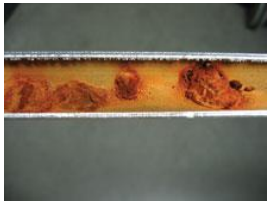


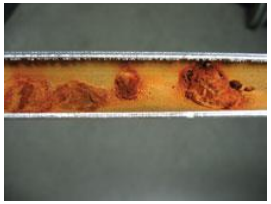
LA GESTION DE L'ÉQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE DES EAUX POTABLES. CONFORT OU QUESTION DE SANTÉ PUBLIQUE ?

Équilibre calco-carbonique en termes physico-chimiques

Michel CLEMENT – ancien professeur EHESP Rennes

Éléments caractéristiques et fondamentaux

$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$



H^+ OH^-

Ca^{2+} CO_3^{2}

Mg^{2+} HCO_3^-

Na^+ Cl^-

K^+ NO_3^-

SO_4^{2-}

- Les éléments caractéristiques sont indépendants
- Ils constituent une **fiche d'indenté** de l'eau

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ → $\left|H^+\right|.\left|OH^-\right| = K_e'$

$H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$ → $\frac{\left|H^+\right|.\left|HCO_3^-\right|}{\left|H_2CO_3\right|} = K_1'$

$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$ → $\frac{\left|H^+\right|.\left|CO_3^{2-}\right|}{\left|HCO_3^-\right|} = K_2'$

$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \leftrightarrow CaCO_3$ → $\left|Ca^{2+}\right|.\left|CO_3^{2-}\right| \leq K_s'$

Les 6 éléments fondamentaux **(H^+, OH^-,H_2CO_3, HCO_3^-,CO_3^{2-},Ca^{2+})** sont en **équilibre** chimique les uns avec les autres

Pouvoir tampon

Equilibre calco-carbonique

Minéralisation fondamentale
Equilibre calco-carbonique

$K_s \sim 10^{-8,3}$

$|Ca^{2+}|.|CO_3^{2-}| < K_s$ → **L'eau peut dissoudre $CaCO_3$: elle est agressive**

Pas de dépôt protecteur → corrosion

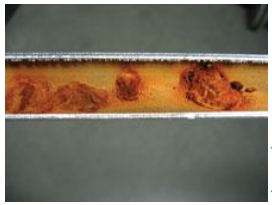
$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$

$CO_3^{2-} + H_2CO_3 \rightarrow 2HCO_3^-$

$|Ca^{2+}|.|CO_3^{2-}| > K_s$ → **L'eau dépose $CaCO_3$: elle est incrustante, déposante, entartante**

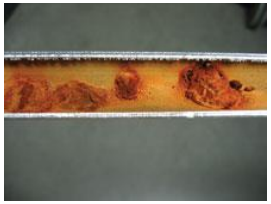
Obstruction des canalisations

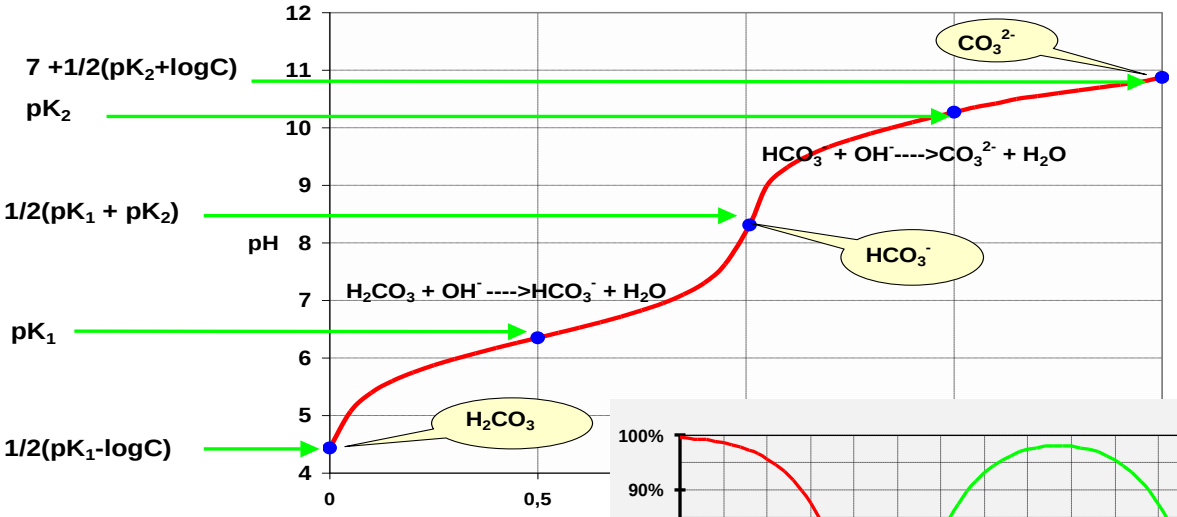
$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$



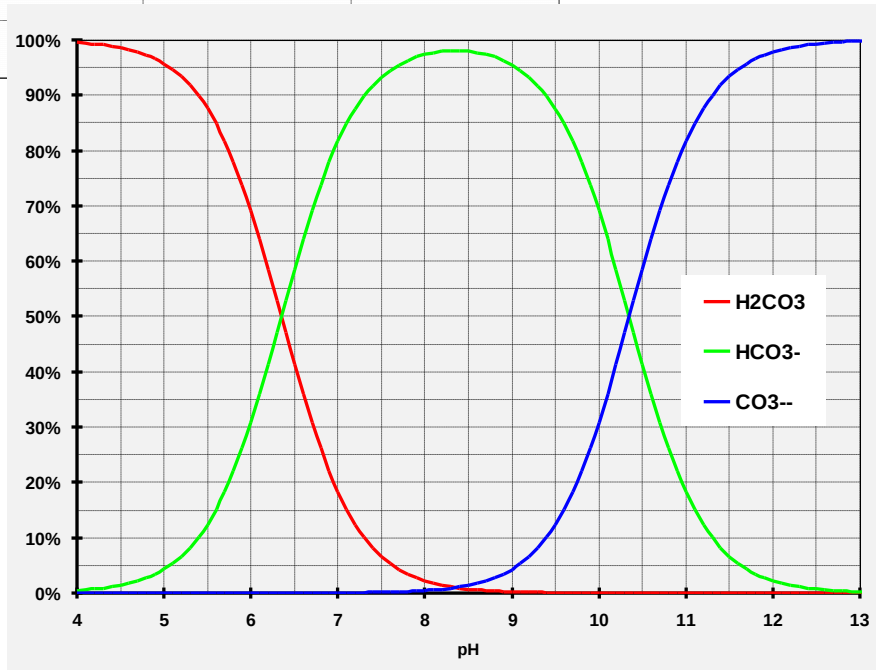
$|Ca^{2+}|.|CO_3^{2-}| = K_s$ → **Aucun dépôt ni dissolution de $CaCO_3$ n'est possible: l'eau est à l'équilibre calcocarbonique**

Les formes de l'acide carbonique





Répartition des formes carboniques en fonction du pH



Eléments fondamentaux sur le rapport d'analyse

- Équivalent : 1 mole de charge élémentaire
- Milliéquivalent : 1 millimole de charge élémentaire

Exemple : Na^+ : 23 mg/L → 1millimole/L → 1 me/L
Ca^{2+}: 40 mg/L → 1millimole/L → 2 me/L

- Unité dérivée: Degré français (°f)

1me/L ←→ 5°f

1°f ←→ 0,2 me/L

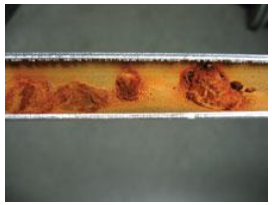
Titre hydrotimétrique - TH ~Ca^{2+} + Mg^{2+} (°f)

Ca^{2+} (mg/l)

Titre alcalimétrique – TA (°f)

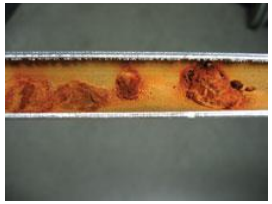
Titre alcalimétrique complet – TAC (°f)

CO_2 libre (mg/l)

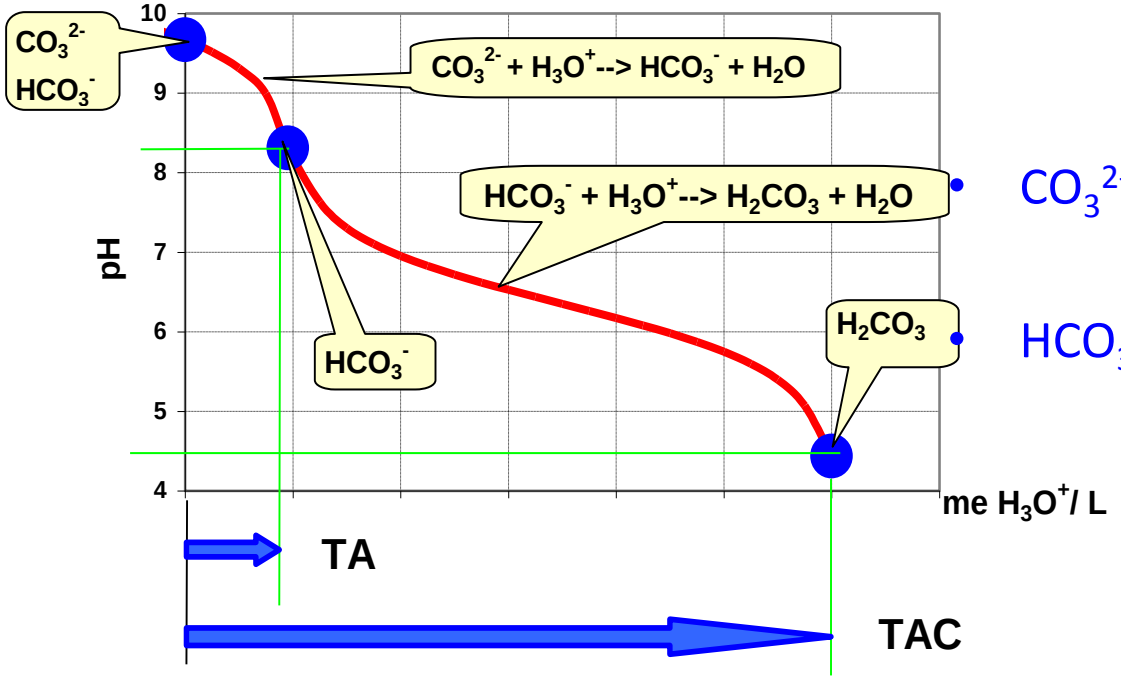


Essai d'agressivité:

- **Δ TH**
- **Δ TAC**
- **Δ pH**



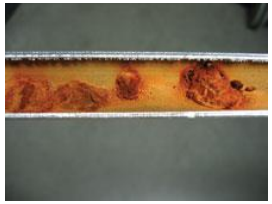
Détermination du TA et du TAC
Concentration en CO_3^{2-} et HCO_3^-



CO_3^{2-} = 2TA (me/L)

HCO_3^- = TAC - 2TA (me/L)

Représentation graphique de la minéralisation fondamentale



$$1 \mapsto |H_3O^+| + 2|Ca^{2+}| + 2|Mg^{2+}| + ... = |OH^-| + 2|CO_3^{2-}| + |HCO_3^-| + 2|SO_4^{2-}| + ...$$

C^+ A^-

$$2 \mapsto 2H_2O \Leftrightarrow H_3O + OH^- \quad \Rightarrow |H_3O^+|.|OH^-| = K'_e$$

$$3 \mapsto H_2CO_3 + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^- \quad \Rightarrow \frac{|H_3O^+|.|HCO_3^-|}{|H_2CO_3|} = K'_1$$

$$4 \mapsto HCO_3^- + H_2O \Leftrightarrow H_3O + +CO_3^{2-} \quad \Rightarrow \frac{|H_3O^+|.|CO_3^{2-}|}{|HCO_3^-|} = K'_2$$

$$5 \mapsto Ca^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow CaCO_3\neg \quad \Rightarrow |Ca^{2+}|.|CO_3^{2-}| \leq K'_s$$

6 paramètres

4 égalités

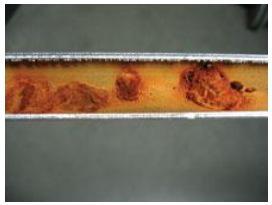
Variance 2

Représentation graphique plane possible

Hallopeau:	**pH/TAC ou CO_2/TAC**
Legrand:	**CO_2t/Ca^{2+}**

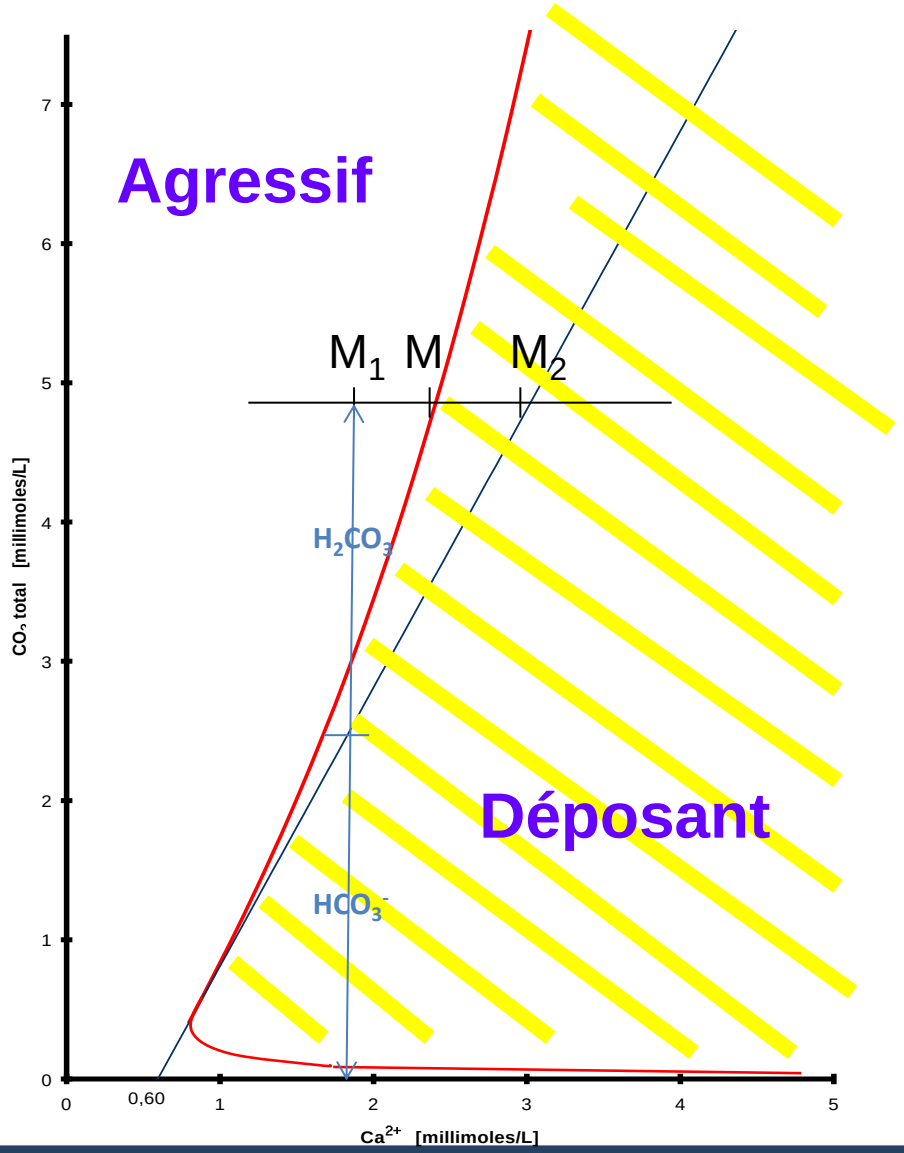
Représentation graphique

Courbe d'équilibre calco-carbonique

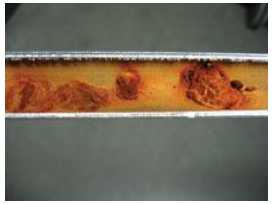


1. **La courbe d'équilibre est le lieue géométrique des points représentatifs des eaux à l'équilibre**
2. **Elle divise le plan en deux zones:**

- **Au dessus de la courbe se trouve le domaine des eaux agressives**
- **En dessous se trouve celui des eaux déposantes**



Aquifère non calcaire: Eaux souterraines agressives



- Faible minéralisation fondamentale
- Teneur élevée en CO_2 libre
- pH faible

$CaCO_3$

$$CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$CO_3^{2-} + H_2CO_3 \rightarrow 2HCO_3^-$$

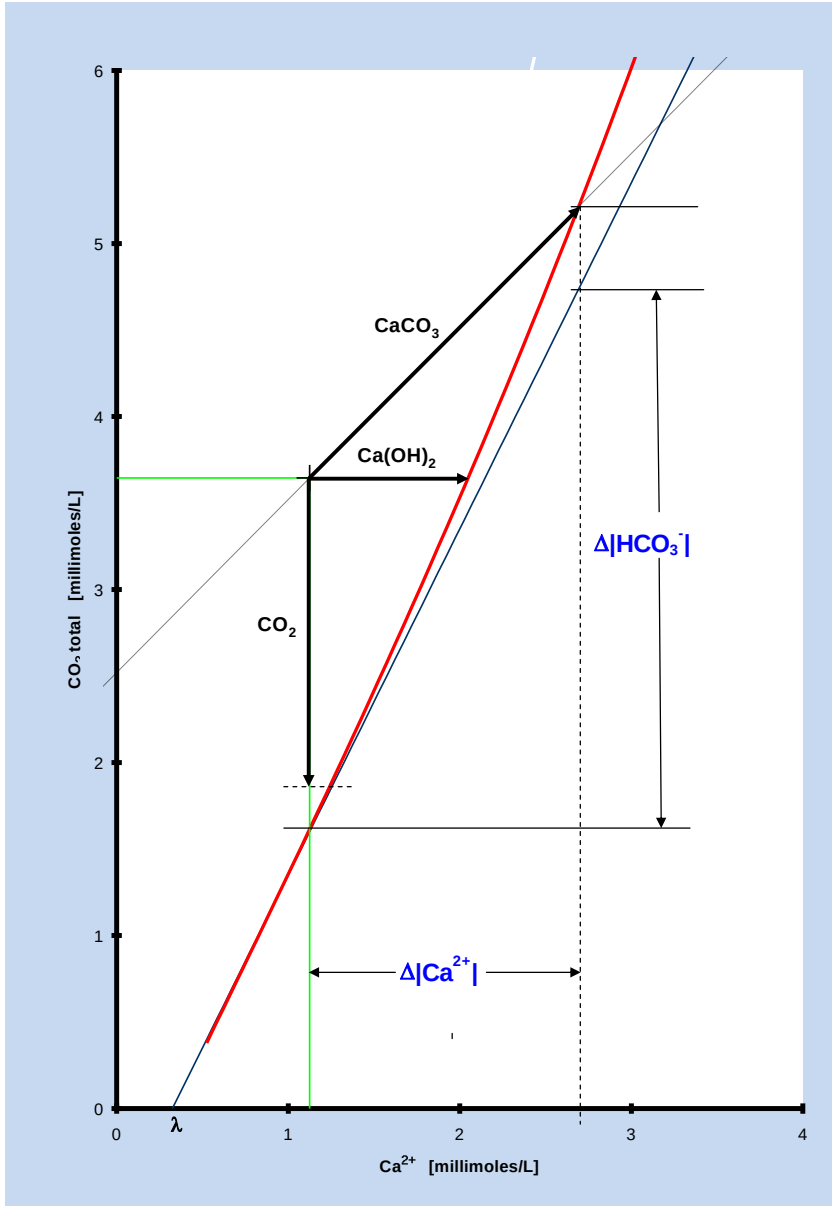
$Ca(OH)_2$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

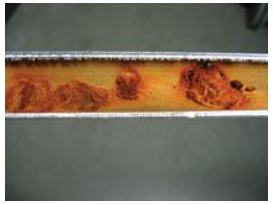
$$OH^- + H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$

Aération : limite pratique

CO_2 résiduel ~ 8mg/L



Eaux souterraines : Aquifère calcaire



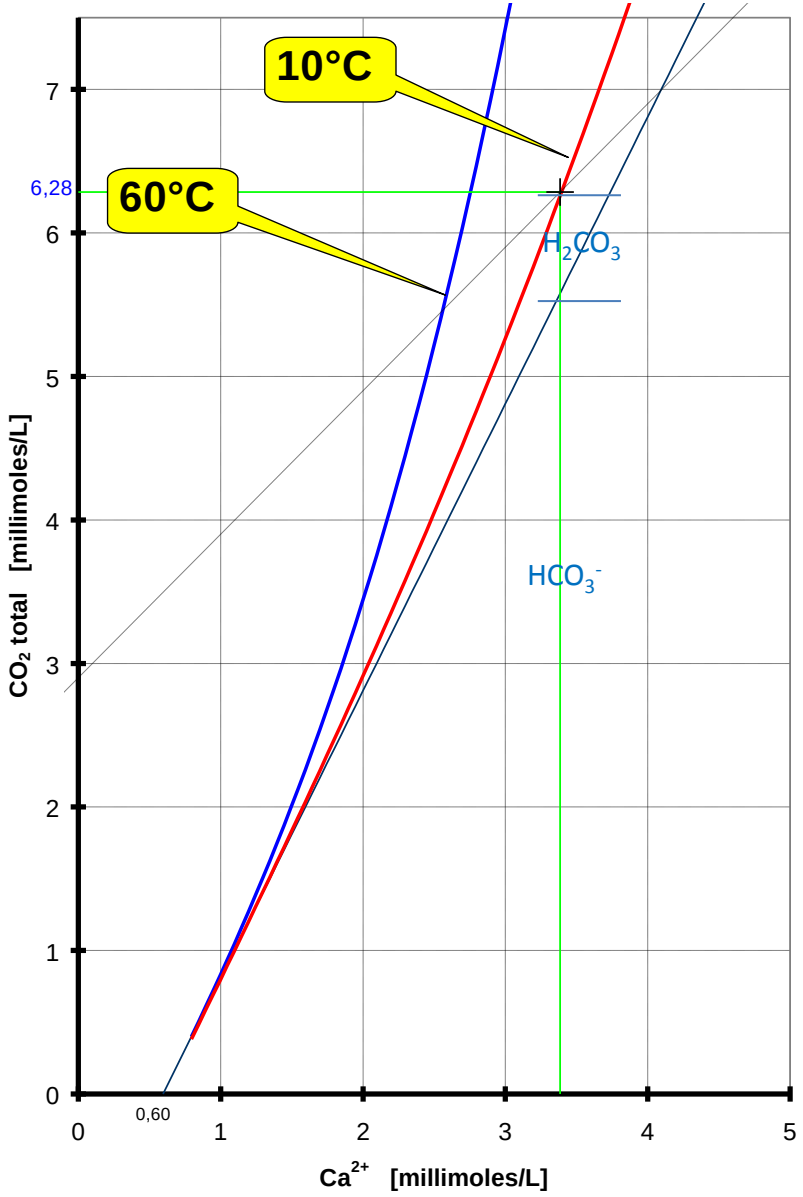
L'eau est à l'équilibre calco-carbonique dans les conditions de l'aquifère

- **Minéralisation fondamentale élevé**
- **CO_2 libre équilibrant en concentration élevée**

Equilibre instable en raison de:

- **Perte de CO2 lors de la mise en contact avec l'atmosphère**
- **Elévation de la température**

Potentiel de dépôt élevé



Eaux souterraines : Aquifère calcaire - Correction

1 - Ajout de $Ca(OH)_2$

$M_0 \rightarrow M_1$:

$$OH^- + H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H_2O$$

$M_1 \rightarrow M_2$:

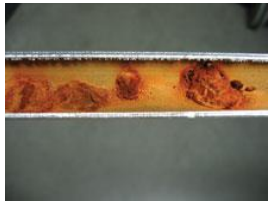
$$OH^- + HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

En M_2, l'eau est déposante

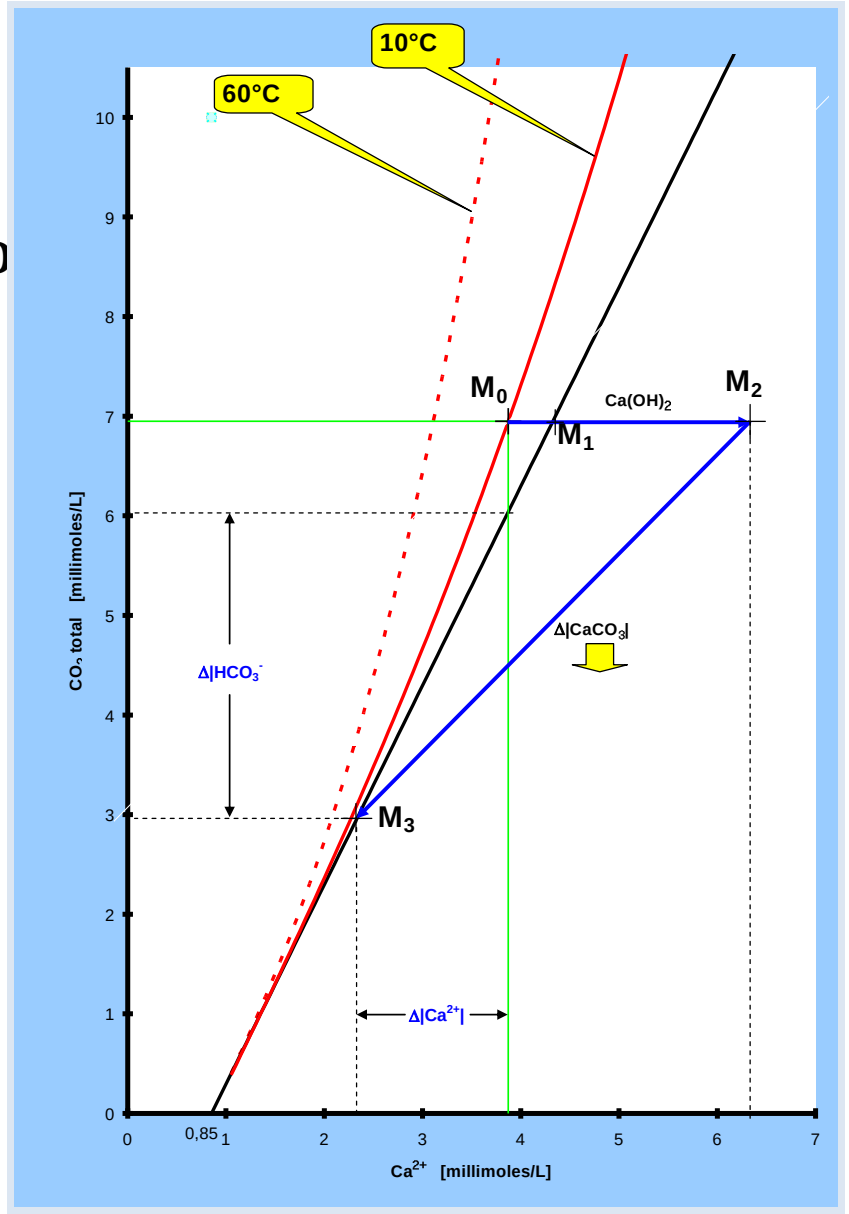
$M_2 \rightarrow M_3$:

2 – Dépôt de $CaCO_3$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$$



En M_3, l'eau est à l'équilibre et sa minéralisation fondamentale est fortement réduite

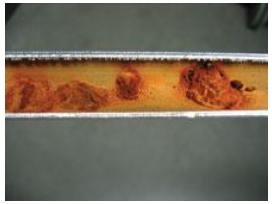


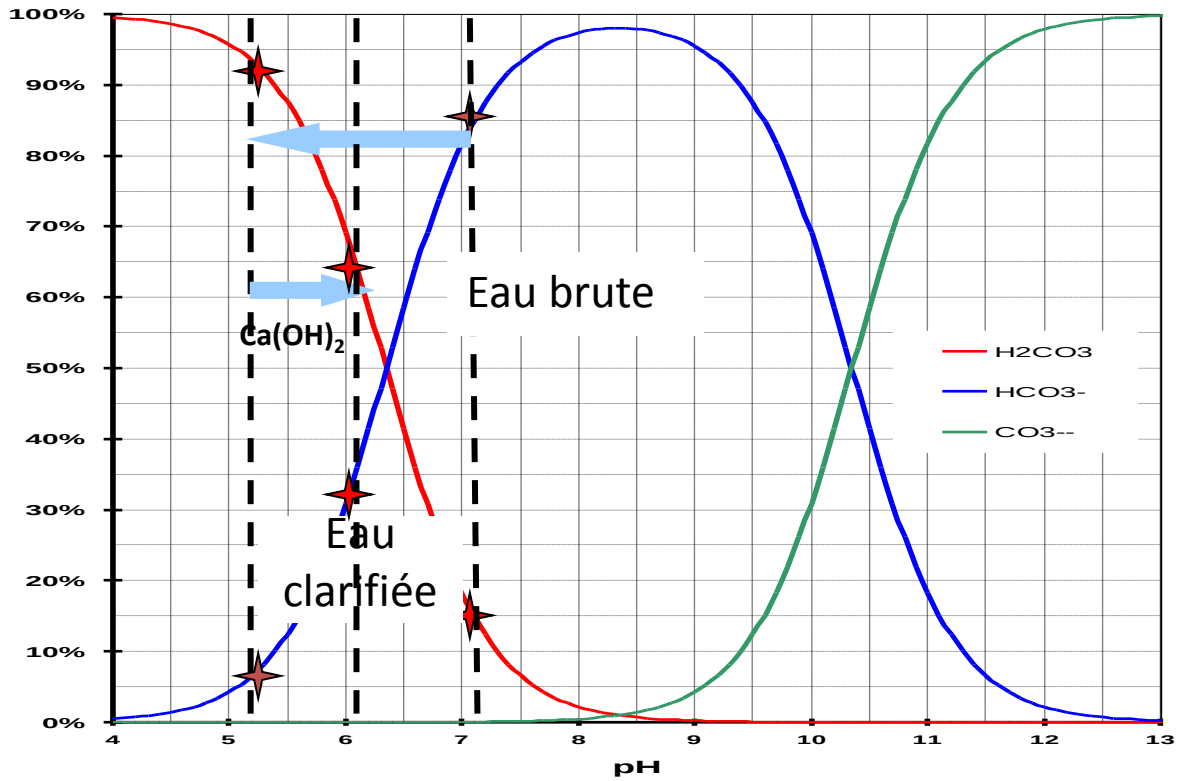
Eau de surface clarifiée

- L'ajout de sel de fer ou d'aluminium acidifie l'eau.
- L'eau clarifiée est agressive .
- Correction de la minéralisation fondamentale pour une mise à l'équilibre.

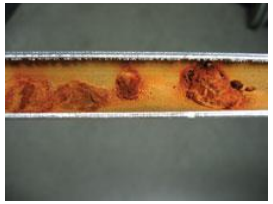
$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,HCO_3^- + 6\,H_2O \rightarrow 2\,Al(OH)_3 + 6\,H_2CO_3 + 3\,SO_4^{2-}$$

$$FeCl_3 + 3HCO_3^- + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3\,H_2CO_3 + 3\,Cl^-$$





Quelle composition optimale pour la minéralisation fondamentale?



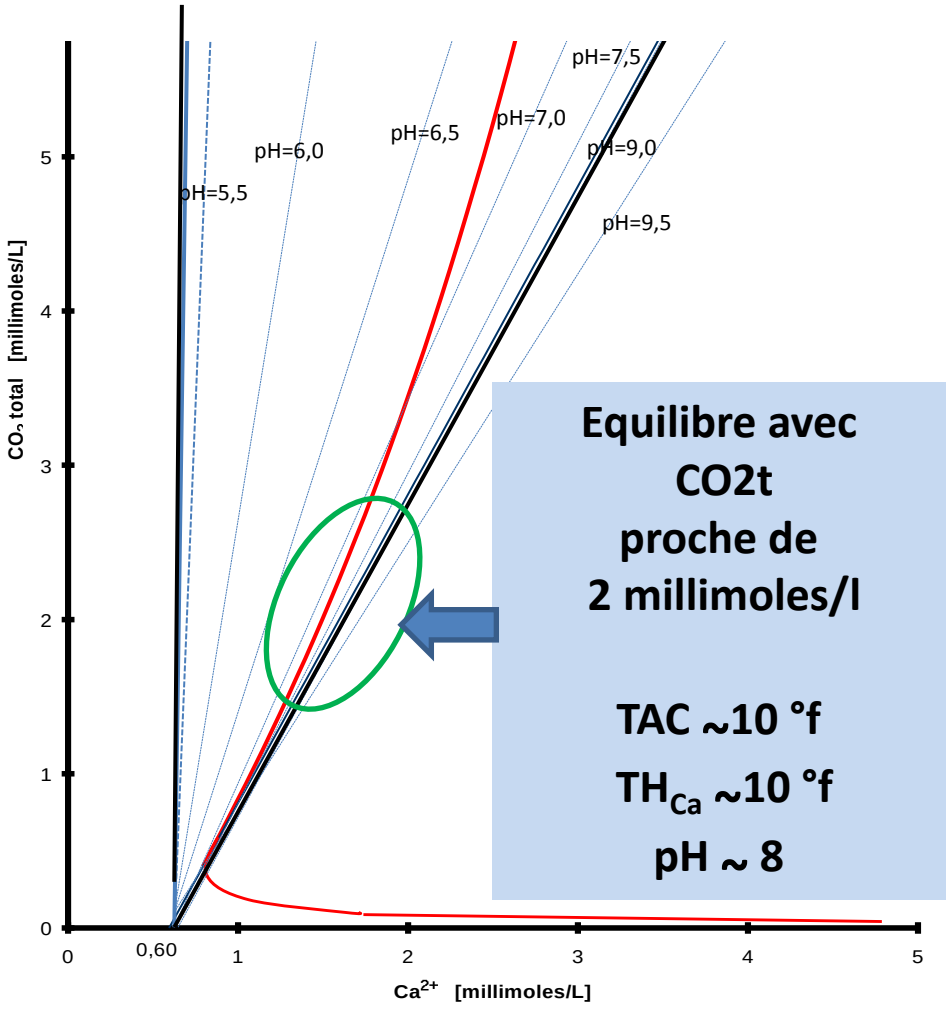
Il faut un compromis entre:

- Un équilibre calco-carbonique sable

→ Minéralisation fondamentale peu élevée

- Un pouvoir tampon

→ Minéralisation fondamentale suffisante



Equilibre avec CO2t proche de 2 millimoles/l

TAC ~10 °f

TH_{Ca} ~10 °f

pH ~ 8