

Nouveau mode de représentation graphique de l'équilibre calco-carbonique Application au traitement des eaux

New graphical method for the representation of the calcium-carbonate equilibria: Application to the water treatment

J. Hissel and P. Salengros

Volume 15, Number 2, 2002

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705464ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705464ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Hissel, J. & Salengros, P. (2002). Nouveau mode de représentation graphique de l'équilibre calco-carbonique Application au traitement des eaux. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 15(2), 435–458.
<https://doi.org/10.7202/705464ar>

Article abstract

Although many good methods exist for computing calcium-carbonate equilibria, we considered that it was still possible to improve the representation to the problem and for this reason we have developed a new method of calculation. In this paper we have restricted ourselves to the graphical aspect of the question, referring the reader to the original bibliography at the end of the paper and as well we have not taken into account the kinetic aspects of the reactions involving the dissolution or precipitation of CaCO_3 .

From this perspective, an original graph has been designed choosing for co-ordinates the pH (abscissa) and $[\text{CO}_3 \text{ total}]$ (ordinate). The construction of such a graph requires only two fundamental laws, i.e.

1) The solubility product relationship of calcium carbonate. This relationship, with the introduction of an auxiliary variable: $\Delta = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3 \text{ total}]$

can be transformed itself into an equivalent relationship, more convenient for the computation of the various curves composing the graph.

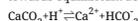
2) A second relationship, taking into account the H^+ -ions in their free or bound state (with the CO_3 group or the H_2O solvent). For this purpose, one introduces a total concentration, called potential total acidity (in abbreviated form PTA), the definition of which is:

$$\text{PTA} = 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}^+]$$

In addition, one uses also another variable derived from PTA to which we gave the name : carbonated potential acidity with the following definition:

$$\delta = 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$$

Both variables PTA and Δ have jointly the interesting property of remaining constant during the evolution of the water towards equilibrium according to the equation:



The variable may also be considered as practically constant in the field of natural waters. We have taken advantage of this property to build up two networks of curves that make up the overall graph, i.e., a) the curves satisfying the condition : PTA=constant (these curves are named " iso-acidity curves "), and b) the curves whose characteristics are : δ -constant, and which are named " iso-equilibrium curves " .

The paper describes how to use the graph and brings out its ease of use for both the qualitative and quantitative prediction of the behaviour of water in contact with calcium carbonate. In particular, the graph illustrates such essential water characteristics as equilibrium pH, stabilisation pH and stabilisation index, characteristics whose meanings are defined in the paper. The graph is shown to be a useful tool for the characterisation of waters as well as for the evaluation of most chemical treatments. The case of the mixture of different waters is also treated. Numerous examples for using the graph under different circumstances are developed in the paper, which should be useful for those whose job is connected with industrial water treatment. The graphical method here described, in conjunction with an associated computer programme, also constitutes an excellent introduction to the more complete computing methods developed elsewhere but which could not be treated in the limited frame of this publication.

The graph turns out to be a useful tool for the characterisation of waters as well as for the evaluation of different chemical treatments, such as softening, carbonation, decarbonation, acidification, alkalisation, aeration, etc. The case of the mixture of different waters is also treated. Numerous examples for using the graph under different circumstances are developed. The paper shows how it is possible, on the basis of the diagram, to predict the evolution of the water when different reagents are added, when the temperature changes or when one mixes different waters. The diagram should be a useful aid for those people whose job is connected with industrial water treatment.

A computing program is necessary to draw the curves, to obtain the water characteristics with a better accuracy than can be read from the graphs. This programme, named Carbeq+, is commercially available (see below for the bibliographical reference). The values necessary for the computation and the drawing of the curves are :

1. temperature of analysis and temperature of computation

2. pH, alkalinity, calcium concentration

3. the ionic strength, which can be calculated either from the knowledge of the complete analysis of the water, or if that one is not available, by using an empirical relation based on either the conductivity or the salt content.

The program computes then the equilibrium pH, the stabilisation pH and the stabilisation index and draws the graphs described in the paper. The graphical method here described, in conjunction with the associated computer programme, constitutes also an excellent introduction to the more complete computing methods developed elsewhere but which could not be treated in the limited frame of this publication. Note that the case of the influence of the gaseous carbon dioxide phase on the equilibrium is not treated in this paper, but it is taken into account in the Carbeq+ programme mentioned above.

Nouveau mode de représentation graphique de l'équilibre calco-carbonique

Application au traitement des eaux

New graphical method for the representation of
calcium-carbonate equilibria
Application to the water treatment

J. HISSEL¹, P. SALENGROS²

Reçu le 24 janvier 2001, accepté le 24 janvier 2002**.

SUMMARY

Although many good methods exist for computing calcium-carbonate equilibria, we considered that it was still possible to improve the representation to the problem and for this reason we have developed a new method of calculation. In this paper we have restricted ourselves to the graphical aspect of the question, referring the reader to the original bibliography at the end of the paper and as well we have not taken into account the kinetic aspects of the reactions involving the dissolution or precipitation of CaCO_3 .

From this perspective, an original graph has been designed choosing for co-ordinates the pH (abscissa) and $[\text{CO}_3 \text{ total}]$ (ordinate). The construction of such a graph requires only two fundamental laws, i.e.,

a) the solubility product relationship of calcium carbonate. This relationship, with the introduction of an auxiliary variable:

$$\Delta = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{CO}_3 \text{ total}]$$

can be transformed itself into an equivalent relationship, more convenient for the computation of the various curves composing the graph.

b) A second relationship, taking into account the H^+ -ions in their free or bound state (with the CO_3 group or the H_2O solvent). For this purpose, one introduces a total concentration, called potential total acidity (in abbreviated form PTA), the definition of which is:

$$\text{PTA} = 2 [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}^+]$$

In addition, one uses also another variable derived from PTA to which we gave the name: *carbonated potential acidity* with the following definition:

$$\delta = 2 [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$$

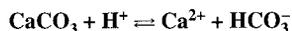
1. Cebedeau, rue A. Stévant, 2, B-4000 Liège, Belgique.

2. I.S.I., 4500 Huy, Belgique.

* Correspondance. E-mail : dvda@cebedeau.be.

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 2003.

Both variables PTA and Δ have jointly the interesting property of remaining constant during the evolution of the water towards equilibrium according to the equation:



The δ variable may also be considered as practically constant in the field of natural waters. We have taken advantage of this property to build up two networks of curves that make up the overall graph, i.e., a) the curves satisfying the condition: PTA = constant (these curves are named "iso-acidity curves"), and b) the curves whose characteristics are: Δ = constant, and which are named "iso-equilibrium curves".

The paper describes how to use the graph and brings out its ease of use for both the qualitative and quantitative prediction of the behaviour of water in contact with calcium carbonate. The calculation takes into account the influence of the ionic strength and the action of the temperature between 0°C and 80°C. The graph illustrates such essential water characteristics as equilibrium pH, stabilisation pH and stabilisation index, characteristics whose meanings are defined in the paper. It is necessary to distinguish between *equilibrium pH* (sometimes called after Langelier saturation pH) and *stabilisation pH*. The *equilibrium pH* represents in fact the *hypothetical pH* which the system ought to have in order to be in equilibrium with CaCO_3 , assuming that the total concentrations of CO_3 and Ca^{2+} remain unchanged. On the other hand, the *stabilisation pH* represents the pH of the system when there the equilibrium is actually reached. The computation thus takes into account the variation in the total concentrations of CO_3 and Ca^{2+} that accompanies the equilibration process. The *stabilisation index* represents the amount of CaCO_3 that has dissolved or precipitated during the process.

The graph turns out to be a useful tool for the characterisation of waters as well as for the evaluation of different chemical treatments, such as softening, carbonation, decarbonation, acidification, alkalisation, aeration, etc. The case of the mixture of different waters is also treated. Numerous examples for using the graph under different circumstances are developed. The paper shows how it is possible, on the basis of the diagram, to predict the evolution of the water when different reagents are added, when the temperature changes or when one mixes different waters. The diagram should be a useful aid for those people whose job is connected with industrial water treatment.

A computing program is necessary to draw the curves, to obtain the water characteristics with a better accuracy than can be read from the graphs. This programme, named *Carbeq+*, is commercially available (see below for the bibliographical reference). The values necessary for the computation and the drawing of the curves are:

- a) temperature of analysis and temperature of computation;
- b) pH, alkalinity, calcium concentration;
- c) the ionic strength, which can be calculated either from the knowledge of the complete analysis of the water, or if that one is not available, by using an empirical relation based on either the conductivity or the salt content.

The program computes then the equilibrium pH, the stabilisation pH and the stabilisation index and draws the graphs described in the paper. The graphical method here described, in conjunction with the associated computer programme, constitutes also an excellent introduction to the more complete computing methods developed elsewhere but which could not be treated in the limited frame of this publication. Note that the case of the influence of the gaseous carbon dioxide phase on the equilibrium is not treated in this paper, but it is taken into account in the *Carbeq+* programme mentioned above.

Key-words: water, calcium carbonate, equilibria, graphical method, treatments, software.

RÉSUMÉ

Cet article traite des problèmes liés à l'étude des équilibres calcocarboniques en limitant leur présentation à l'aspect purement graphique. Dans cette optique, on a développé un nouvel abaque original en choisissant comme coordonnées pH et $[\text{CO}_3 \text{ total}]$.

La construction d'un tel abaque ne fait appel qu'à deux lois fondamentales, à savoir :

a) la relation du produit de solubilité du carbonate calcique :

$$K_s = \gamma_2^2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

Cette dernière peut, moyennant l'introduction d'une variable auxiliaire :

$$\Delta = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{CO}_3 \text{ total}]$$

se transformer en une relation équivalente plus commode pour le calcul des courbes constitutives de l'abaque.

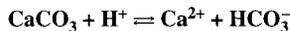
b) une deuxième relation, prenant en compte les ions H^+ soit libres, soit engagés dans des combinaisons avec le groupe carbonate ou avec le solvant H_2O . Dans ce but, on introduit une concentration totale appelée acidité potentielle totale (en abrégé APT) définie de la sorte :

$$\text{APT} = 2 [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}^+]$$

En outre, on utilise une variable dérivée de APT à laquelle on a donné le nom d'acidité potentielle carbonatée et le symbole δ . Sa définition est la suivante :

$$\delta = 2 [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$$

Les 2 variables Δ et APT jouissent en commun de la *propriété* intéressante de rester *invariantes* lors de la mise en équilibre de l'eau selon l'équation :



La variable δ peut également être considérée comme pratiquement invariante dans le domaine des eaux naturelles.

Cette propriété est mise à profit pour construire 2 réseaux de courbes constitutives de l'abaque, à savoir :

a) celles satisfaisant à la condition : $\text{APT} = \text{constante}$.

Ces dernières seront appelées « *courbes d'isoacidité* ».

b) celles répondant à la condition : $\Delta = \text{constante}$.

On les désignera sous le nom de « *courbes d'isoéquilibre* ».

L'article s'attache à décrire le mode d'utilisation de cet abaque tout en mettant en valeur sa facilité d'emploi pour l'évaluation, tant qualitative que quantitative du comportement d'une eau à l'égard du carbonate calcique.

En particulier, la technique permet de visualiser les caractéristiques essentielles de l'eau telles que pH équilibrant, pH stabilisant et indice de stabilisation, caractéristiques dont la signification est précisée dans l'article.

L'abaque en question, en parallèle avec un logiciel qui peut lui être associé, constitue ainsi un outil précieux tant pour caractériser une eau que pour procéder ensuite aux traitements chimiques les plus connus.

Le cas du mélange d'eaux peut également être avantageusement traité par le biais de cet abaque. De nombreux exemples d'application aux traitements de l'eau sont également largement développés dans la publication. Ceux-ci devraient aider grandement ceux qui sont confrontés aux divers problèmes de l'industrie de l'eau.

L'analyse graphique constitue par ailleurs une excellente introduction à la gestion informatisée plus complète de ces problèmes et dont le traitement ne pouvait trouver place dans le cadre limité de cette publication.

Le lecteur désireux de poursuivre ces développements ou d'avoir accès au programme informatique complémentaire à cette étude, trouvera les indications nécessaires dans les références bibliographiques figurant en fin de l'article.

Mots clés : *eau, carbonate de calcium, équilibres, méthode graphique, traitements, logiciel.*

1 – INTRODUCTION

L'étude des équilibres calcocarboniques dans les eaux naturelles a fait de tout temps l'objet de très nombreuses études dont l'objet principal était d'examiner la possibilité de formation ou de dissolution du carbonate calcique.

Toutefois, au cours de ces dernières années, la recherche dans le domaine des réactions calcocarboniques s'est orientée davantage sur la cinétique de précipitation du carbonate calcique plutôt que sur le calcul de l'équilibre proprement dit.

Pour légitimes et indispensables que soient les préoccupations actuelles, elles ne doivent pas faire oublier que, préalablement à toute considération d'ordre cinétique, il y a lieu de distinguer ce qui, d'un point de vue thermodynamique, est possible de ce qui ne l'est pas. C'est pourquoi, le calcul des équilibres calcocarboniques ne nous paraît pas avoir perdu de son intérêt.

Pour apporter notre contribution à ce problème, nous avons mis au point une méthodologie de calcul et un mode de représentation des équilibres que nous avons pu expérimenter avec succès pendant de nombreuses années. Les méthodes de calcul utilisées ont fait l'objet de diverses publications antérieures (SALENGROS, 1996 ; SALENGROS et HISSEL, 1998, 1999 ; HISSEL, 1982, 1998). Nous renvoyons à celles-ci, pour les détails, le lecteur intéressé.

Par ailleurs, il va de soi que l'utilisation pratique de ces méthodes fait appel à des calculs laborieux qui rendent pratiquement indispensable le recours à un traitement informatique.

Pour répondre à cette exigence, nous avons développé un logiciel permettant d'appliquer la méthodologie décrite dans ces publications et ainsi fournir au praticien un outil de travail pour un traitement *quantitatif* des équilibres calcocarboniques et pour le tracé des abaques dont il sera question ci-dessous. Ce logiciel qui porte le nom « Carbeq+ »¹ est disponible auprès de CEBEDEAU.

Il permet en particulier de tenir compte de l'évolution des eaux en fonction de la température et de la force ionique pour une gamme de compositions d'eaux les plus généralement rencontrées dans nos pays.

Les valeurs à entrer dans ce logiciel sont, outre la température d'analyse de l'eau et la température à laquelle on veut effectuer le calcul, le pH, le TAC, la dureté calcique et le pH de fin de titrage du TAC. En outre, pour tenir compte

1. Le logiciel Carbeq+ est une version améliorée de la version précédente CarbeqPlus. Elle traite à présent également les équilibres calco-carboniques en présence d'une phase gazeuse contenant CO₂.

des coefficients d'activité, le logiciel nécessite soit une analyse complète de l'eau, soit plus simplement la conductivité ou le résidu sec de façon à obtenir une évaluation approximative de la force ionique via une formule empirique.

Le logiciel en question traite également le cas du mélange d'eaux de compositions différentes.

De même, il permet de calculer l'évolution des caractéristiques des eaux consécutives aux principaux traitements de correction utilisés dans la pratique.

Signalons toutefois, pour éviter tout malentendu, que, dans les calculs utilisés, nous n'avons pas cru devoir traiter le problème des eaux de forte salinité, pour lesquelles la détermination des coefficients d'activité sort du domaine où la théorie de DEBYE-HÜCKEL reste d'application. Nous nous sommes donc limités au cas des eaux de force ionique $\leq 0,1$.

Une seconde remarque que nous devons faire au préalable concerne le fait que la méthodologie utilisée pour le calcul concerne le cas des équilibres biphasiques liquide-solide.

Le cas des équilibres dans lesquels on prend en considération la présence d'une phase gazeuse a fait l'objet d'une publication séparée (SALENGROS et HISSEL, 1999).

En effet, l'échange de CO_2 entre phases liquide et gazeuse est très lent dans les conditions ordinaires, de sorte que la présence d'une phase gazeuse influe peu, dans les conditions usuelles, sur les conditions d'équilibre liquide-solide. Ceci n'est évidemment plus le cas lorsqu'on essaye de favoriser les échanges entre phase liquide et phase gazeuse comme c'est le cas par exemple dans les tours de refroidissement.

Dans ce cas, il est clair qu'il y a lieu d'inclure une 3^e relation (dérivée de la loi de Henry) pour calculer l'évolution du système vers son état d'équilibre.

C'est ce qui a été réalisé dans la publication précitée. Le logiciel Carbeq+ (CEBEDEAU) inclut un volet traitant spécialement ce type d'équilibres.

Nous estimons qu'il est nécessaire de traiter séparément les deux cas : les caractéristiques d'équilibre en présence ou en absence de la phase gazeuse sont trop différentes pour ne pas nécessiter un traitement séparé.

Compte tenu de ces deux remarques, nous nous devons de préciser que notre démarche n'a d'autre objet que de proposer à un utilisateur potentiel un traitement simplifié des équilibres calcocarboniques. Nous sommes parfaitement conscients qu'il ne s'agit que d'une approche partielle de phénomènes particulièrement complexes. En particulier, l'étude de la cinétique des réactions impliquées, les phénomènes encore insuffisamment connus se déroulant aux interfaces solide-liquide et liquide-gaz rendent malaisée, sinon impossible à l'heure actuelle, l'élaboration d'un programme de calcul applicable à toutes les situations.

Nous pensons donc que, dans l'attente hypothétique d'un tel programme idéal, il n'est pas sans intérêt pour un praticien de disposer d'une vue simplifiée des phénomènes, pour lui permettre de s'orienter utilement dans ce dédale, puis, si le besoin s'en fait sentir, d'affiner ultérieurement cette première approche.

La présente publication a donc pour objet plus limité d'exposer les grandes lignes de la voie que nous avons développée. en nous attachant plus particu-

lièrement à la représentation **graphique** des équilibres calcocarboniques et leur évolution vers l'équilibre.

Il nous paraît en effet souhaitable, en plus des résultats chiffrés du calcul obtenus par le logiciel précité, de pouvoir **visualiser** le comportement d'une eau et son évolution en fonction des traitements correcteurs qui lui sont appliqués.

Pour représenter graphiquement les équilibres calcocarboniques, différents auteurs ont développé de nombreux types de diagrammes dont certains restent encore d'application à l'heure actuelle.

Nous n'avons pas l'intention de recenser les nombreux modèles qui ont été proposés à cet effet. Qu'il nous suffise de signaler quelques références bibliographiques pour orienter la recherche du lecteur intéressé par cette question (LOEWENTHAL et MARAIS, 1982 ; LEGRAND, POIRIER et LEROY, 1981 ; GIRARD, 1970). Quels que soient les mérites des diverses représentations graphiques proposées, il nous semble que le champ demeure ouvert pour d'éventuelles améliorations.

Établir un diagramme général susceptible de répondre à la majorité des situations envisageables en la matière, tel a été l'objet de nos préoccupations au cours de ces dernières années.

Un diagramme destiné à la représentation des équilibres calcocarboniques devrait satisfaire aux critères suivants :

- représenter tous les paramètres intervenant dans l'équilibre tels que Ca^{2+} , CO_3^{2-} , pH ;
- visualiser l'écart entre l'état réel du système et l'état de ce même système à l'équilibre ;
- représenter l'évolution du système lors de sa mise à l'équilibre avec formation ou dissolution de CaCO_3 ;
- permettre l'évaluation et le suivi de traitements correcteurs.

Le diagramme que nous présentons ci-dessous fait usage des coordonnées suivantes :

abscisse : pH

ordonnée : $[\text{CO}_3\text{total}]$ avec :

$$[\text{CO}_3\text{total}] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]^1$$

Sur ce diagramme, nous tracerons diverses courbes en utilisant deux fonctions jouissant de propriétés caractéristiques, à savoir **APT** et Δ .

1°) APT est l'abréviation de **acidité potentielle totale** :

$$\text{APT} = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{H}^+] + 2 [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-].$$

Cette grandeur désigne la concentration totale en particule H^+ , **libre ou liée**, en incorporant dans le calcul d'équilibre la **concentration du solvant eau**.

Le calcul de APT se fait en utilisant la formule (2) de l'annexe.

1. Du fait de la formation d'hydrates CO_2 , H_2O , on convient que $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ représente en fait la somme : $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]$.

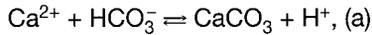
2°) Δ représente la différence de concentrations :

$$\Delta = [\text{Ca}^{2+}] - [\text{CO}_3\text{total}].$$

Nous examinons ci-dessous les raisons qui nous ont amenés à privilégier ces deux fonctions.

APT

La fonction APT est une fonction de $[\text{CO}_3\text{ total}]$ et du pH. Elle jouit de la propriété intéressante suivante : lors de l'échange de matière entre la solution et une phase solide constituée de CaCO_3 , si on considère la réaction :



on remarque que, au cours de l'évolution de la réaction, l'acidité potentielle totale **APT** reste **constante**.

Delta (Δ)

Une autre fonction, que nous avons dénommée Δ , jouit de cette même **invariance** au cours de l'évolution vers l'équilibre du système calco-carbonique.

On remarque immédiatement que toute variation de $[\text{CO}_3\text{ total}]$ apparaissant dans un membre de l'équation (a) est compensée par une variation de $[\text{Ca}^{2+}]$ de signe contraire dans l'autre membre. Il en résulte que Δ demeure inchangé.

Par ailleurs, nous aurons également l'occasion d'utiliser, dans la suite de l'exposé, une autre concentration totale, à savoir **[OH total]** :

$$[\text{OH total}] = [\text{H}_2\text{O}] + [\text{OH}^-]$$

L'intérêt de cette notion apparaîtra dans la suite de l'exposé.

Description de l'abaque représentatif des équilibres calcocarboniques

L'abaque utilisé comporte :

1°) un réseau de courbes répondant à la relation :

$$\text{APT} = \text{constante.}$$

en utilisant la relation (3) en annexe.

La valeur de la constante caractérise une courbe déterminée. Nous appellerons ces courbes « **courbes d'isoacidité** ».

2°) un réseau de courbes pour lesquelles on a :

$$\Delta = \text{constante}$$

selon la relation (1) en annexe.

Cette dernière relation est identique à l'expression du produit de solubilité du carbonate calcique :

$$\gamma_2^2 [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = K_s$$

dans laquelle on a remplacé $[\text{Ca}^{2+}]$ par $(\Delta + [\text{CO}_3^{2-}])$.

Les courbes correspondantes seront appelées **courbes d'isoéquilibre**.

Notions de pH réel, pH équilibrant et pH stabilisant

a) Considérons un diagramme simplifié tel que celui de la *figure 1*.

Soit une eau 1 caractérisée par les coordonnées suivantes :

$$[\text{CO}_3\text{total}] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7,14.$$

Le point figuratif de cette eau porte, sur le graphique, la dénomination **pH₁ réel**. Par ce point passe **une et une seule** courbe d'isoacidité, que nous désignons par APT_1 et dont on a calculé au préalable l'acidité potentielle totale égale à :

$$\text{APT}_1 = 5,344.$$

Par ailleurs, on voit aisément que :

$$\Delta_1 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La courbe d'isoéquilibre correspondant à cette valeur est dénommée Δ_1 .

On trace à présent une horizontale à partir du point figuratif de l'eau jusqu'à son intersection avec la courbe Δ_1 ; l'abscisse correspondant à ce point portera la mention **pH₁ équilibrant**.

Puisque ce point est situé sur la courbe d'isoéquilibre, on en conclut qu'il s'agit du pH que **devrait** posséder l'eau pour se trouver en équilibre avec CaCO_3 .

Cette notion rejoint en fait celle établie antérieurement par LANGELIER (1944).

Lors de l'évolution de l'eau vers l'équilibre, le point figuratif de l'état **réel** est contraint de se déplacer sur la courbe d'**isoacidité**.

Parallèlement, le point figuratif de l'état **équilibrant** doit suivre la courbe d'**isoéquilibre**.

Si on veut à présent connaître l'état de l'eau **après** sa mise en équilibre vis-à-vis du CaCO_3 , on considère le point d'**intersection** des 2 courbes APT et Δ .

Ce point représente l'état particulier pour lequel le pH réel coïncide avec le pH équilibrant, c'est-à-dire celui pour lequel l'équilibre est établi entre la phase liquide et la phase solide constituée par CaCO_3 .

Nous appellerons **pH stabilisant** le pH correspondant à cette situation.

Quant à la différence d'ordonnées caractérisant l'écart entre l'état réel et l'état stabilisant, nous lui donnerons le nom d'**indice de stabilisation**.

Elle représente la quantité de CaCO_3 précipitée ou dissoute, par unité de volume lors de la mise à l'équilibre.

Le pH équilibrant fournit une évaluation **qualitative** quant au sens de l'évolution d'une eau vers son état d'équilibre.

2. Si on avait tenu compte de la présence d'une phase gazeuse renfermant du CO_2 , on aurait à tenir compte d'une 3^e courbe obtenue à partir de la loi de Henry, l'état d'équilibre étant obtenu au point de concours des 3 courbes.

En revanche le pH stabilisant permet d'évaluer **quantitativement**, grâce à l'indice de stabilisation, la quantité de CaCO_3 dissoute ou précipitée lors de la mise en équilibre.

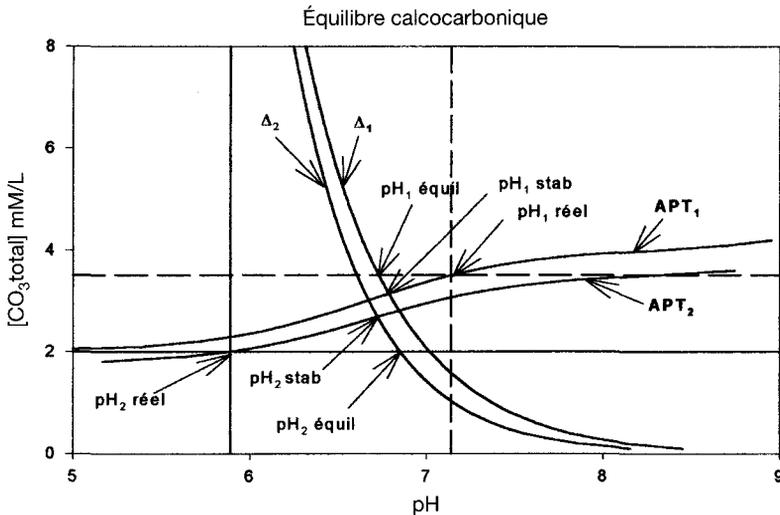


Figure 1 Représentation graphique du pH équilibrant et du pH de stabilisation pour deux eaux différentes.

Graphical characterisation of the equilibrium and stabilisation pH for two different waters.

Sur la *figure 1*, on peut évaluer le pH_1 équilibrant égal à 6,73.

On remarque que $\text{pH}_1 \text{ réel} > \text{pH}_1 \text{ équil.}$, ce qui signifie que l'eau en question possède un caractère incrustant.

De même, on peut évaluer le point d'intersection des deux courbes et on trouve :

$$\text{pH}_1 \text{ stabilisant} = 6,79.$$

Il s'agit du pH atteint par le système lorsque l'équilibre sera établi.

Quant à la différence d'ordonnée entre $\text{pH}_1 \text{ réel}$ et $\text{pH}_1 \text{ stabilisant}$, elle correspond à la quantité de CaCO_3 qui aura précipité lors de la mise à l'équilibre.

Nous appelons cette quantité **indice de stabilisation**. On l'évalue approximativement en mesurant la distance séparant ces 2 points.

De même, nous considérerons une eau hypothétique 2 répondant aux caractéristiques suivantes :

$$[\text{CO}_3\text{total}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5,89.$$

On peut calculer :

$$\Delta = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{APT} = 55,3435.$$

On repère sur le diagramme le point correspondant aux coordonnées :

$$[\text{CO}_3\text{total}] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 5,89$$

que nous désignons par pH_2 réel.

La ligne horizontale partant de ce point coupe la courbe $\Delta = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$ en un point désigné par pH_2 équilibrant dont l'abscisse correspond à un $\text{pH} = 6,85$.

On remarque que pH_2 équilibrant < pH_2 réel, ce qui signifie que l'eau présente un caractère *agressif*.

Il suffit de suivre la courbe APT vers la droite depuis pH_2 réel jusqu'à son point d'intersection avec la courbe $\Delta = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$ pour obtenir pH_2 stabilisant.

Comme ci-dessus, la différence entre les ordonnées des points pH_2 réel et pH_2 stabilisant représente l'indice de stabilisation de l'eau considérée.

On remarque que, par rapport au cas précédent, le signe de l'indice de stabilisation est inversé, pour signifier qu'on est passé d'une eau incrustante à une eau agressive.

Nous nous proposons à présent de transposer les notions précédentes au cas d'un abaque comportant un nombre assez élevé de courbes.

La figure 2 ci-dessous représente un tel abaque de caractère plus général correspondant à un éventail élargi des valeurs de APT et Δ .

Ce type d'abaque, établi pour une température et une force ionique déterminées, est calculé, point par point, par un programme informatique approprié.

On trouvera dans la publication de HISSEL (1982) une série d'abaques semblables, établis pour différentes températures et forces ioniques.

Dans le cas particulier de la figure 2, signalons qu'il s'agit d'eaux à une température de 20 °C et une force ionique de 0,005 M.

Simplification

Pour éviter, de véhiculer des nombres contenant trop de décimales, pour caractériser APT sur les abaques, nous conviendrons de distinguer les courbes APT en considérant la **variable auxiliaire** δ que l'on définira de la façon suivante :

$$\delta = \text{APT} - [\text{OH total}].$$

L'utilisation de cette variable découle des considérations suivantes :

Si l'on considère le numérateur de la fonction (3) de l'annexe, on constate qu'il contient les termes suivants :

$$f_{11} \cdot [\text{OH total}] \text{ et } 10^{-\text{pH}/\gamma_1}$$

Dans le domaine de pH usuels pour les eaux naturelles, soit de 5,0 à 8,5, la fonction f_{11} est extrêmement voisine de 1, de sorte que le terme $f_{11} \cdot [\text{OH total}]$ peut être confondu avec $[\text{OH total}]$.

Par ailleurs $10^{-\text{pH}/\gamma_1}$ peut être négligé en face des autres termes du numérateur de sorte que le numérateur se ramène à :

$$\text{APT} - [\text{OH total}] = \delta$$

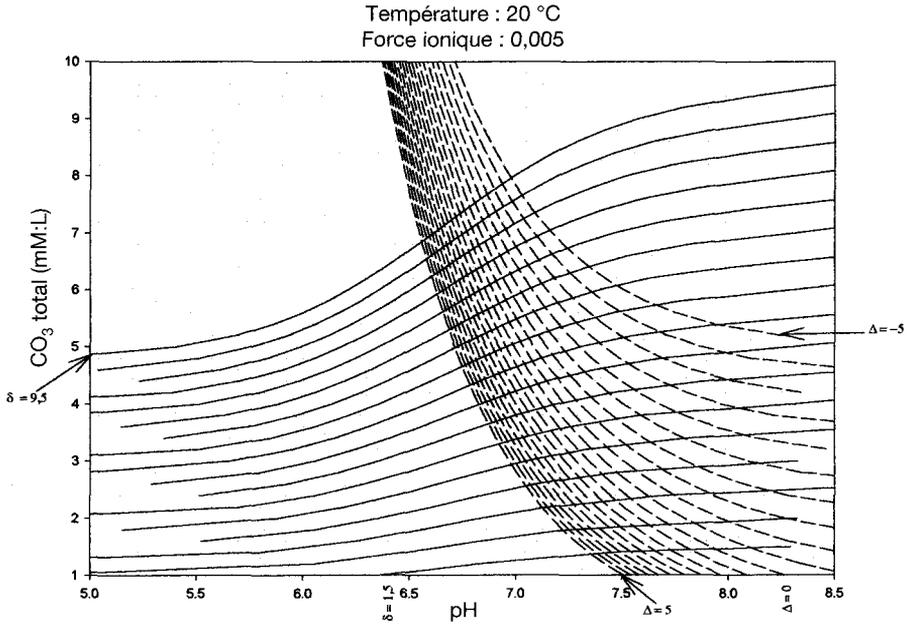


Figure 2 Exemple d'un ensemble de courbes, pour une température de 20 °C et une force unique de 0,005 M.
Example of a network of curves, for a temperature of 20°C and an ionic strength of 0.005 M.

Dès lors, la relation (3) de l'annexe devient :

$$[CO_3total] = \frac{\delta}{f_{12}}$$

La simplification précédente apparaît encore plus évidente si l'on tient compte de la définition de APT et [OHtotal]. On obtient en effet :

$$APT - [OHtotal] = 2 [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [H^+] - [OH^-].$$

On peut alors, dans le domaine des eaux naturelles, négliger les deux derniers termes du membre de droite.

Il est facile de voir que δ représente dès lors, avec une très bonne approximation, **la partie de l'acidité potentielle totale associée au groupe CO₃**.

En d'autres termes : $\delta = 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-]$.

Nous proposons d'appeler cette grandeur **acidité potentielle carbonatée**.

En outre, δ jouit de la même propriété que APT, à savoir être, dans la limite des approximations sus-mentionnées, **invariant**, lors d'une précipitation ou une dissolution de CaCO₃.

Sur la *figure 2* et les figures suivantes, les concentrations Δ et δ sont exprimées en mMole/L.

Remarque : Dans le cas où [CO₃ total] serait très faible, l'approximation ci-dessus ne serait plus valable et l'on devrait recourir à l'utilisation plus rigoureuse de APT.

Mode d'emploi de l'abaque

L'utilisation de l'abaque nécessite la connaissance de trois grandeurs, obtenues par l'analyse de l'eau, à savoir : pH, $[\text{CO}_3 \text{ total}]$ et $[\text{Ca}^{2+}]$. Si la concentration en calcium et le pH sont directement accessibles par analyse, la détermination de la concentration en $\text{CO}_3 \text{ total}$ se fait, de façon indirecte, par calcul à partir du titre alcalin complet (TAC). Le lecteur désireux de connaître le mode de dérivation de cette formule peut consulter SALENGROS et HISSEL (1998). On trouvera dans l'annexe : formules (11) et (11a), la formule de calcul permettant d'atteindre $[\text{CO}_3 \text{ total}]$ à partir du TAC.

On obtient le point figuratif de l'eau en utilisant les coordonnées pH et $[\text{CO}_3 \text{ total}]$ que l'on vient d'évoquer. Appelons ce point ainsi défini **état réel**. Ce point peut soit se situer sur une des courbes APT (ou δ), soit le plus souvent tomber entre deux courbes. Il faudra alors tracer approximativement par interpolation la courbe APT (ou δ) passant par ce point.

Par ailleurs on aura calculé Δ par différence entre $[\text{Ca}^{2+}]$ et $[\text{CO}_3 \text{ total}]$. À nouveau, cette valeur Δ correspond soit à une des courbes Δ de l'abaque soit, le plus souvent le point obtenu se situera entre deux courbes adjacentes et on devra tracer une courbe interpolée correspondant à la vraie valeur de Δ .

À partir du point réel obtenu ci-dessus, on conduit une parallèle à l'axe des pH. Cette parallèle intercepte la courbe Δ en un point représentant l'**état équilibrant** de l'eau.

L'intersection des courbes δ et Δ permet de caractériser l'**état stabilisant** de l'eau.

La différence des ordonnées correspondant respectivement à l'état réel et à l'état stabilisant représente l'**indice de stabilisation**.

Représentation graphique des traitements correcteurs

Les abaques que nous venons de décrire permettent également de suivre graphiquement l'évolution d'une eau lors de l'application d'un traitement correcteur.

Comme on vient de le voir, chaque abaque est constitué de deux réseaux de courbes qui se croisent.

Pour la facilité d'utilisation, on convient de choisir des courbes dont les paramètres caractéristiques : APT (ou δ) = constante et Δ = constante sont séparés par des valeurs fixes.

Dans les exemples que nous présentons ci-dessous, nous avons choisi d'utiliser des courbes APT et Δ différant respectivement de $0,5 \cdot 10^{-3}$ et $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$. Il va de soi que ce choix est purement arbitraire et que toute autre séparation entre courbes est également envisageable.

Par ailleurs, nous faisons remarquer que, lorsqu'on applique à une eau un traitement correcteur, on modifie l'une et/ou plusieurs des concentrations totales caractéristiques suivantes :

$$[\text{OH total}], \text{APT (ou } \delta), \Delta.$$

Ces modifications se traduisent par un déplacement du point figuratif de l'eau selon des règles que l'on peut déduire des formules (1) et (3) de l'annexe.

On remarque en effet que les concentrations totales caractéristiques figurent au numérateur de la formule (3). Une modification d'une ou plusieurs de ces concentrations se traduit par une modification de ce numérateur, ce qui a comme conséquence le déplacement du point figuratif de l'eau vers une courbe différente. La variation du numérateur est la seule caractéristique à prendre en considération pour situer le saut en question et ceci, quelle(s) que soi(en)t la ou les concentration(s) totale(s) responsable(s) de la variation du numérateur.

On voit aussi que, dans le cas de l'équation (3), une variation de δ est l'équivalent d'une variation de APT.

$$\text{Variation (APT)} = \text{Variation } (\delta)$$

Donnons quelques exemples :

- *adoucissement par résines d'échange* : $[\text{Ca}^{++}]$ diminue d'une certaine quantité et donc Δ diminue de la même quantité. Dans ces conditions, le point figuratif sur la courbe d'isoéquilibre se déplace de $(\Delta/0,001)$ courbes vers la droite. Le point situé sur la courbe d'isoacidité reste inchangé ;
- *recarbonatation par Na_2CO_3* : dans ce cas, ce qui est modifié, c'est la concentration en carbonate total $[\text{CO}_3 \text{ total}]$. Soit $\Delta [\text{CO}_3 \text{ total}]$ cette variation ; l'ordonnée du point figuratif se déplace de cette même quantité ;
- *acidification par addition d'un acide fort* : il y a ici modification de APT (et de δ). Soit Δ (APT) la variation de APT résultant de cette addition acide. Le numérateur de la relation (3) augmente de cette quantité. Il en résulte un déplacement du point figuratif de $(\Delta [\text{APT}]/0,0005)$ courbes d'isoacidité vers la gauche) ;
- *alcalinisation par ajout de NaOH* : dans ce cas, il y a modification de $[\text{OH total}]$. Soit $\Delta [\text{OH}^-]$ cette variation de concentration. Le numérateur de l'équation (3) diminue de cette quantité et le point figuratif se déplace de $\Delta [\text{OH}^-]/0,0005$ courbes vers la droite. Remarquons, en considérant l'équation (3) de l'annexe, qu'une augmentation de $[\text{OH total}]$ d'une certaine quantité est l'équivalent d'une diminution de APT de la même quantité, etc.

Exemples de traitements

Acidification ou alcalinisation

Soit une eau de composition A (*figure 3*) et soit D son pH équilibrant. Selon les principes développés précédemment, on en déduit que le pH stabilisant est représenté par le point E.

La position respective des points A, D et E indique que l'eau possède un caractère incrustant. L'indice de stabilisation est égal à la différence des ordonnées A et E.

Si à présent on ajoute à cette eau une quantité d'acide fort égale à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$, APT, et également δ , augmente de cette même quantité et le point représentatif évolue vers la position C (on saute d'une courbe d'isoacidité à la courbe adjacente, située à gauche, et séparée de la précédente par une différence de concentration = $5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$). On voit aisément que le pH stabilisant correspondant à C est représenté par le point F.

Le pH équilibrant correspondant n'a évidemment pas changé puisque les concentrations en Ca^{2+} et CO_3 total sont restées les mêmes.

Quant à l'indice de stabilisation, égal à la différence des ordonnées C et F, on voit aisément qu'il a diminué suite à l'addition d'acide. Le caractère incrustant de l'eau est ainsi atténué.

Si, en revanche, on avait procédé à une addition de base forte correspondant à $5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$, le point figuratif de l'eau se serait déplacé au point B (courbe d'isoacidité adjacente vers la droite). En effet, δ a diminué de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$ suite à l'augmentation de $[\text{OH}^- \text{ total}]$. On arriverait aussi à cette conclusion en considérant que les ions OH^- ajoutés ont réagi avec l'acidité carbonatée, d'où la diminution de δ .

Le nouveau pH stabilisant sera à présent représenté par le point G et l'indice de stabilisation, différence des ordonnées B et G, aura augmenté, renforçant ainsi le caractère incrustant de l'eau.

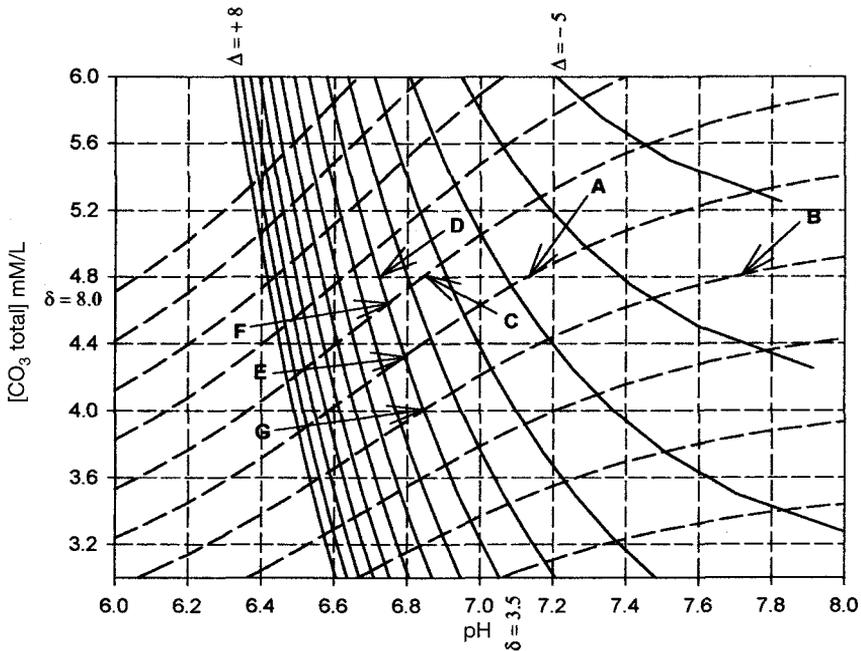


Figure 3 Représentation graphique du traitement de l'eau par alcalinisation ou acidification.

Graphical representation of the treatment of water by alkalisation or acidification.

Il faut remarquer que :

- l'abaque de la *figure 3* permet de connaître directement le pH atteint consécutivement aux additions d'acide ou de base. Il suffit de repérer les abscisses des points C et B qui représentent ces pH respectifs ;
- on peut connaître aisément la quantité d'acide nécessaire pour atteindre le pH équilibrant. On mesure la différence de APT ou de δ séparant les points A et D, soit dans le cas de l'exemple approximativement $1,6 \times$

0,0005 \cong 0,0008 M·L⁻¹. On raisonnerait de la même façon pour corriger une eau, par addition de base forte, jusqu'à atteindre l'équilibre.

Adoucissement ou addition d'un sel calcique

Soit une eau de composition A sur la *figure 4*. Supposons à présent une concentration en Ca²⁺ telle que le pH équilibrant de cette eau soit situé au point B. Dans ces conditions, le pH stabilisant sera représenté par le point C. Si à présent on adoucit cette eau (par exemple par résines d'échange) de façon à lui enlever une quantité de Ca²⁺ égale à 5·10⁻³ M·L⁻¹ ; le pH équilibrant sera alors situé au point D, puisque Δ a diminué de 5·10⁻³ M·L⁻¹ ; le pH stabilisant se situera alors au point E.

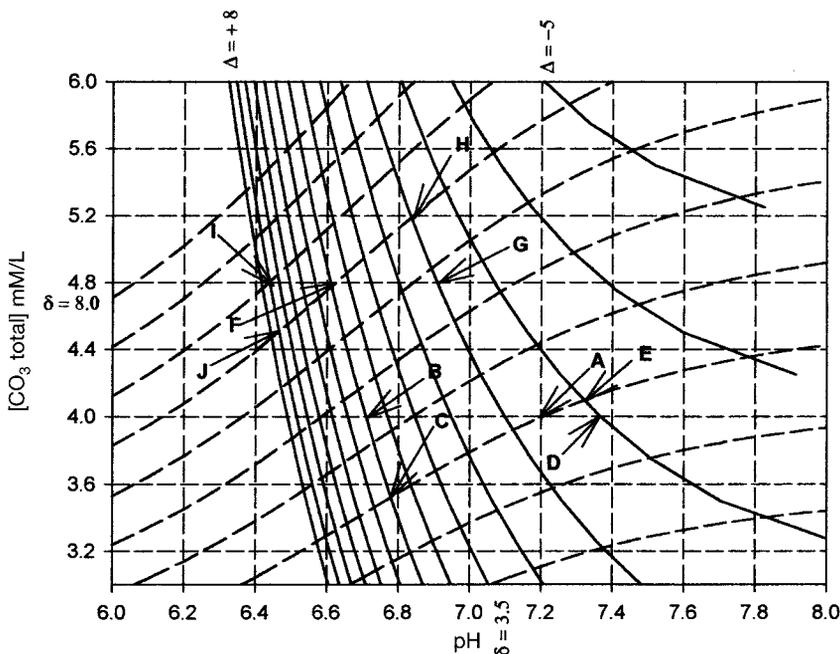


Figure 4 Évolution de l'eau par traitement d'adoucissement ou par addition d'ions calcium.
Evolution of a water by a softening treatment or by the addition of Ca²⁺ ions.

Cette eau qui, au départ, présentait un caractère incrustant, devient agressive. On voit aussi que l'indice de stabilisation change de signe consécutivement au traitement.

Supposons à présent une autre eau de composition F et telle, par sa dureté calcique, que son pH équilibrant se situe en G. Dans ces conditions, H représente le pH stabilisant.

On voit que l'eau possède un caractère agressif (à l'égard de CaCO₃).

Pour corriger cette eau, formons l'hypothèse que l'on ajoute à cette eau une quantité de Ca²⁺ égale à 9·10⁻³ M·L⁻¹ (Δ augmente de 9·10⁻³ M·L⁻¹, d'où déplacement de neuf courbes d'isoéquilibre vers la gauche). Le pH équilibrant va

venir ainsi se positionner en I. Le nouveau pH stabilisant sera dès lors représenté par le point J.

L'eau, agressive au départ, devient incrustante.

Recarbonation par Na_2CO_3

Considérons le cas d'une eau de composition représentée par le point A sur la figure 5 et soit une concentration calcique telle que le pH équilibrant se situe en B. Il en résulte que le pH stabilisant est représenté par le point C.

Supposons que l'on ajoute à cette eau une quantité de Na_2CO_3 telle que la concentration en CO_3 total augmente de $1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le point A se déplace de la sorte en D. Mais l'augmentation du CO_3 total signifie que Δ a diminué de $1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$. Pour repérer le pH équilibrant correspondant à cette nouvelle situation, il faut donc considérer que ce point se situe sur la courbe d'isoéquilibre adjacente à droite. Le nouveau pH équilibrant sera ainsi représenté par le point E et le pH stabilisant correspondant par le point F. D'agressive au départ, l'eau possède à présent un caractère incrustant.

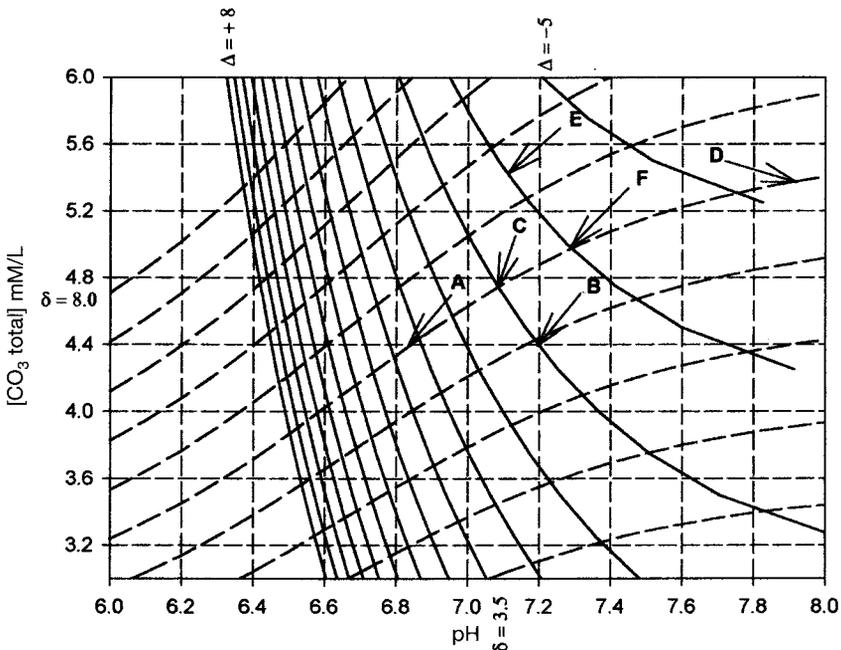


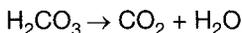
Figure 5 Exemple de traitement de l'eau par addition de Na_2CO_3 .
Example of a treatment of water by addition of Na_2CO_3 .

Décarbonatation par aération

Ce problème est un peu plus complexe, car il implique la modification simultanée de trois paramètres, à savoir : APT, $[\text{OH total}]$ et $[\text{CO}_3 \text{ total}]$.

Supposons que l'on élimine par aération une quantité déterminée x moles de CO_2 .

Si l'on considère la réaction d'élimination de CO_2 :



ceci entraîne une diminution de APT égale à x (disparition de $2x$ de H_2CO_3 et apparition de x H_2O) et une augmentation de $[\text{OH total}]$ égale à x . L'effet conjugué de ces deux variations se traduit par une diminution de δ égale à $2x$.

Soit alors une eau agressive de composition A et de pH équilibrant B. Son pH stabilisant est situé en C (sur la figure 6). Si, par exemple, on suppose une élimination de CO_2 de $1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$, le point figuratif A de cette eau viendra se situer en A', caractérisé par les propriétés suivantes :

- il est situé sur la 4^e courbe d'isoacidité vers la droite : $\delta = 0,002 = 4$ fois l'écart entre courbes d'isoacidité ;
- la différence d'ordonnées entre A et A' est égale à la concentration de CO_3 total éliminée, soit $0,001 \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$.

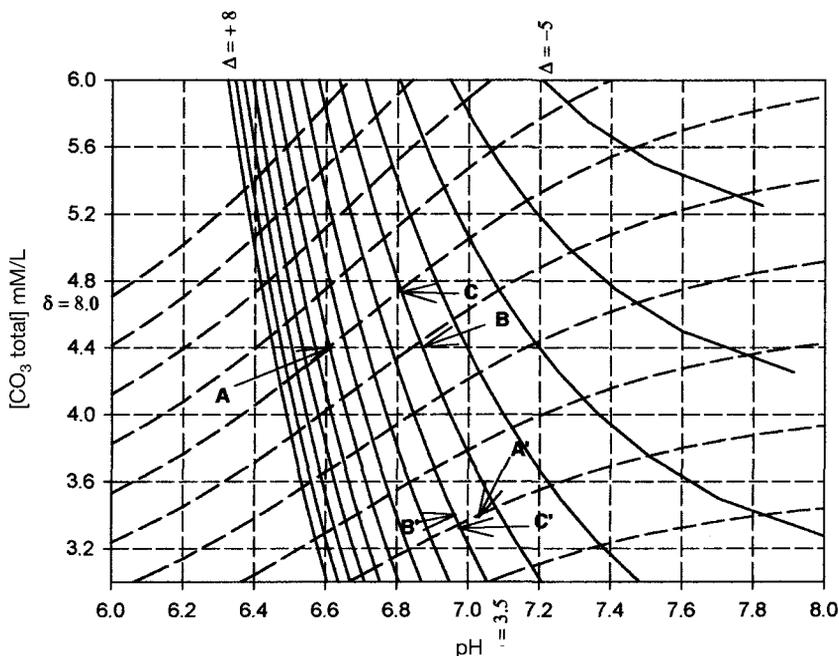


Figure 6 Élimination de CO_2 par aération.
 CO_2 removal by aeration.

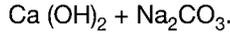
Le pH équilibrant vient se situer au point B', car Δ a augmenté de $1 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$ puisque, dans le même temps, $[\text{CO}_3 \text{ total}]$ a diminué de cette même quantité alors que $[\text{Ca}^{2+}]$ est demeurée constante. On se déplace dès lors d'une courbe d'isoéquilibre vers la gauche.

Le pH stabilisant correspondant est figuré par le point C'.

On remarquera l'inversion du caractère de l'eau : d'agressif en A, il devient faiblement incrustant en A'.

Traitement chaux-carbonate

Nous envisagerons, à la figure 7, le cas du traitement d'une eau par :



Soit une eau de composition A et de pH équilibrant B. Le pH stabilisant est donc situé en C et l'eau présente un caractère agressif.

Pour corriger cette eau, imaginons que l'on ajoute Ca (OH)_2 de façon à modifier la concentration en Ca^{2+} de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{L}^{-1}$. Supposons que l'on ajoute également Na_2CO_3 de façon à augmenter la concentration en CO_3 total de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{L}^{-1}$.

L'addition de Ca (OH)_2 entraîne une augmentation de $[\text{OH total}]$ de $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}\cdot\text{L}^{-1}$ et donc une diminution de δ de $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}\cdot\text{L}^{-1}$. Le point figuratif de l'eau vient se positionner en D, en tenant compte de la variation de $[\text{CO}_3 \text{ total}]$ ($5 \cdot 10^{-4} \text{ M}\cdot\text{L}^{-1}$). On observe donc un déplacement de deux courbes d'isoacidité vers la droite ($1 \cdot 10^{-3} = 2$ fois l'écart entre courbes). En revanche Δ n'a pas changé puisque $[\text{CO}_3 \text{ total}]$ et $[\text{Ca}^{2+}]$ ont augmenté de la même quantité. D'où la position du point d'intersection E pour caractériser le pH équilibrant, ce qui donne le point F pour le pH stabilisant.

On remarque aussi la modification du caractère de l'eau qui passe d'agressive à incrustante.

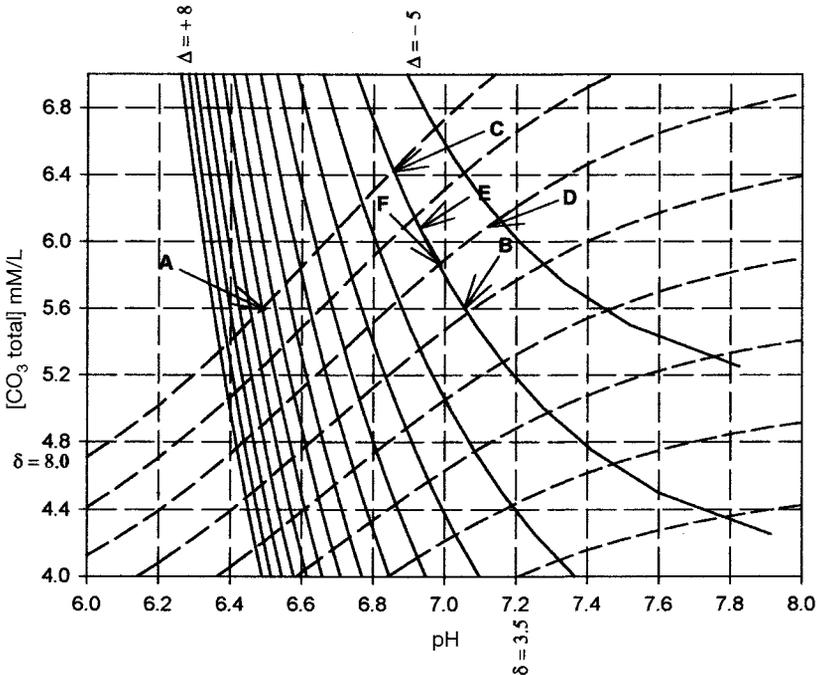


Figure 7 Exemple de traitement de l'eau par addition de Na_2CO_3 et Ca(OH)_2 .
 Example of treatment of water by addition of $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(OH)}_2$.

Traitement CO₂ + CaCO₃

Dans le cas de certaines eaux douces et peu minéralisées, on applique parfois un traitement par le gaz carbonique, suivi d'une percolation au travers d'un lit de calcite de granulométrie adéquate. Ce traitement permet à la fois un durcissement et une recarbonatation de l'eau.

Soit, à la figure 8, une eau de composition A et de pH équilibrant B. Le pH stabilisant résultant se positionne en C.

Supposons une addition de 1·10⁻³ M·L⁻¹ de CO₂. Ce cas est l'inverse du cas précédemment traité (décarbonatation par aération).

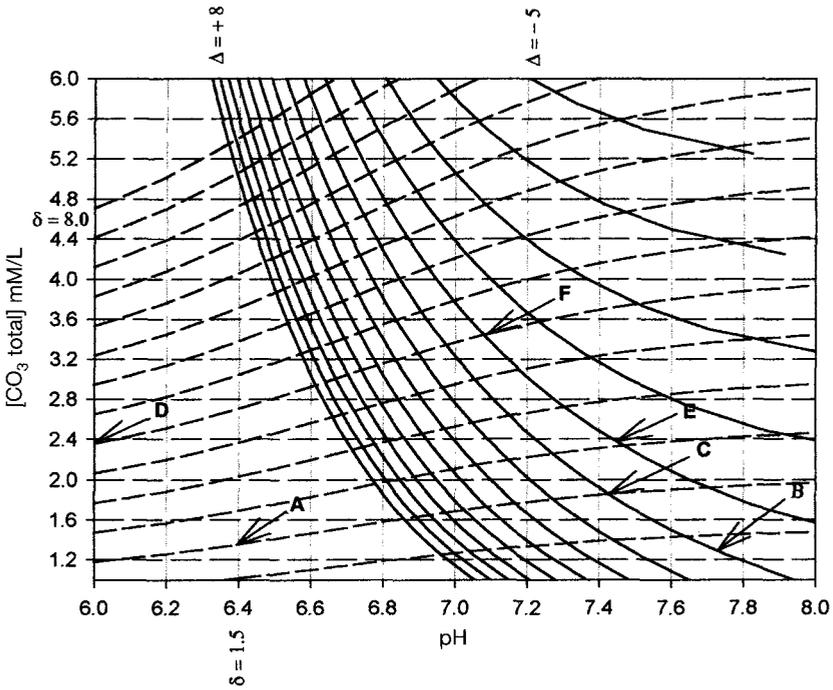


Figure 8 Addition de CO₂ et contact avec CaCO₃.
Addition of CO₂ and contact with CaCO₃.

δ augmente de 2·10⁻³ M·L⁻¹ alors que [CO₃ total] s'accroissant de 1·10⁻³ M·L⁻¹ entraîne une diminution de Δ de 1·10⁻³ M·L⁻¹. Il résulte de ces changements que le point A se déplace en D et que le pH équilibrant se positionne à présent en E. Quant au pH stabilisant, on voit aisément qu'il vient se positionner en F.

Le bilan global de ces modifications est le suivant :

Paramètre	Initial	Final
[CO ₃ total]	≈ 1,4·10 ⁻³	≈ 3,45·10 ⁻³
[Ca ⁺⁺]	≈ 1,4·10 ⁻³	≈ 2,45·10 ⁻³
pH	≈ 6,4	≈ 7,1

Mélange d'eaux

Il est assez aisé d'utiliser l'abaque en question pour évaluer le résultat d'un mélange d'eaux de compositions différentes. À titre d'exemple, nous considérerons le cas de deux eaux caractérisés par des indices respectifs 1 et 2.

Supposons que ces deux eaux soient mélangées dans la proportion de α parties (en volume) de l'eau 1 et $(1 - \alpha)$ parties de l'eau 2.

En appliquant la règle des mélanges, on obtient :

$$[APT] = \alpha[APT]_1 + (1 - \alpha)[APT]_2 \quad (1)$$

$$[CO_3\text{total}] = \alpha[CO_3\text{total}]_1 + (1 - \alpha)[CO_3\text{total}]_2 \quad (2)$$

$$[Ca^{2+}] = \alpha[Ca^{2+}]_1 + (1 - \alpha)[Ca^{2+}]_2 \quad (3)$$

En retranchant (2) de (1), on obtient :

$$\Delta = \alpha\Delta_1 + (1 - \alpha)\Delta_2 \quad (4)$$

En soustrayant $[OH\text{total}]$ des 2 membres de (1), on a :

$$\delta = \alpha\delta_1 + (1 - \alpha)\delta_2 \quad (5)$$

La règle des mélanges permet ainsi d'obtenir les coordonnées du point figuratif du mélange.

Prenons un exemple dans lequel nous supposerons deux eaux de compositions respectives représentées par les points A (eau 1) et D (eau 2) sur la figure 9.

Nous supposerons, dans un but de simplification que ces deux eaux ont la même force ionique de façon à utiliser un abaque commun pour ces deux eaux.

Supposons que l'on mélange ces eaux dans la proportion 1/1, c'est-à-dire que l'on choisit α égal à 0,5.

Le tableau ci-dessous représente les caractéristiques des deux eaux. On a au préalable calculé les caractéristiques de ces deux eaux après mélange de la façon suivante :

$$[CO_3\text{ total}] = 0,5 \times 3,2 + 0,5 \times 5,6 = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Delta = 0,5 \times (-1,0) + 0,5 \times 5,0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\delta = 0,5 \times 0,0045 + 0,5 \times 0,006 = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$$

	Eau 1	Eau 2
$[CO_3\text{ total}]$ (mM·L ⁻¹)	3,2	5,6
pH	6,53	7,46
pH équilibrant	7,15	6,43
pH stabilisant	7,00	6,54
indice stab. (mM·L ⁻¹)	0,59	-1,03
δ (mM × L)	4,5	6,0
Δ (mM·L ⁻¹)	-1,0	5,0

Le point représentatif du mélange est situé en G ; le pH équilibrant se positionne en H et le pH stabilisant en I.

L'indice de stabilisation est, comme on peut le constater sur l'abaque égal à : $-4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$.

Les caractéristiques de l'eau résultant du mélange sont les suivantes :

pH	7,00
[CO ₃ total]	4,4 mM·L ⁻¹
pH équil.	6,66
pH stab.	6,72
indice stab.	- 0,4 mM·L ⁻¹

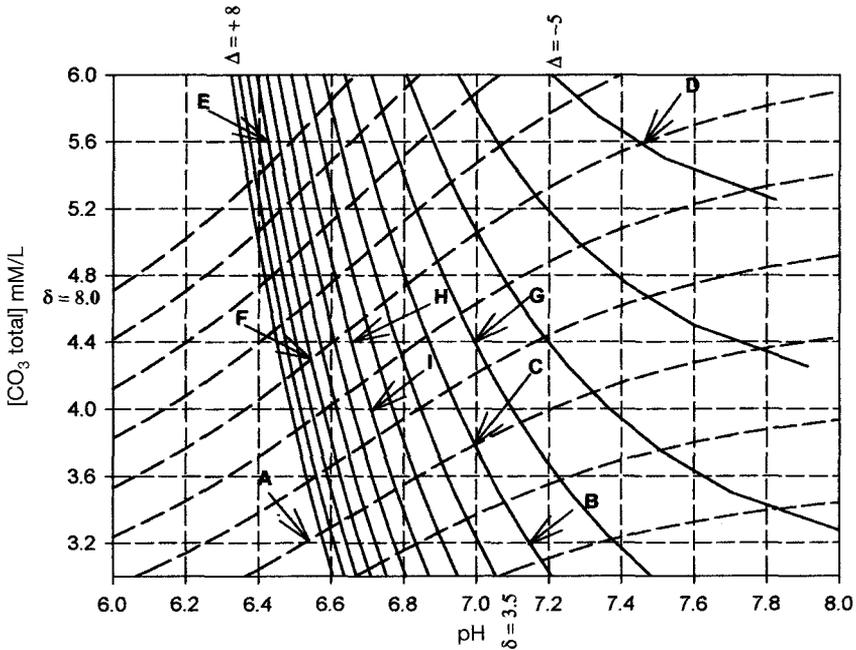


Figure 9 Mélange d'eaux.
Mixing of waters.

Remarque : dans tous les exemples ci-dessus, que ce soit pour illustrer un traitement ou pour évaluer les conséquences du mélange de deux eaux différentes, nous avons, pour clarifier l'exposé, émis l'hypothèse que la force ionique ne changeait pas au cours du processus. Il va de soi que le logiciel mentionné précédemment prend en compte la variation inévitable de la force ionique consécutive au traitement ou au mélange.

CONCLUSIONS

Nous avons développé un nouveau mode de représentation graphique qui permet de suivre, tant qualitativement que quantitativement, l'évolution vers l'équilibre d'une eau en présence de carbonate calcique.

Dans cet exposé nous avons été guidé par le souci d'exposer, dans ses grandes lignes, la méthodologie adoptée pour traiter ce problème.

Il pourrait sembler de prime abord que l'utilisation de ces abaques soit assez laborieuse. En fait, nous nous permettons de mentionner que le logiciel mentionné ci-dessus constitue le complément sinon indispensable, du moins fortement recommandable pour cette application. En effet, ce logiciel permet non seulement de tracer le réseau d'abaques relatifs à l'eau étudiée, dans les conditions de température et de force ionique déterminées. Mais en outre, pour faciliter la lecture, il situe sur le réseau de courbes constitutives de l'abaque la position des pH réel, équilibrant et stabilisant.

Il fournit également les valeurs numériques de ces grandeurs, ainsi que celle de l'indice de stabilisation.

À titre d'exemple, nous avons représenté, à la *figure 10*, un diagramme tel qu'il est produit par le logiciel.

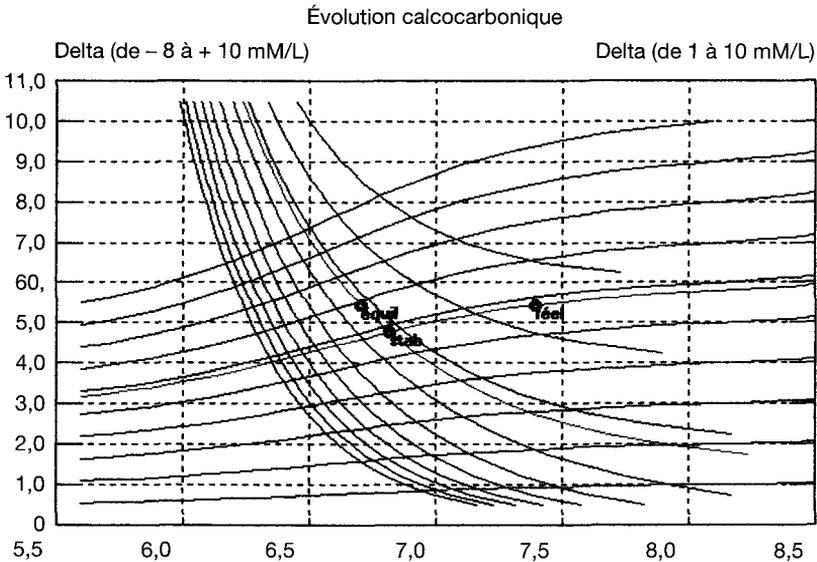


Figure 10 Exemple de diagramme obtenu avec le logiciel Carbeq+.
Example of a diagram obtained with the Carbeq+ software.

En conclusion, le procédé décrit nous semble constituer un outil de choix, pour aider le praticien dans la prévision et l'évaluation des traitements correcteurs des eaux d'alimentation.

ANNEXE

$$[CO_3total] = \frac{-\Delta + \sqrt{\Delta^2 + \frac{4 \cdot K_s}{\gamma_2^2 \cdot d_{52}}}}{2} \quad (1)$$

$$APT = f_{11} \cdot [OHtotal] + f_{12} \cdot [CO_3total] + \frac{10^{-pH}}{\gamma_1} \quad (2)$$

$$[CO_3total] = \frac{APT - f_{11} \cdot [OHtotal] - \frac{10^{-pH}}{\gamma_1}}{f_{12}} \quad (3)$$

Les fonctions figurant dans ces relations ont la valeur suivante :

$$f_{11} = 1 - \frac{K_0}{\gamma_1 \cdot 10^{-pH}} \quad (4)$$

$$f_{12} = \frac{2\gamma_2 \cdot 10^{-2pH} + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot K_1 \cdot 10^{-pH}}{\gamma_2 \cdot 10^{-2pH} + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot K_1 \cdot 10^{-pH} + K_1 \cdot K_2} \quad (5)$$

$$d_{52} = \frac{K_1 \cdot K_2}{\gamma_2 \cdot 10^{-2pH} + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot K_1 \cdot 10^{-pH} + K_1 \cdot K_2} \quad (6)$$

avec les constantes de dissociation suivantes :

$$K_0 = \frac{\gamma_1^2 \cdot [H^+] [OH^-]}{[H_2O]} \quad (7)$$

$$K_1 = \frac{\gamma_1^2 \cdot [H^+] [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{\gamma_2 \cdot [H^+] [CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} \quad (9)$$

et le produit de solubilité :

$$K_s = \gamma_2^2 \cdot [Ca^{++}] [CO_3^{--}] \quad (10)$$

$$[CO_3total] = \frac{\frac{C_a \times V_a}{V_e + V_a} - [f_{11(f)} - f_{11(i)}] [OHtotal] - [10^{-pH(f)} - 10^{-pH(i)}]}{f_{12(f)} - f_{12(i)}} \frac{V_e + V_a}{V_e} \quad (11)$$

avec : V_e = volume de l'eau (ml) ; V_a = volume de l'acide (ml) ; C_a = concentration de l'acide (N).

Les indices i et f désignent respectivement, pour une grandeur déterminée, l'état initial et l'état final de la grandeur considérée.

On peut le plus souvent simplifier cette formule, si on se réfère à la méthode traditionnelle d'évaluation du TAC. Dans ce cas, V_a peut être négligé devant V_e et le rapport :

$$(C_a \times V_a)/V_e = 0,0002 \times \text{TAC } (^\circ\text{F})$$

Dans ces conditions, la formule (11) se ramène à :

$$[\text{CO}_3\text{total}] = \frac{0,0002 \text{ TAC} - [f_{1(f)} - f_{1(i)}] [\text{OH}_{\text{total}}] - [10^{-\text{pH}(f)} - 10^{-\text{pH}(i)}]}{[f_{12(f)} - f_{12(i)}]} \quad (11a)$$

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CEBEDEAU. Le programme Carbeq+. Cebedeau, rue A. Stévant, 2, B-4000 Liège (Belgique).
- GIRARD R., 1970. Étude physicochimique des eaux douces salines. Éditions du Centre de recherches de Pont-à-Mousson.
- HISSEL J., 1998. Eaux naturelles et équilibres chimiques. *La Tribune de l'eau*, 51 (593), 3-61.
- HISSEL J., 1982. Micro-informatique et équilibres chimiques dans les eaux. Éditions Cebedoc, Liège, 5-141.
- LANGELIER W.F., 1944. *Journ. Amer. Water Works Assoc.* 36, 472-486.
- LEGRAND L., POIRIER G., LEROY P., 1981. Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles, Eyrolles.
- LOEWENTHAL R.E., MARAIS G.v.R., 1982. Carbonate chemistry of aquatic systems. Theory & Applications, *Ann Arbor Science Publishers*.
- SALENGROS P., HISSEL J., 1999. Les équilibres calco-carboniques en circuit ouvert. Le diagramme $[\text{CO}_3 \text{ total}]$ -pH. *La Tribune de l'eau*, 52 (597), 39-45.
- SALENGROS P., HISSEL J., 1998. Eaux naturelles ou incrustantes. Évaluation et graphisme. *La Tribune de l'eau*, 51 (592), 91-97.
- SALENGROS P., 1996. Réflexions sur la détermination du TAC des eaux naturelles. *La Tribune de l'eau*, 49 (585), 43-47.