactif commercial	100.5	g/m3	

Calcul effectue en 442 iterations.

-----

Calcul graphique : voir page suivante.

...

$$\frac{TAC}{TCa} = 0.5$$

- Neutralisation -  
(Colcoire)

### GRAPHIQUE CARBONIQUE

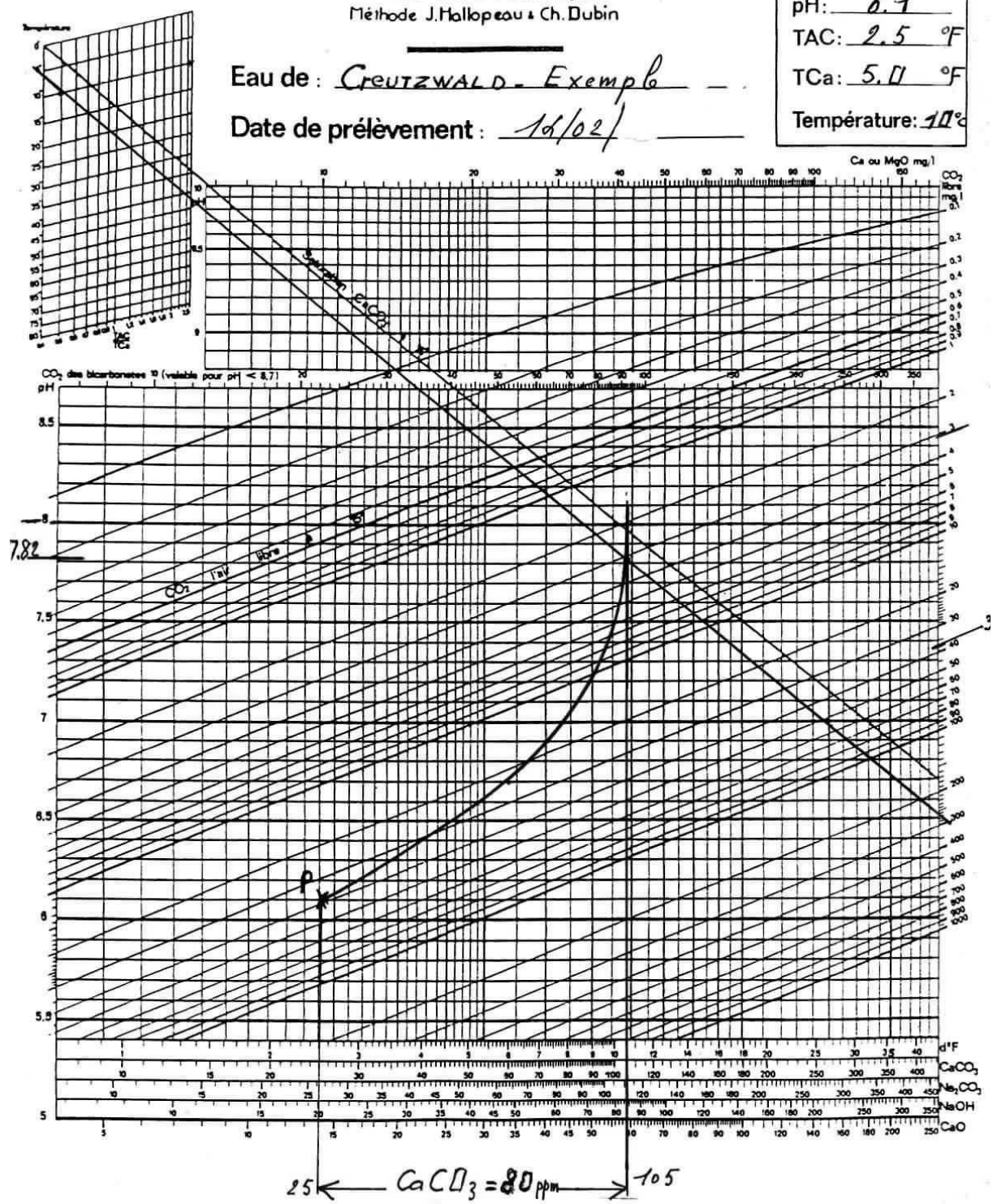
POUR EAUX CLASSIQUES

Méthode J. Mallochau & Ch. Dubin

pH:	6.1
TAC:	2.5 °F
TCa:	5.0 °F
Température:	10°

Eau de: CREUTZWALD - Exemple

Date de prélèvement: 10/02/



P = point figuratif de l'eau.

...



**Ecart (résultats):**

	<b>Equilwin</b>	<b>Graphique</b>
pH	6.1	6.1
pHs	9	8,95
CO2 libre, mg/l	48.1	38
CO2 agressif, mg/l	44.4	35
I.S	-2.90	-
TAC, °F	2.5	2.5
Alc/CaO	0.5	0.5
R.S, mg/l	70	200

Après neutralisation :

	<b>Equilwin</b>	<b>Graphique</b>
PH équilibre	8	7.82
pHs	7.9	7.82
CO2 libre, mg/l	3.9	3
I.S	0.1	0.0
TAC, °F	12.5	10.5
Alc/CaO	0.83	0.5
R.S, mg/l	232,8	200
Carbonate de Ca, mg/l	100.5	80

Nota : soit 20% d'écart sur le taux de traitement à appliquer (!)

A noter que « dans l'autre sens », c'est à dire une coagulation (par exemple sur l'eau à l'équilibre ci-jointe, les résultats donnent (ajout de 164 g/m<sup>3</sup> (mg/l) sulfate d'alumine [Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,14H<sub>2</sub>O] pour atteindre le pH 6.1) :

	<b>Equil</b>	<b>Graphique (*)</b>
PH	6.1	6.1
pHs	8.3	9.12
CO2 libre, mg/l	75	58
CO2 agressif, mg/l	60.9	55
I.S	-2.2	-3.02
TAC, °F	4.3	3.9
Alc/CaO	0.29	0.5
R.S, mg/l	312.3	200
Al <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,14H <sub>2</sub> O	164	148

\* utilisation de la courbe « chaux », non visualisée ici.

Nota : soit 10,8% d'écart environ.

...

#### 4. Bibliographie

Larson & Buswell - «Calcium, carbonate saturation index and alkalinity interpretations »  
J.A.W.W.A, novembre 1942.

Langelier - « Effect of temperature on the pH of natural waters »,  
J.A.W.W.A, février 1946.

J. Hallopeau - « Les équilibres carboniques dans les eaux » - Terres et Eaux, 1960/1961.

L.Legrand & G.Poirier - « Chimie des Eaux naturelles », Eyrolles, 1976.

D.Coucke, P.Ravarini et al. - « A comparison of the different methods for determining the behaviour of water to calcium carbonate », Aqua, 1997, n°42.