

Higher National School of Hydraulic

The Library

Digital Repository of ENSH



المدرسة الوطنية العليا للري

المكتبة

المستودع الرقمي للمدرسة العليا للري



The title (العنوان):

Reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux osmosées.

The paper document Shelf mark (الشفرة) : 6-0004-17

APA Citation (APA توثيق):

Bouras, Imen (2017). Reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux osmosées[Thèse de master, ENSH].

The digital repository of the Higher National School for Hydraulics "Digital Repository of ENSH" is a platform for valuing the scientific production of the school's teachers and researchers.

Digital Repository of ENSH aims to limit scientific production, whether published or unpublished (theses, pedagogical publications, periodical articles, books...) and broadcasting it online.

Digital Repository of ENSH is built on the open DSpace software platform and is managed by the Library of the National Higher School for Hydraulics. <http://dspace.ensh.dz/jspui/>

المستودع الرقمي للمدرسة الوطنية العليا للري هو منصة خاصة بتقييم الإنتاج العلمي لأساتذة و باحثي المدرسة.

يهدف المستودع الرقمي للمدرسة إلى حصر الإنتاج العلمي سواء كان منشورا أو غير منشور (أطروحات، مطبوعات بيداغوجية، مقالات الدوريات، كتب....) و بثه على الخط.

المستودع الرقمي للمدرسة مبني على المنصة المفتوحة DSpace و يتم إدارته من طرف مديرية المكتبة للمدرسة العليا للري.

كل الحقوق محفوظة للمدرسة الوطنية العليا للري.



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Département Hydraulique Urbaine

MEMOIRE DE MASTER

Pour l'obtention du diplôme de Master

Option : Alimentation en eau potable

THEME :

Reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux osmosées

Présenté par :

M^{lle} BOURAS Imen

DEVANT LES MEMBRES DU JURY

NOM	PRENOM	GRADE	QUALITE
KHODJET- KESBA	Omar	Professeur.	Président
KAHLERRAS	Djillali	M.C.B	Membre
AMMOUR	Fadila	M.A.A	Membre
SALHI	Chahrazed	M.A.B	Membre
HACHEMI	Abdelkader	M.A.B	Promoteur

ENSH.2017

Remerciements

*Tout d'abord je tiens à remercier **ALLAH** le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et la force d'être arrivée jusqu'à ce point.*

Mes remerciements vont aux membres du jury d'avoir honoré ma soutenance et pour l'effort fourni afin de juger ce modeste travail.

*Je tiens à remercier **Mr HACHEMI.A** pour son encadrement et son soutien, tout au long de l'élaboration de ce mémoire.*

Et bien sûr je ne pourrais pas rater l'occasion pour remercier tout l'ensemble des professeurs de l'ENSH.

Nous voudrions témoigner notre profonde reconnaissance envers le personnel de la station de dessalement de la Willaya de Skikda

Enfin, mes profonds remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

*Je dédie ce valeureux travail au plus valeureux
des êtres humains Mes parents, qui ont sacrifié leurs bonheur
afin de garantir le mien, qui sans leur soutiens, leurs
encouragements et surtout leur confiance ce travail n'aurait
jamais vu le jour, que Dieu me les garde.*

A mes sœur Sarah, Amira, Amani et Hanía.

A ma chère grande mère.

A toute ma famille Bouras : tantes, oncles, cousins et cousines.

A tous mes amis : Kiki, Imen, Amina, Maya, Bouchra,

Wissam, Amel..

A mes chères : Houda, Youssra, Dikra. Chaïma.

et plus particulièrement ma chère Nehla.

A Amar qui a été toujours à mes coté.

Imen

ملخص:

يحتل التوازن الكربوكسيلبي مكانة هامة من بين طرق تنقية المياه، بحيث يعطي لنا نظرة عامة حول قدرة الماء على ترسيب كربونات الكالسيوم أو تحليلها.

ولهذا فان مذكرتنا هذه تهدف إلى دراسة التوازن وإعادة التمعدين في محطة تحلية المياه لولاية سكيكدة. من أجل تحقيق هذا الهدف حولنا النموذج التخطيطي إلى نموذج عددي باستعمال برنامج (ماتلاب) أين قمنا بإجراء مقارنة بين مختلف العلاجات.

Résumé :

L'équilibre calcocarbonique occupe une place très importante dans les filières de traitement des eaux, il nous renseigne sur le caractère agressif ou incrustant d'une eau.

L'objectif de notre étude est d'étudier l'équilibre calcocarbonique et la reminéralisation des eaux osmosées au sein de la station de dessalement de la willaya de Skikda. Afin d'atteindre ce but nous avons transformé le modèle graphique de Legrand et Poirier en modèle numérique en utilisant MATLAB comme logiciel de programmation afin de comparer les différents traitements.

Abstract:

The calcocarbonical balance occupies an important place in the paths of treatment of waters, it informs us on the aggressive or encrusting character of water. The main objective of our study is to investigate the calcocarbonic balance and remineralization in the desalination plant of Skikda. Accordingly, this work consists of the transformation of the graphic model of Legrand and Poirier into a numerical model using MATLAB as programming software. Finally a comparison between the different treatments is made.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre I : Présentation de la station de dessalement de la Willaya de Skikda.

I.1. Introduction	1
I.2. Présentation de la station	1
I.3. Localisation de la station	1
I.4. Caractéristiques principales de la station	2
I.5. Description du processus	2
I.5.1. Les différentes étapes du procédé	3
I.5.2. La technique de reminéralisation au sein de la station	4
I.5.3. Exigences relatives aux produits de l'eau	5
I.6 Conclusion	5

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau.

II.1 Introduction.....	6
II.2 Définition de l'équilibre calcocarbonique.....	6
II.2.1 Les composants essentiels de l'eau.....	6
II.2.2 Equilibre prédominant.....	6
II.3 Les éléments de l'équilibre	7
I.4. Les eaux agressives et les eaux incrustantes.....	8
II.5. La relation entre le CO ₂ libre - CO ₂ agressif - CO ₂ équilibrant	8
II.6. Les paramètres de l'équilibre calcorabonique :.....	9
II.7. Indices d'appréciation d'une eau :.....	11
II.8. Importance de l'équilibre calcocarbonique :.....	12
II.9 Caractéristiques souhaitables :.....	13
II.10 Comment mettre l'eau à l'équilibre calcocarbonique :.....	13
II.11.Conclusion	14

Chapitre III : Techniques de reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux agressives.

III.1 Introduction :.....	15
III.2. Généralités sur l'agressivité d'une eau :.....	15
III.3. Procédés de mise à l'équilibre dans les stations de dessalement(Reminéralisation) :.....	16
III.3.1. Définition :	17

III.3.2. Principe de la reminéralisation :	17
III.3.3. Techniques de reminéralisation :	17
III.3.3.1. Méthode de gaz carbonique et chaux (la carbonatation) :	17
III.3.3.2 Méthode de passage sur lit filtrant (dolomite) :	18
III.3.3.3. Méthode de bicarbonate de sodium et sel de calcium :	19
III.3.3.4 Méthode de bicarbonate de sodium et chaux :	19
III.3.3.5 Méthode d'acide sulfurique et carbonate de calcium :	20
III.3.3.6. Neutralisation par l'ajout de soude caustique :	20
III.3.3.7. Neutralisation par l'ajout de chaux :	20
III.3.3.8. Mélange avec 1% d'eau de mer clarifiée + neutralisation pH :	20
III.3.4. Place de la reminéralisation dans la filière de traitement :	21
III.3.5. Comparaison technique entre les différents traitements :	21
III.4. Conclusion :	22

Chapitre IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier.

IV.1 Introduction :	23
IV.2 Historique des diverses méthodes de calcul :	23
IV.3 Equations nécessaires pour le calcul de l'équilibre dans le cas général :	24
IV.4 Modèle graphique de Legrand et Poirier :	25
IV.4.1 Principe du modèle :	25
IV.4.2 Représentation graphique d'une eau présentée par son point figuratif :	26
IV.4.3 Allure de la courbe d'équilibre calcocarbonique :	26
IV.4.4 Interprétation du diagramme de Legrand et Poirier :	27
IV.4.5 Eaux en contact avec l'atmosphère :	28
IV.4.6 Formation d'un précipité protecteur de carbonate de calcium :	28
IV.4.7 Représentation graphique de l'évolution de l'eau sous l'effet d'un traitement de Mise à l'équilibre :	28
IV.5 Conclusion :	31

Chapitre V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand et Poirier.

V.1 Introduction :	32
V.2 Fondements mathématiques nécessaires à la résolution des calculs :	32
V.2.2 Détermination de l'ensemble des concentrations des éléments fondamentaux :	34
V.2.3 Résolution du problème :	34

V.2.4	Construction par point de la courbe Γ d'équilibre avec le CO_2 atmosphérique :	37
V.2.5	Les points de la courbe Γ déterminés par le programme numérique :	38
V.2.6	Les traitements d'une eau agressive :	38
V.2.6.1	Par l'ajout de la chaux ($Ca(OH)_2$) :	38
V.2.6.2	Par l'ajout de la soude ($NaOH$) :	39
V.2.6.3	Par passage sur lit filtrant de dolomite non calciné :	39
V.2.6.4	Par carbonatation :	40
V.2.6.5	Mélange avec l'eau de mer :	40
V.3	Schéma de l'organigramme général :	40
V.3.1	Description de l'organigramme :	40
V.4	Les principaux résultats obtenus par le programme numérique.....	42
V.4.1	L'exécution du programme	42
V.4.1.1	L'ajout de la chaux :	43
V.4.1.5	L'ajout de la soude	44
V.4.1.3	Passage sur lit filtrant de dolomite non calciné :	45
V.4.1.4	La carbonatation :	46
V.4.1.5	Le mélange de deux eaux :	47
V.6	Comparaison des résultats obtenus après traitement (reminéralisation) :	49
V.7	Conclusion :	50

CONCLUSION GENERALE.

Références bibliographiques.

Liste des figures :

Chapitre I : Présentation de la station de dessalement de la Willaya de Skikda.

Figure I.1. Vue panoramique de la station.....	1
Figure I.2. Carte géographique de la station de dessalement de la Willaya de Skikda.....	2
Figure I.3. Diagramme général de l'installation.....	3
Figure I.4. La tour de dolomite.....	4

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau.

Figure II.1. Présentation des zones d'existences des eaux dures/eaux douces et eaux entartrantes/eaux agressives en fonction du pH et du TAC	8
Figure II.2. Les diverses formes sous lesquelles se trouve le CO_2 dans l'eau.....	9
Figure II.3. Conséquences des eaux déséquilibrés sur les réseaux de distribution.....	13

Chapitre III : Techniques de reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux agressives.

Figure III.1. Couche double afférente à une eau agressive.....	15
Figure III.2. Schéma du fonctionnement d'un filtre de dolomite.....	19

Chapitre IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier.

Figure IV.1. La relation qui existe entre les différentes formes carboniques et le pH	24
Figure IV.2. Forme de la courbe d'équilibre d'une eau selon Legrand et Poirier.....	27
Figure IV.3. Position du Point figuratif (M) par rapport à la courbe d'équilibre.	27
Figure IV.4. Forme de la courbe d'équilibre en contact avec l'atmosphère.....	28
Figure IV.5. Traitement d'une eau corrosive par l'ajout de la chaux.	29
Figure IV.6. Traitement d'une eau corrosive par l'ajout de la soude.....	29
Figure IV.7. Traitement d'une eau corrosive par carbonatation.....	30
Figure IV.8. Traitement d'une eau corrosive par dolomite.....	30
Figure IV.9. Visualisation du mélange d'eaux.....	31

Chapitre V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand et Poirier.

Figure V.1. Présentation des deux points M_1 et M_2 dont l'abscisse est la même.....	35
Figure V.2. Organigramme général.....	41

Figure V.3. La courbe d'équilibre de notre exemple.....	43
Figure V.4. Traitement d'une eau agressive par l'ajout de la chaux.....	44
Figure V.5. Traitement d'une eau agressive par l'ajout de la soude.....	45
Figure V.6. Traitement d'une eau agressive par l'ajout de dolomite.....	46
Figure V.7. Traitement d'une eau agressive par carbonatation.....	47
Figure V.8. La courbe d'équilibre en cas du mélange.....	48

Liste des tableaux :

Chapitre I : Présentation de la station de dessalement de la Willaya de Skikda.

Tableau I.1. Généralités et données sur la station.2

Tableau I.2. Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau produite.....5

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau.

Tableau II.1. Les éléments fondamentaux.....7

Tableau II.2. Les éléments caractéristiques.....7

Tableau II.3. Classification des eaux d'après leur pH 9

Tableau II.4. Classement des eaux en fonction du TH.....10

Tableau II.5. La relation entre l'indice de Ryznard et la tendance incrustante ou corrosive d'une eau.....11

Tableau II.6. La relation entre l'indice de Larson et la tendance corrosive de l'eau..... 12

Chapitre III : Techniques de reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux agressives.

Tableau III.1. Le traitement des eaux agressives.....16

Tableau III.2. Comparaison technique économique entre les techniques de reminéralisation.21

Chapitre V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand et Poirier.

Tableau V.1. Comparaison entre les différents traitements..... 49

Liste des abréviations :

Abréviation	Désignation
O.I	Osiose Inverse.
μ	La force ionique
TA	Titre Alcalimétrique
CMT	Carbone Minérale Totale.
TDS	Total des Solides Dissouts.
Ph	Potentiel Hydrogène.
TAC	Titre Alcalimétrique Complet.
Ppm	Parts Per Million.
K	constante d'équilibre
Ke	constante d'équilibre de dissociation de l'eau.
TH	Titre hydrotimétrique total
IL	Indice de Langelier
IR	Indice de Ryznard
γ	coefficient d'activité de l'ion considéré

Introduction générale :

L'objectif principal de traitement des eaux est de fournir une eau de haute qualité non coûteuse, tout en gérant tous les différents problèmes d'approvisionnement en eau. Pour garantir une eau de bonne qualité pour tous les usages domestiques ainsi que pour protéger le réseau d'alimentation en eau potable de tout risque de corrosion ou d'entartrage, il est nécessaire de vérifier une étape majeure de traitement qui est l'équilibre calcocarbonique. Cet équilibre est un phénomène extrêmement complexe vu la diversité des paramètres physiques et chimiques qui le composent.

L'eau déminéralisée produite par les installations de dessalement quel que soit le procédé utilisé (procédé membranaire ou bien thermique) est dépourvue de sels, corrosive et loin d'être stable, pour l'équilibrer et améliorer sa qualité il faut ajuster son pH et faire un traitement selon l'agressivité de l'eau et cela dans le but d'atteindre l'équilibre calcocarbonique avant d'être distribuée aux consommateurs.

La station de dessalement de la Willaya de Skikda utilise le procédé de dessalement par osmose inverse et l'eau produite doit subir un traitement de mise à l'équilibre. En effet, une eau agressive peut attaquer les conduites par corrosion qui entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, une diminution des performances hydrauliques ainsi que des pertes d'eau ou de pression causées par des bris de conduites ce qui nécessite un traitement par reminéralisation ou par neutralisation tout en respectant les normes de potabilité d'une eau vis-à-vis de l'équilibre calcocarbonique qui doit assurer le dépôt d'une couche mince de tartre protectrices aux conduites.

Vue l'importance de cet équilibre, plusieurs chercheurs se sont intéressés à son étude en proposant des modèles graphiques qui sont fondés sur des formules mathématiques bien déterminées, parmi ces chercheurs on cite : Legrand et Poirier ; Hallopeau et Dubin ; Langelier ; Tillmans et les autres...

Dans ce travail, on va essayer de développer un code de calcul basé sur le modèle de Legrand-Poirier afin d'étudier l'équilibre calcocarbonique de l'eau. Le code de calcul sera appliqué sur le cas des eaux osmosées de la station de dessalement de Skikda.

Pour mener à bien notre travail, notre mémoire comportera cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la présentation de la station de dessalement de la wilaya de Skikda prise comme cas d'étude.

Le deuxième chapitre traitera les fondements théoriques de l'équilibre calcocarbonique des eaux.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des techniques de traitement de reminéralisation des eaux déminéralisées.

Le quatrième chapitre présentera le modèle graphique de Legrand-Poirrier et comment l'utiliser pour représenter une eau dont on connaît ses composantes physicochimiques.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à la présentation du modèle numérique basé sur le modèle graphique de Legrand-Poirrier et son application sur le cas des eaux traitées issues de la station de dessalement de Skikda.

Chapitre I : Présentation de la station de dessalement de la Willaya de Skikda.

I.1. Introduction :

L'eau déminéralisée produite par les installations de dessalement quel que soit le procédé utilisé (membranaire ou bien thermique) est dépourvue de sels et loin d'être stable, pour l'équilibrer et améliorer sa qualité il faut ajuster son pH et faire un traitement selon le caractère de l'eau et cela dans le but d'atteindre l'équilibre calco-carbonique avant d'être distribuée aux consommateurs.

Afin d'étudier l'équilibre de l'eau produite par les stations de dessalement nous avons choisi un cas réel, c'est la station de dessalement de l'eau de mer de la willaya de Skikda.

I.2. Présentation de la station :

La station de dessalement d'eau de mer de la Willaya de Skikda a donné lieu en septembre 2009, au lancement effectif des opérations d'alimentation en eau de la plate-forme pétrochimique ainsi que l'alimentation en eau potable de la ville de Skikda d'une dizaine d'agglomérations qui en dépendent, soit une population d'environ 400.000 personnes. Cette station dispose d'une capacité de production quotidienne de 100.000 m³ d'eau potable, a été réalisée par une firme espagnole dans le cadre d'un investissement direct étranger, pour un montant de 110 millions de dollars. Le procédé de dessalement utilisé c'est l'osmose inverse (OI). (DESALADORA, 2005)



Figure I.1 : Vue panoramique de la station. (DESALADORA, 2005)

I.3. Localisation de la station :

Le site est situé sur la côte méditerranéenne d'Algérie à 3 Km à l'est de la ville à l'intérieur de la zone pétrochimique de la willaya, dans la partie Nord-Est de la zone de développement1 (DEV1). [2] Dont la localisation dans la willaya est représentée dans la figure (I.2).

Chapitre I : Présentation de la station de dessalement de la Wilaya de Skikda.

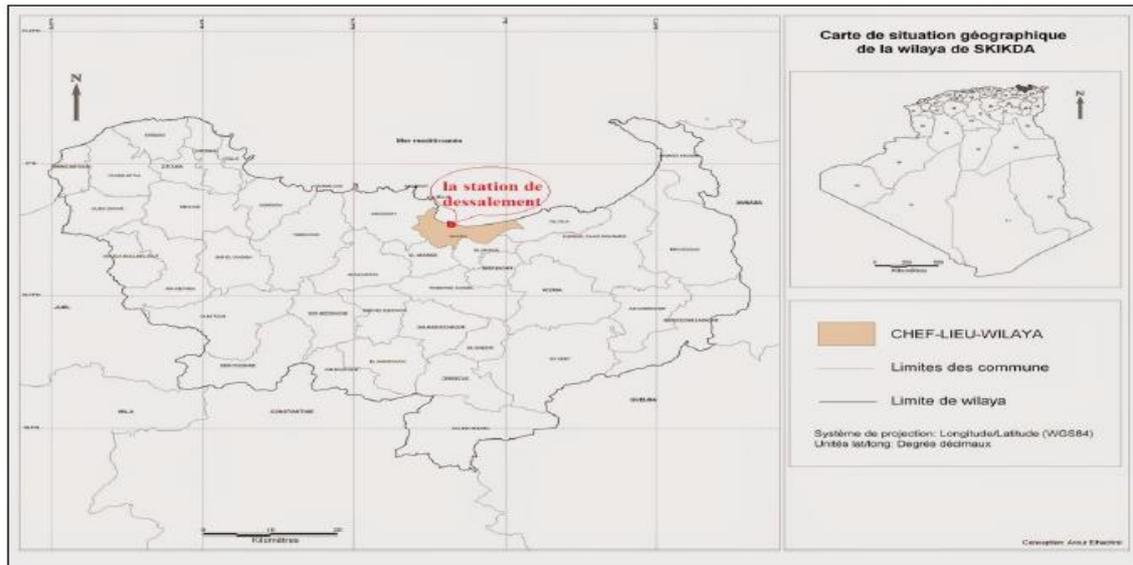


Figure I.2 : Carte géographique de la station de dessalement de la Wilaya de Skikda.[2]

I.4. Caractéristiques principales de la station :

Les caractéristiques de la station sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I.1. Généralités et données sur la station. (DESALADORA, 2005)

Paramètre	Unité de mesure	valeur
Production d'eau	m ³ /j	100.000
Superficie	m ²	40.000
Prise d'eau de mer	m ³ /h	8,998
Salinité de l'eau de mer	ppm	39,381
Température de prise d'eau de mer	°C	24
Volume d'eau rejetée	m ³ /h	4831,56
Qualité de l'eau	ppm	<400
Température de l'eau rejetée	°C	24
Taux de rendement de dessalement	%	47
Durée de la construction	Mois	24
Coût	Million d'USD	110

I.5. Description du processus :

La conception de l'usine, est basée sur un traditionnel procédé de traitement. La figure (I.3) présente un diagramme de processus général de l'installation.

Chapitre I : Présentation de la station de dessalement de la Willaya de Skikda.

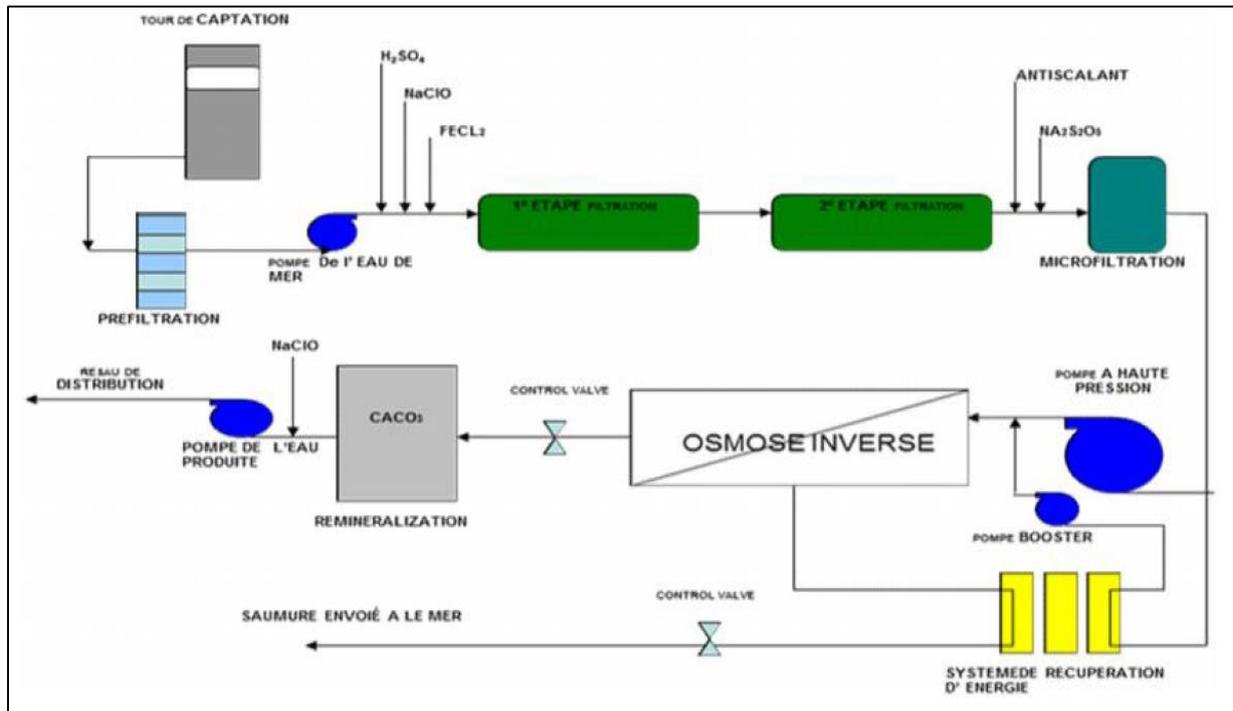


Figure I.3 : Diagramme général de l'installation. (DESALADORA, 2005)

I.5.1. Les différentes étapes du procédé :

Le processus de dessalement au sein de la station s'effectue selon trois grandes étapes ; le prétraitement, le traitement (OI) et le post traitement selon les parcours suivant :

1- Le captage : Une tour de captation d'eau de mer située à 1200 m du rivage à une profondeur de 100 m, l'eau est captée par la tour de captage et envoyée vers le réservoir situé sur la plage d'où elle est pompée par 6 pompes jusqu'à la première batterie de filtres.

2- Le pompage d'eau de mer : Une section de pompage d'eau de mer composée de : deux batardeaux de mer, deux filtres rotatifs, d'un bassin de pompage et 6 pompes d'eau de mer, 5 en service et une de réserve, d'une capacité chacune $1800m^3/h$.

3- Une première filtration : composée de 25 filtres à sable, de $100 m^3$ chacun, elle doit subir au préalable une désinfection ($NaOCl$), un traitement à l' H_2SO_4 (contrôle du pH) et un traitement au chlorure ferrique (un coagulant)

4- Une deuxième filtration : composée de 15 filtres à anthracite d'une capacité chacun de $100m^3$. Cette filtration élimine les matières en suspension existantes dans l'eau de mer et prépare l'eau pour passer au prochain processus. L'eau subira ensuite un traitement avec le bisulfite de sodium pour éliminer le chlore résiduel et l'antitartre pour prévenir un éventuel entartrage de l'eau.

5- Troisième filtration (microfiltration) : une dernière filtration composée de 10 micros filtres à cartouches, chaque filtre se compose de 277 cartouches. L'objectif est de garantir une meilleure qualité d'eau à l'entrée des membranes.

Chapitre I : Présentation de la station de dessalement de la Willaya de Skikda.

6- Système à haute pression (Osmose Inverse) : La station comporte cinq filières de traitement par osmose inverse d'une capacité de $20.000\text{m}^3/\text{j}$ de chacune, où la séparation entre le sel et l'eau aura lieu.

7- La reminéralisation : s'effectue à l'aide d'une série de tour de dolomite (calcite) 10.

8- La désinfection : se fait pour une mesure de sécurité afin d'éviter une nouvelle contamination pendant le stockage et la distribution d'eau, la chloration s'effectue par injection de l'hypochlorite de sodium de 5ppm.

9- Système d'injection de produits chimiques :

- Une section d' H_2SO_4 (acide sulfurique).
- Une section NaOCl (hypochlorite du sodium).
- Une section de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (bisulfite de sodium).
- Une section d'antitartre.
- Une section de $\text{Fe}(\text{Cl})_2$ (chlorure ferrique). (DESALADORA, 2005)

I.5.2. La technique de reminéralisation au sein de la station :

Dans le but d'atteindre l'équilibre de l'eau un traitement de reminéralisation est adoptée au sein de la station, il consiste à passer l'eau osmosée à travers des chambre contenant un lit à dolomite, appelé aussi dolomite non calciné ou bien calcaire de synthèse composé de carbonate de calcium (70%) et de carbonate de magnésium (30%) de granulométrie (2 – 4 mm) sa formule chimique (CaCO_3 et MgCO_3).

Après le processus d'OI, l'eau osmosée de toutes les unités est réunie dans un collecteur qui conduit l'eau aux lits filtrants de dolomite du bas vers le haut afin que l'eau produite soit reminéralisée (voir figure I.4). (DESALADORA, 2005)

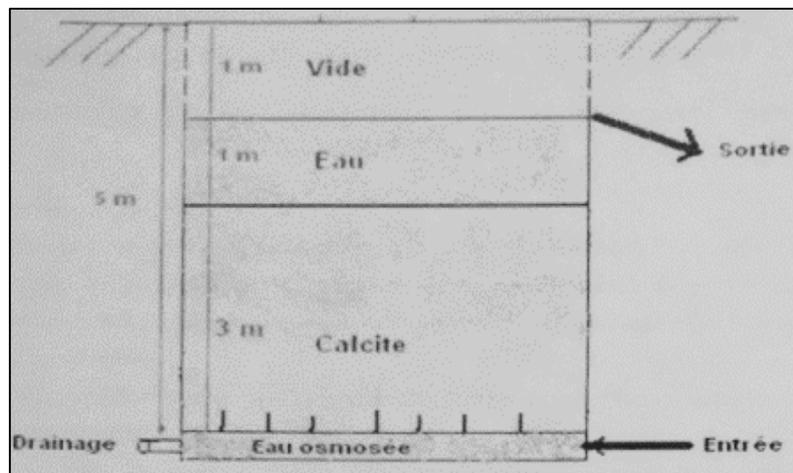


Figure I.4 : La tour de dolomite. (DESALADORA, 2005)

Dans l'installation il y'a 10 tours de dolomite (lit mixte de carbonate de calcium et de carbonate de magnésium), ces chambres sont fabriquées en béton et revêtu à l'intérieur d'une matière en plastique compatible avec l'eau potable, ce réservoir est divisé en deux compartiments séparés par une digue :

- Le premier compartiment reçoit le perméat sortant des modules d'osmose inverse.
- Le deuxième compartiment reçoit l'eau du premier. Il contient le filtre de dolomite.

Chapitre I : Présentation de la station de dessalement de la Willaya de Skikda.

Caractérisé par :

- Temps de rétention dans les lits filtrants est de 10 min à une vitesse de 15 m/h.
- Environ 65 mg/l de dolomite sera dissoute dans le perméat afin d'atteindre la qualité finale.
- Un lavage du filtre par contre-courant ou par air et eau aura lieu tous les 15 jours.
- Environ 2.500 tonnes de dolomite seront consommées annuellement. (DESALADORA, 2005) La réaction qui a lieu est :



L'eau peut soit déposer des sels : elle est dite incrustante, soit en dissoudre, elle est dite agressive. Si elle ne manifeste aucune de ces propriétés elle est dite en équilibre.

A la fin un dispositif additionnel de désinfection par l'utilisation d'hypochlorite de sodium est également inclus pour prévenir tout risque de développements bactériens dans les réservoirs et les systèmes de distribution. (DESALADORA, 2005)

I.5.3. Exigences relatives aux produits de l'eau :

Comme il est stipulé par contrat, l'eau produite, nécessite les caractéristiques énumérées au tableau (I-2) suivant, et doivent être respectées après mise à l'équilibre.

Tableaux I.2 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau produite après mise à l'équilibre calcocarbonique. (DESALADORA, 2005)

TDS maximum après post-traitement en ppm	<500
Alcalinité en CaCO ₃ , en ppm	Max 65
Dureté totale en CaCO ₃ , en ppm	50-65
pH	voisin de 8 (8-8.5)
Indice de Langelier	0-0.4

I.6 Conclusion :

La station de dessalement de la willaya de Skikda utilise la technique de reminéralisation par passage sur lit filtrant de dolomite afin d'atteindre l'équilibre calcocarbonique et avoir une eau potable non agressive avant d'être distribuée aux consommateurs.

Il est donc très important d'étudier l'équilibre de l'eau et les techniques de reminéralisation et c'est l'objet de notre deuxième et troisième chapitre.

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau

II.1 Introduction :

Les équilibres de l'eau 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 physicochimiques 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 étudier les équilibres calcocarboniques.

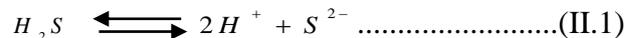
II.2 Définition de l'équilibre calcocarbonique :

Toutes les eaux contiennent en quantité plus ou moins importante, de l'acide carbonique, des ions monohydrogénécarbonates et carbonates. Toutes ces espèces chimiques sont interdépendantes. Il s'agit de l'équilibre calcocarbonique. Le comportement d'une eau dépend du fait qu'elle soit ou non équilibrée. Lors de son parcours dans les canalisations, elle fera tout pour le trouver. Donc 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. (CARDOT.C, 1999)

II.2.1 Les composants essentiels de l'eau :

Les composants essentiels de l'eau sont les suivants :

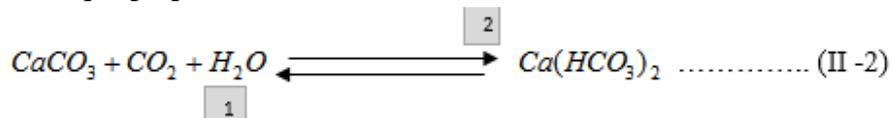
- ✓ Gaz (ou anhydride carbonique) CO_2 : se combine partiellement à l'eau pour former l'acide carbonique H_2CO_3 qui est l'agent essentiel de l'agressivité de l'eau dans laquelle il est partiellement dissocié en ions.
- ✓ Oxygène O_2 - Azote N_2 : se dissolvent dans l'eau sans se dissocier.
- ✓ Hydrogène sulfuré H_2S : légèrement dissocié :



- ✓ Sels de bases fortes et d'acides forts, sels totalement dissociés en ions. Les plus importants sont les sulfates SO_4^{2-} et les chlorures Cl^- .
- ✓ Sels de bases fortes et d'acides faibles, sels presque totalement dissociés en ions. Les plus importants sont les sels de calcium Ca^{2+} et $Ca(HCO_3)_2, CaCO_3$.(CARDOT.C, 1999)

II.2.2 Equilibre prédominant :

La réaction chimique prépondérante est la suivante :



Carbonate de calcium + dioxyde de carbone + eau \rightleftharpoons calcium + hydrogénécarbonate

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau

L'équilibre est fonction de la teneur en CO_2 dans l'eau définie comme concentration en CO_2 équilibrant. Deux cas peuvent se présenter :

- Si la concentration en CO_2 libre est supérieure à celle du CO_2 équilibrant, le sens 1 est prédominant en vertu de loi de l'action de masse. Le CO_2 excédentaire attaque la couche calcaire présente dans les canalisations. L'eau est donc agressive ou corrosive.
- Dans le cas contraire, le manque de dioxyde de carbone favorise le sens 2. Une partie du $Ca(HCO_3)_2$ se dépose en calcaire et augmente la teneur en CO_2 libre. L'eau est entartrante ou incrustante. (CARDOT.C, 1999)

II.3. Les éléments de l'équilibre :

L'équilibre calcocarbonique fait intervenir des ions qui proviennent de l'association naturelle de l'eau et du gaz carbonique. On peut classer les éléments présents en deux catégories :

II.3.1. Les éléments fondamentaux :

Ce sont les éléments que l'on trouve dans toutes les eaux naturelles. L'ensemble des anions et des cations est représenté dans le tableau (II-1). (DEGREMONT, 1995)

Tableau II.1 : Les éléments fondamentaux. (DEGREMONT, 1995)

Cations		Anions	
Hydronium	H^+	Hydroxyle	OH^-
Calcium	Ca^{2+}	Carbonate	CO_3^{2-}
		Hydrogénocarbonate	HCO_3^-

II.3.2. Les éléments caractéristiques

Ce sont les ions autres que les précédents. Ils peuvent se trouver ou non dans l'eau à laquelle ils confèrent son caractère. Les éléments caractéristiques sont représentés dans le tableau (II-2). (DEGREMONT, 1995)

Tableau II.2 : Les éléments caractéristiques. (DEGREMONT, 1995)

Cations		Anions	
Magnésium	Mg^{2+}	Sulfate	SO_4^{2-}
Sodium	Na^+	Chlorure	Cl^-
Potassium	K^+	Nitrate	NO_3^-

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau

II.4. Les eaux agressives et les eaux incrustantes :

A une minéralisation donnée (TH et TAC définis), Tillmans a montré qu'il existe un pH dit pH de saturation (pH_s) ou pH d'équilibre au-delà duquel il va être observé une précipitation des ions calcium et bicarbonate sous forme de carbonate de calcium. Ce précipité (couche de Tillmans) joue un rôle protecteur des parties métalliques vis-à-vis de l'eau. (DEGREMONT, 1995) Les eaux peuvent donc être classées en fonction de la valeur de leur pH par rapport à leur pH_s :

- Si le $pH > pH$ d'équilibre, les eaux ont tendance à déposer du $CaCO_3$, elles sont dites "entartrantes" ;
- Si le $pH < pH$ d'équilibre, les eaux ont tendance à dissoudre du carbonate de calcium, elles sont dites "agressives". (DEGREMONT, 1995)

La figure (II-1), représente les zones d'existences des eaux dures, eaux douces, eaux entartrantes et eaux agressives en fonction du pH et du TAC .

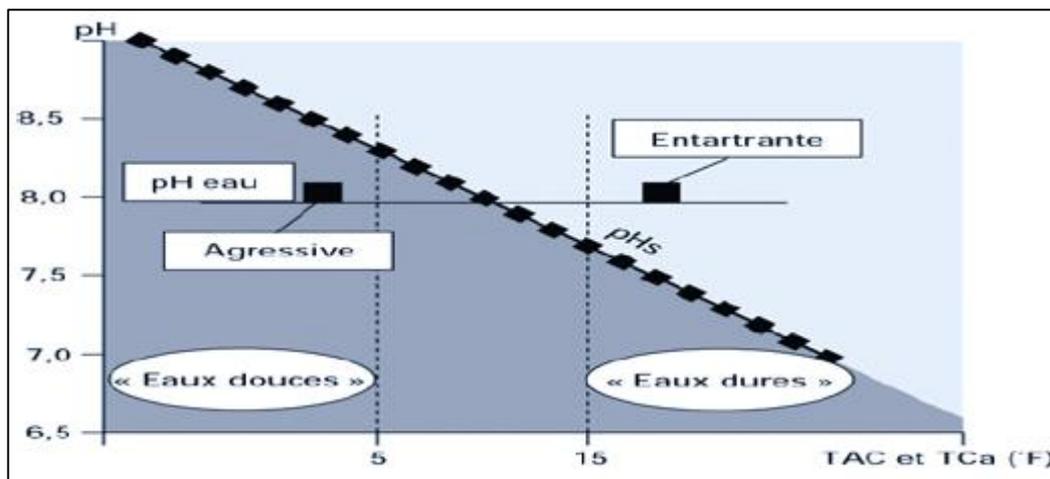


Figure II.1 : Présentation des zones d'existences des eaux dures/eaux douces et eaux entartrantes/eaux agressives en fonction du pH et du TAC . (DEGREMONT, 1995)

II.5. La relation entre le CO_2 libre - CO_2 agressif - CO_2 équilibrant :

- Une eau à l'équilibre ($pH = pH_s$) contient une quantité souvent faible, mais non nulle, de CO_2 , celui-ci est dit "équilibrant" ;
 - Une eau agressive contiendra plus de CO_2 qu'une eau à l'équilibre, le CO_2 agressif est donc défini comme la différence entre le CO_2 libre et le CO_2 à l'équilibre ;
 - CO_2 libre est la somme de CO_2 équilibrant et CO_2 agressif. (RODIER.J, COLL, 2005)
- La figure (II-2) montre les diverses formes sous lesquelles on rencontre le dioxyde de carbone dans l'eau.

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau

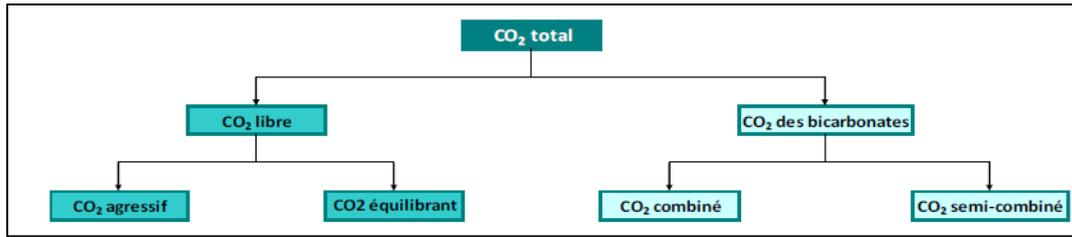


Figure II.2 : Les diverses formes sous lesquelles se trouve le CO_2 dans l'eau. (CARDOT.C, 1999)

II.6. Les paramètres de l'équilibre calcocarbonique :

L'équilibre de l'eau dépend de plusieurs paramètres.

II.6.1 Température :

La température de l'eau est un paramètre de confort pour les usagers. Elle permet également de corriger les paramètres d'analyse dont les valeurs sont liées à la température (conductivité notamment). La température joue un rôle notable lorsque l'on fait des mélanges entre des eaux de composition différentes ; la couche protectrice formée par l'eau légèrement entartrante sur les parois d'une conduite peut ainsi changer de structure et diminuer en épaisseur ce qui n'est pas favorable. (BENAMOUR.M, 2007)

II.6.2. pH (Potentiel hydrogène) :

Il représente une notion très importante pour la détermination de la nature d'eau, ainsi que la mesure de l'acidité, de l'alcalinité ou de la neutralité d'une solution aqueuse, exprimée par la relation suivante (RODIER.J, COLL, 2005) :

$$pH = -\log [H^+] \dots\dots\dots(II.3)$$

On peut classer les eaux d'après leur pH comme le montre le tableau (II.3)

Tableau II.3 : Classification des eaux d'après leur pH . (RODIER.J, COLL, 2005)

$pH < 5$	Acidité forte due à la présence d'acides minéraux ou organiques dans les eaux naturelles
$pH = 7$	pH neutre
$7 < pH < 8$	Neutralité approchée, c'est le cas de la majorité des eaux de surface
$5,5 < pH < 8$	Majorité des eaux souterraines
$pH = 8$	Alcalinité forte, évaporation intense

II.6.3. Alcalinité :

L'alcalinité d'une eau correspond à la présence de bases et de sels d'acides faibles. Dans les eaux naturelles, l'alcalinité résulte le plus généralement à la présence d'hydrogencarbonates, carbonates et hydroxydes. D'autres sels d'acides faibles peuvent aussi être dosés et interfèrent dans la mesure : acides humiques, phosphates, citrates, tartrates.

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau

(LEGUBE.B, MERLET.N & COLL, 2009) L'alcalinité est exprimée en quantité équivalente de carbonate de calcium.

II.6.4. Dureté de l'eau :

La dureté ou titre hydrotimétrique d'une eau correspond à la somme des concentrations en cations métalliques à l'exception de ceux des métaux alcalins et de l'ion hydrogène. Dans la plupart des cas la dureté est surtout due aux ions calcium et magnésium auxquels s'ajoutent quelquefois les ions fer, aluminium, manganèse, strontium. Il existe deux types de la dureté, la dureté calcique et magnésienne et une autre dite carbonatée et non carbonatée. (LEGUBE.B, MERLET.N & COLL, 2009)

II.6.5. Titre de l'eau :

Ces titres permettent dans la plupart des traitements, de connaître suffisamment les caractéristiques de l'eau pour les conduire.

a. TA (titre alcalimétrique) :

Représente la teneur d'une eau en alcalins (hydroxydes) et de la moitié de sa teneur en carbonates alcalins et alcalino-terreux, déterminée par addition de la quantité d'acide sulfurique nécessaire au virage de la phénophtaléine du rouge à l'incolore à $pH \approx 8,3$.

$$TA = [OH^-] + \frac{1}{2}[CO_3^{2-}] \dots\dots\dots (II.4)$$

Tel que : $[X]$ exprimée en $meq.L^{-1}$. (BENAMOUR.M, 2007)

b. TAC (titre alcalimétrique complet) :

C'est la teneur d'une eau en alcalins (hydroxydes), en carbonates et en bicarbonates (ou hydrogénocarbonates) alcalins et alcalino-terreux, déterminée par addition de la quantité d'acide sulfurique nécessaire au virage du méthylorange (ou hélianthine) du jaune à l'orangé à $pH \approx 4,3$.

$$TAC = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \dots\dots\dots (II.5)$$

Tel que : $[X]$ exprimée en $meq.L^{-1}$ (BENAMOUR.M, 2007)

c. Titre TH (Titre hydrotimétrique total) :

Il mesure la concentration en ions alcalino-terreux : calcium et magnésium essentiellement.

$$TH = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] \dots\dots\dots (II -6)$$

Tel que : $[X]$ exprimée en $meq.L^{-1}$. (BENAMOUR.M, 2007)

Tableau II.4 : Classement des eaux en fonction du TH. (BENAMOUR.M, 2007)

Eau douce	Eau moyenne	Eau dure	Eau très dure
TH < 10°F	10°F < TH < 25°F	25°F < TH < 35°F	TH > 35°F

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau

II.7. Indices d'appréciation d'une eau :

Il est possible de déterminer indirectement si une eau est agressive ou incrustante grâce aux différents indices.

a. L'indice de Langelier (indice de saturation) :

C'est l'indice le plus connu qui permette d'apprécier le caractère agressif ou incrustant d'une eau, cet indice est défini de la manière suivante :

$$I_L = pH - pH_s \dots \dots \dots (II.7)$$

- Si ($I_L < 0$) on dit qu'une eau est agressive et dissout le carbonate de calcium $CaCO_3$ sous l'action du CO_2 agressif, ce qui signifie que le pH de l'eau mesuré est inférieur au pH_s .
- Si ($I_L > 0$), il y a formation d'une couche de carbonate de calcium qui protège les tuyauteries. (RAYMOND.D, 1997)

b. L'indice de Ryznard :

Cet indice est défini de la façon suivante :

$$I_R = 2 \cdot pH_s - pH \dots \dots \dots (II.8)$$

Il permet de définir la tendance agressive ou entartrante d'une eau. Le tableau (II.5) ci-dessous donne la relation entre l'indice de Ryznard et la tendance incrustante ou corrosive de l'eau. (RAYMOND.D, 1997)

Tableau II.5 : La relation entre l'indice de Ryznard et la tendance incrustante ou corrosive d'une eau. (RAYMOND.D, 1997)

I _R	Tendance	I _R	Tendance
4 à 5	Entartrage important	7 à 7,5	Légère corrosivité
5 à 6	Entartrage faible	7,5 à 8,5	Corrosivité notable
6 à 7	Équilibre	> 8,5	Corrosivité importante

c. L'indice de Stiff et Davis :

L'indice de Langelier ne peut être appliqué pour des eaux dont la salinité est supérieure à 10 g/L (eaux saumâtres et eaux de mer). On utilise alors l'indice de Stiff et Davis, défini de la façon suivante :

$$I_{SD} = pH - pCa^{2+} - pAlc - K \dots \dots \dots (II.9)$$

Avec : $pCa^{2+} = \log \left(\frac{1}{[Ca^{2+}]} \right) \dots \dots \dots (II.10)$

$$pAlc = \log \left(\frac{1}{[Alc]} \right) \dots \dots \dots (II.11)$$

K : Constante dépendant de la force ionique de l'eau et de sa température.
Une valeur négative de l'indice correspond à une eau non entartrante. (BENAMOUR.M, 2007)

d. L'indice de Larson (indice de corrosivité) :

Cet indice est défini de la manière suivante :

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau

$$I_c = \frac{([Cl^-] + 2.[SO_4^{2-}])}{[HCO_3^-]} \dots\dots\dots (II.12)$$

Cette formule empirique est basée sur de nombreuses expérimentations effectuées par les américains Larson et Skold, qui ont estimé que cet indice ne devrait pas dépasser 0,2 ou 0,3. D'autres ont estimé que des valeurs allant jusqu'à l'unité étaient acceptables. Le tableau (II-6) ci-dessous montre l'interprétation que l'on peut faire des valeurs de l'indice. Les concentrations sont exprimées en mol/L. [9]

Tableau II.6 : La relation entre l'indice de Larson et la tendance corrosive de l'eau.
(RAYMOND.D, 1997)

I_c	Tendance
<0,2	Pas de tendance à la corrosion
0,2 à 0,4	Faible tendance
0,4 à 0,5	Légère tendance
0,5 à 0,1	Tendance moyenne

II.8. Importance de l'équilibre calcocarbonique :

Lors de la distribution, il est très important d'avoir une eau à l'équilibre calcocarbonique. Une eau qui n'est pas à l'équilibre calcocarbonique attaque les matériaux (canalisations) dans le cas d'une eau agressive, ou provoque la formation des dépôts de calcaire dans le cas d'une eau entartrante. Il en résulte la dégradation des ouvrages et de la qualité de l'eau. (RAYMOND.D, 1997) Les enjeux des traitements de « mise à l'équilibre » sont multiples :

A. Protection de la santé des consommateurs :

On peut protéger la santé des consommateurs par :

- La réduction du risque de dissolution des métaux, tels que le plomb ou le cuivre (protection par la couche de Tillmans) ;
- L'élimination des risques « d'eaux rouges » au robinet du consommateur (dus à la dissolution du fer) ;
- Le meilleur maintien du résiduel de chlore dans les réseaux ;
- La diminution des risques de fuite ; [4]

B. Sauvegarde du patrimoine :

Le sauvegarde du patrimoine se fait par :

- La protection contre la corrosion entraînant fuites et casses ;
- La protection contre l'entartrage responsable des augmentations de pertes de charge et des dépenses d'énergie supplémentaires. [4]

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau



Figure II.3 : Conséquences des eaux agressives sur les réseaux de distribution. [10]

II.9 Caractéristiques souhaitables :

L'eau devra satisfaire aux conditions ci-après :

- ✓ La formation spontanément sur les surfaces en contact un dépôt de carbonate de calcium et que le dépôt formé ne soit pas attaqué ;
- ✓ Le dépôt en question soit suffisant sans être excessif ;
- ✓ Ne pas contenir une trop forte proportion d'ions SO_4^{2-} ou Cl^- ;
- ✓ Etre à pH aussi élevé que possible afin que sa corrosivité vis-à-vis des métaux soit minimale ;
- ✓ Pour satisfaire à ces conditions, le TH (dureté) sera entre 8 et 15° F, le TAC de l'ordre de 7 à 10° F, le pH supérieur à 7,2 et au moins égal au pH dit de saturation (pH_s), et ne pas contenir de gaz carbonique en excès (CO_2 agressif).
- ✓ Il est considéré que la référence de qualité est satisfaite lorsque :
 - 0,2 ≤ $pH_{eq} - pH_{in situ}$ ≤ 0,2 (eau à l'équilibre calco-carbonique).
 - 0,3 ≤ $pH_{eq} - pH_{in situ}$ < -0,2 (eau légèrement incrustante).

Avec $pH_{in situ}$, le pH mesuré *in situ* (sur site) et pH_{eq} , le pH d'équilibre. (LEGUBE.B, MERLET.N & COLL, 2009)

II.10 Comment mettre l'eau à l'équilibre calcocarbonique :

Il y a typiquement deux problèmes distincts : corriger une eau agressive et corriger une eau incrustante. La correction d'une eau agressive peut s'effectuer de plusieurs façons, par la reminéralisation, la correction du pH , la neutralisation du CO_2 agressif. On peut éliminer le CO_2 par aération, du fait de l'élimination du CO_2 , le pH augmente et se rapproche du pH d'équilibre et en fin on peut ajouter une base à l'eau car l'ajout de base permet d'augmenter le pH et d'atteindre le pH d'équilibre. Pour la correction d'une eau incrustante, l'adoucissement de l'eau est le procédé envisageable qui se traduit soit par la précipitation chimique, l'échange d'ions ou par la séparation membranaire... (CARDOT.C, 1999)

Chapitre II : L'équilibre calcocarbonique de l'eau

II.11. Conclusion :

L'objectif pour toute eau sortant d'une usine de traitement est d'être à l'équilibre voire légèrement incrustante. Dans ce chapitre on a déterminé l'équilibre de l'eau qui dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques et on a montré que dans le cas de déséquilibre on risque d'avoir deux problèmes majeurs, le premier c'est l'entartrage et le deuxième qui est la corrosion. L'eau produite par les stations de dessalements est agressive (déséquilibrée) ce qui va poser des problèmes de corrosion et ça exige un traitement de reminéralisation, c'est l'objet de notre troisième chapitre.

Chapitre III : Techniques de reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux agressives

III.1 Introduction :

L'eau produite après le dessalement (eau osmosée) est non équilibrée, agressive, elle a tendance à réduire la durée de vie des canalisations des réseaux et la corrosion engendrée est susceptible d'altérer la qualité de l'eau. De ce fait, un post-traitement est nécessaire pour rendre à l'eau son équilibre calcocarbonique. Dans ce chapitre on cherche à lutter contre le pouvoir corrosif des eaux et la question qu'on peut poser c'est que : comment mettre une eau agressive à l'équilibre calcocarbonique dans les stations de dessalement ? Autrement dit, quels sont les techniques de reminéralisation ?

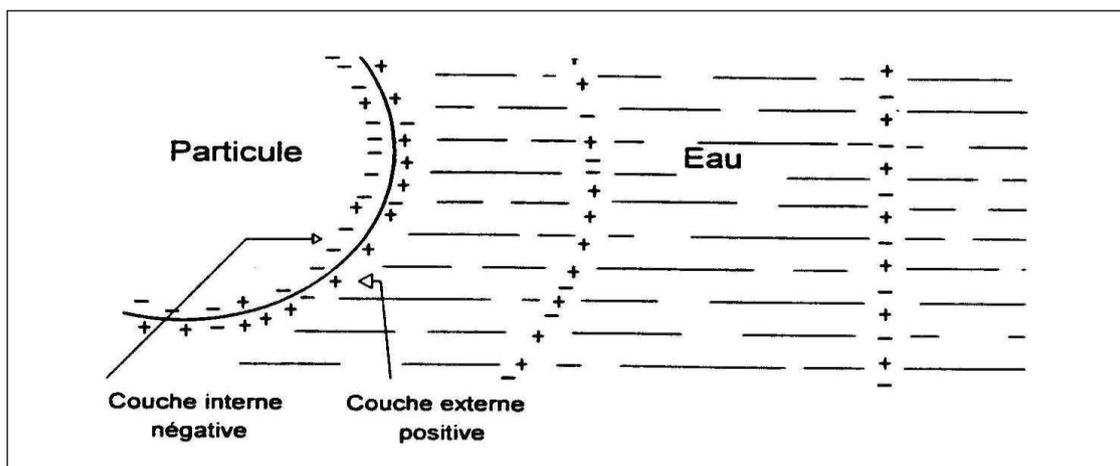
III.2. Généralités sur l'agressivité d'une eau :

L'agressivité c'est l'action de l'eau provoquée par le CO_2 libre agressif, c'est une action chimique due aux ions H^+ . Ceci est causé surtout par un déséquilibre calcocarbonique et ça cause le problème de corrosion. Dont les paramètres sont : le Ph et le CO_2 libre agressif. [10]

III.2.1. Mécanisme de l'évolution des eaux agressives :

Le pouvoir agressif des eaux est expliqué par l'existence d'une couche double électrique sur la paroi solide. La notion de double couche est essentielle pour comprendre et expliquer le comportement de l'interface métal/solution. Des particules de carbonate de calcium en suspension colloïdale dans une eau agressive présentent une charge électrique négative, dont l'existence peut s'appliquer ainsi : l'agressivité de l'eau entraîne l'émission dans l'eau d'ions Ca^{2+} et d'ions CO_3^{2-} , mais les ions Ca^{2+} s'échappent les premiers de sorte que la paroi du carbonate de calcium présente un excès d'ions CO_3^{2-} négatifs. Il résulte de ce qui précède que si le carbonate de calcium est présent dans une eau agressive, il apparaît sur la surface une couche double électrique (figure III-1). Cette couche double présente une épaisseur qui dépend de la force ionique. Elle est ainsi constituée de :

- Une couche interne négative sur la paroi du carbonate de calcium, comprenant un excès d'ions CO_3^{2-} ;
- Une couche externe positive comprenant un excès de cations attirés par la couche interne négative, tel que les ions Ca^{2+} et les ions H_3O^+ . [11]



Chapitre III : Techniques de reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux agressives

Figure III.1 : Couche double afférente à une eau agressive. [11]

III.2.2. Evolution de la couche double :

Au cours de la dissolution du carbonate de calcium [11] :

- La charge électrique globale existant à la surface du carbonate de calcium, qui est négative, augmente.
- Le taux de saturation au sein de l'eau augmente ;
- Le taux de saturation au sein de la couche externe positive augmente ;
- L'écart entre ces deux taux diminue.

III.2.3. Les conséquences d'une eau corrosive :

Parmi principaux problèmes causés par les eaux agressives, on peut citer :

- Des surfaces métalliques uniformément attaquées ;
- Des piqûres plus au moins profondes ;
- Couche d'oxydation uniforme ;
- Nodules irrégulièrement répartis ;
- Tubercules sur les parois des conduites pouvant atteindre des dimensions plus importantes.
- La mise en solution des métaux. [12]

Il en résulte :

- Une dégradation de la qualité de l'eau ;
- Une diminution des performances hydrauliques ;
- Une augmentation des coûts de distribution de l'eau attribuable ;
- Aux plaintes des consommateurs liées à la couleur de l'eau ou à son mauvais goût. [12]

III.3. Procédés de mise à l'équilibre dans les stations de dessalement(Reminéralisation) :

Il existe plusieurs méthodes permettant d'ajuster la qualité de l'eau produite dans les stations de dessalement en fonction de sa tendance plus ou moins agressive ou corrosive ; On parle de la reminéralisation et la neutralisation, dont la différence est indiquée selon ce tableau (III.1) suivant :

Tableau III.1 : Le traitement des eaux agressives. [13]

Type d'eau	Eau faiblement minéralisée ou agressive	
Caractéristiques des eaux	TH < 8 °F et/ou TAC < 8°F	
Traitement à mettre en œuvre pour atteindre le pH à l'équilibre	Neutralisation	Reminéralisation- Neutralisation
	CO ₂ total > 44mg/l	CO ₂ total < 44mg/l

Chapitre III : Techniques de reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux agressives

III.3.1. Définition :

La reminéralisation est un procédé de traitement des eaux qui permet de remettre les eaux agressives à l'équilibre calcocarbonique, voire de les rendre légèrement incrustantes de façon à augmenter l'alcalinité et/ou la dureté. Dans le but de :

- Améliorer les qualités organoleptiques de certaines eaux (eau distillée par exemple) ;
- Eviter les corrosions des réseaux des eaux potables en permettant la formation d'une couche protectrice ;
- Tamponner le milieu (ajout d'alcalinité) pour éviter des chutes de *pH* lors de l'ajout de tout réactif à caractère acide. [7]

III.3.2. Principe de la reminéralisation :

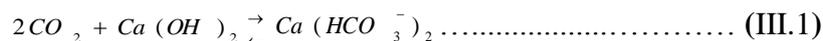
La reminéralisation est toujours chimique. Elle consiste à recarbonater les eaux très agressives pour lesquelles une mise à l'équilibre calco-carbonique. On peut citer par ordre décroissant d'utilisation les réactifs chimiques suivants : Chaux et anhydride carbonique, carbonate de calcium et anhydride carbonique, bicarbonate de sodium seul ou avec chlorure de calcium... [11]

III.3.3. Techniques de reminéralisation :

Plusieurs méthodes peuvent être appliquées pour la reminéralisation ; elles sont présentées dans les sections suivantes :

III.3.3.1. Méthode de gaz carbonique et chaux (la carbonatation) :

L'injection de CO_2 , puis de chaux est la méthode la plus particulièrement utilisée, elle nécessite des investissements importants suivant la réaction (III.1) :



Ceci s'effectue à la base de colonnes ou de cuves spécialement aménagées : le CO_2 est injecté par de simples tubes ou mieux par des bosselures calibrées ou des diffuseurs poreux [4], [15]

Cette technique de reminéralisation est lourde et complexe réservée à de grande unité de production, dont les avantages et les inconvénients sont les suivants : [14]

✓ **Avantage :**

- Très bon pouvoir reminéralisant de la chaux.
- L'injection de CO_2 permet un bon contrôle du pH et donc de la reminéralisation en sortie de filière.
- Le CO_2 est un acide faible (non toxique, non corrosif et inoffensif) et ne laisse aucun résidu polluant dans l'eau traitée, respectueux de l'environnement.
- Réaction facile à contrôler grâce à la stabilité du CO_2 .

✓ **Inconvénients :**

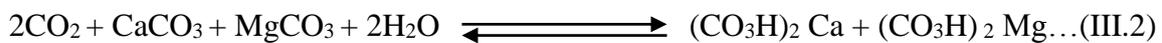
- La chaux n'est pas un produit pur (80 à 95 %), formation de matière en suspension qu'il faut clarifier.

Chapitre III : Techniques de reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux agressives

- Le contrôle de la reminéralisation nécessite un dosage minutieux et adapté des quantités de CO_2 et de chaux injectées.
- Équipement peu coûteux.
- Pose plusieurs problèmes dans son exploitation comme le colmatage des tuyaux ainsi que la difficulté du maintien des paramètres de l'eau produite. [14], [16]

III.3.3.2 Méthode de passage sur lit filtrant (dolomite) :

Le procédé de filtration sur calcaire, marin ou terrestre, repose sur la mise en contact d'un matériau au travers duquel percole l'eau à traiter, à l'intérieur d'un réacteur ouvert ou fermé. L'élimination du CO_2 agressif peut se faire par passage de l'eau sur un lit de carbonate de calcium et carbonate de magnésium, dolomite non calcinée ($CaCO_3$ et $MgCO_3$) ou bien dolomite calcinée ($CaCO_3$ et MgO) peu soluble. Celui-ci est attaqué par le CO_2 agressif, selon la réaction suivante (cas de dolomite calcinée) : [4], [17]



La reminéralisation ou/et la neutralisation par cette méthode nécessite un réacteur ouvert ou fermé, en respectant le temps de contact. Le matériau étant consommé au cours du temps, une recharge périodique s'impose. [18]

Elle représente les avantages et les inconvénients suivants :

- ✓ **Avantage :**
 - Elle ne demande pas d'efforts dans son exploitation.
 - la dissolution de la calcite est facile et nécessite une quantité de CO_2 inférieur à celle demandée par la chaux.
- ✓ **Inconvénient :**
 - Des équipements et dimensionnement de l'installation peut couteux en cas de débit important.
 - Nécessite un lavage à contre-courant ou bien à l'air et des recharges en calcaire en petites quantités.
 - Ce procédé ne permet pas de dépasser le pH d'équilibre, contrairement au procédé à la chaux et CO_2 . Une injection de soude par exemple, peut être mise en œuvre à l'aval de la filtration. [17], [18]

La figure (III.02) montre le processus de filtration sur dolomite :

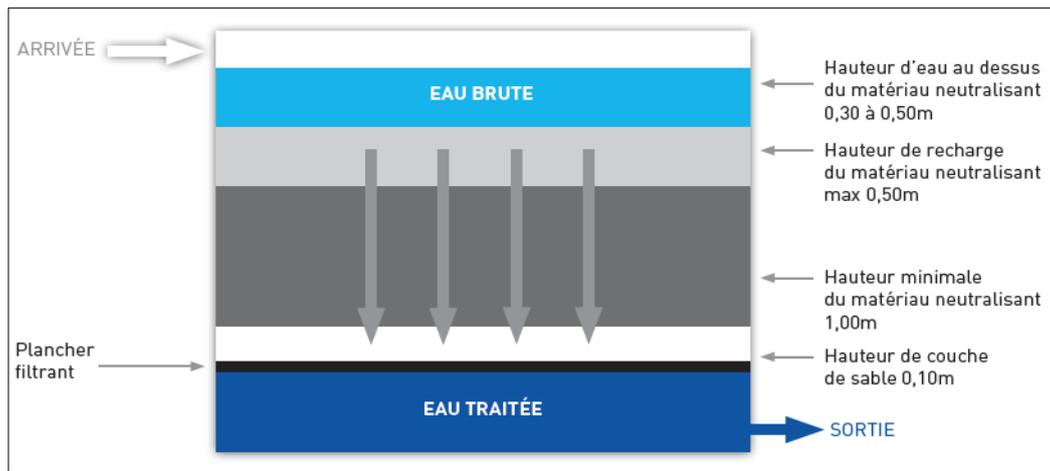


Figure III.02 : Schéma du fonctionnement d'un filtre de dolomite. [18]

III.3.3.3. Méthode de bicarbonate de sodium et sel de calcium :

Ce traitement concerne les eaux douces à faible teneur mais néanmoins sursaturées en CO_2 libre, dont on introduit simultanément dans l'eau des ions bicarbonates HCO_3^- (sous forme de bicarbonate de sodium) et des ions calcium Ca^{2+} (généralement sous forme de chlorure de calcium, parfois de sulfate de calcium). La réaction de reminéralisation par l'addition de bicarbonate de sodium est la suivante : [15]



A moins d'attendre un degré de reminéralisation très élevé, ce type de traitement doit être généralement complété par l'injection d'un réactif alcalin pour atteindre le pH d'équilibre. Ces traitements ont un coût d'investissement faible (bacs de préparation et pompes doseuses), par contre, à un coût d'exploitation élevé. Ils sont mis en œuvre en général sur des installations de petite ou moyenne importance. [13]

C'est une méthode facile et immédiate mais elle pose des problèmes au niveau de stockage des produits. Dans les grandes stations, ce procédé de reminéralisation demande une grande quantité des réactifs. Elle est valable dans la mesure où, à l'issue de ce traitement, l'eau ne contient pas trop d'ions sulfates (SO_4^{2-}) ou chlorures (Cl^-) qui favorisent l'attaque des matériaux même à des teneurs très inférieures aux limites autorisées. [16]

Ce procédé n'est plus recommandé, car l'apport de sodium est un problème de santé publique. Il ne faut pas boire de l'eau trop salée. [13]

III.3.3.4 Méthode de bicarbonate de sodium et chaux :

Dans les cas précédents, il peut aussi être nécessaire d'ajouter de la chaux pour adapter le pH à la valeur d'équilibre qui correspond à la nouvelle minéralisation de l'eau. Dans le cas où l'alcalinité devrait être augmentée (et non le pH), on ajoutera dans l'eau du bicarbonate de sodium et de la chaux pour maintenir le pH . [15]

Chapitre III : Techniques de reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux agressives

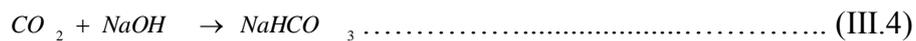
III.3.3.5 Méthode d'acide sulfurique et carbonate de calcium :

On ajoute dans l'eau du décanteur ou d'une cuve de contact de la craie broyée en ajoutant une quantité d'acide sulfurique H_2SO_4 équivalente à la quantité de bicarbonate. On peut aussi filtrer l'eau sur une couche de marbre, de calcaire ou de neutralite après lui avoir ajouté cette même quantité d'acide sulfurique. [15]

Cette technique est valable dans la mesure où, à l'issue de ce traitement, l'eau ne contient pas trop d'ions sulfates (SO_4^{2-}) qui favorisent l'attaque des matériaux même à des teneurs très inférieures aux limites autorisées. [13]

III.3.3.6. Neutralisation par l'ajout de soude caustique :

L'addition de soude caustique ($NaOH$) permet de neutraliser le CO_2 agressif en formant du carbonate de soude soluble. Il peut être utilisé comme traitement d'affinage pour permettre l'atteinte de l'équilibre calco-carbonique à l'aval d'une installation de neutralisation ou reminéralisation et neutralisation. La réaction de neutralisation du CO_2 libre est comme suit : [15]



La soude (base forte), qui est un produit cher et dangereux à manipuler tend à augmenter fortement le pH et le dosage doit être bien contrôlé. La solution est facile à doser, généralement sous forme d'une solution à 10% mais reste un produit dangereux. Ce système génère des contraintes d'exploitation fortes, souvent difficilement compatibles avec l'exploitation de très petites unités. Elle peut également s'avérer intéressante dans le cas d'eaux faiblement agressives et présentant par ailleurs une dureté moyenne. [13], [17]

III.3.3.7. Neutralisation par l'ajout de chaux :

La réaction de neutralisation du CO_2 libre est la suivante : [4]



La chaux $Ca(OH)_2$ est le produit le plus utilisé soit pour neutraliser le CO_2 libre ou rehausser l'alcalinité afin d'ajuster l'eau au pH de floculation approprié. [4] Facilement disponible mais son exploitation pour la reminéralisation pose plusieurs problèmes tels que le colmatage des tuyaux par le dépôt de la chaux sur le matériel d'injection, nécessite quelques précautions, tant dans la phase de préparation du matériau de base, que dans son application. Nécessite un récipient fermé et une agitation (saturateur). [20]

III.3.3.8. Mélange avec 1% d'eau de mer clarifiée + neutralisation pH :

Le mélange des eaux de diverse origine est utilisé plus particulièrement pour augmenter la production et satisfaire les besoins en eaux dans le cas des eaux naturels dont la salinité est faible. Dans le cas de mise à l'équilibre des eaux osmosées l'ajout de 1% d'eau de mer peut être suffisant pour atteindre l'équilibre, mais cette technique peut endommager la qualité de l'eau produite vue la différence de salinité importante entre ces deux eaux, en cas d'utilisation de cette technique elle doit être suivi d'une neutralisation du pH . [11], [17]

Chapitre III : Techniques de reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux agressives

III.3.4. Place de la reminéralisation dans la filière de traitement :

La post-reminéralisation est le cas rencontré dans les stations de dessalement placée à la fin de la filière de traitement, l'objectif étant de permettre le dépôt d'une couche protectrice dans les réseaux. L'eau doit être reminéralisée jusqu'à une valeur de *TAC* et /ou de *TH* calcique au minimum de 7 à 10° F. D'après certains auteurs cette valeur dépend du *SAF* (titre en sels d'acides forts ou *TAC*), de l'eau, en particulier des chlorures et de sulfates. Le *TAC*, est supérieur à 12° F pour les eaux présentant des *TAC* élevés. [7]

III.3.5. Comparaison technique entre les différents traitements :

Afin de bien expliqué la différence entre quelques techniques de reminéralisation on a résumé les caractéristique de chaque procédé dans le tableau (III.2) :

Tableau III.2 : Comparaison technique économique entre les techniques de reminéralisation. [13], [14]

Procédé	Nature du produit	Investissement	Maintenance	Qualité de l'eau	Facilité d'utilisation
Injection de chaux	Naturel non toxique Peut soluble	Faible	moyenne	Moyenne avec augmentation de la teneur en calcium. Formation de matière en suspension qu'il faut clarifier.	Très facile
Injection de soude	Toxique, corrosif et difficile à manipuler soluble	Moyen	élevée	Moyenne avec augmentation de la teneur en sodium.	Facile
Le passage sur lit filtrant de dolomite.	Naturel non toxique, non corrosif Soluble	Elevée	Elevée	Très bonne (Très faible augmentation de calcium, plus de magnésium)	Facile
La carbonatation	CO ₂ non toxique, non corrosif et inoffensif	Elevée	Elevée	Très bonne (Ne laisse aucun résidu polluant dans l'eau traitée)	Difficile, Complexe
Le mélange de 1% d'eau de mer	il est seulement suivit d'une neutralisation	Très faible	faible	Moyenne - Teneur en chlorure de sodium élevée.	Très facile

Chapitre III : Techniques de reminéralisation et mise à l'équilibre des eaux agressives

- D'après le tableau on peut dire que les meilleures techniques de reminéralisation sont : le passage sur lit filtrant de dolomite, et la carbonatation par injection de CO₂ et de chaux.
- le dosage des produits chimiques lors d'une reminéralisation doit être très précis après avoir été déterminé en fonction des caractéristiques de l'eau en fin de traitement. Toute erreur due à un dosage défectueux ou à une modification des caractéristiques de l'eau peut conduire à une eau agressive ou entartrante. [14]

III.4. Conclusion :

La notion d'équilibre calcocarbonique doit s'étudier en parallèle de l'agressivité de l'eau. L'eau corrosive-agressive pose un risque pour la santé ainsi que pour les réseaux de distribution. Donc le traitement de l'eau potable implique une surveillance et un ajustement de l'équilibre calcocarbonique de l'eau, en donnant à l'eau une tendance légèrement incrustante afin qu'un léger dépôt de CaCO₃ tapisse les canalisations, et limite ainsi les phénomènes de corrosion. En ce qui concerne les moyens de lutte contre la l'agressivité des eaux osmosées on a donné comme solution : la reminéralisation et la neutralisation suivant un ensemble de techniques différentes.

CHAPITRE IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier

IV.1 Introduction :

Plusieurs chercheurs à travers le monde ont fait des efforts afin de trouver des méthodes de calcul qui permettent de déterminer la tendance agressive ou entartrante d'une eau dont on connaît les caractéristiques chimiques en donnant un traitement adéquat afin de rendre cette eau à l'équilibre, tout en respectant les doses des réactifs à ajouter pour chaque cas.

Le calcul de l'équilibre calcocarbonique se fait, soit par des méthodes expérimentales ou numériques, soit par des méthodes graphiques. Et dans ce chapitre on s'intéresse beaucoup plus aux modèles graphiques, plus précisément au modèle de Legrand et Poirier.

IV.2 Historique des diverses méthodes de calcul :

C'est TILLMANS qui, en 1912, fut le premier à proposer une méthode graphique qui avait pour coordonnées $[H_2CO_3]$ en ordonnée et $\frac{1}{2} [HCO_3^-]$ en abscisse. Puis on peut citer par ordre chronologique : [6]

- KANKO en 1932 a proposé un graphique : $\text{Log} [CO_2 \text{ libre}] = f(\text{pH})$.
- HOOVER et LANGELIER en 1936 ont proposés un graphique permettant d'évaluer la force ionique à partir du résidu sec et un indice de saturation $IL = \text{pH} - \text{pH}_s$ où pH_s est le pH d'équilibre calcocarbonique.
- FRANQUIN et MARÉCAUX en 1936 ont proposés un graphique :
$$\left(\frac{1}{2} [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]\right) = f\left(\frac{1}{2} [HCO_3^-] + [H_2CO_3]\right)$$
- POURBAIX en 1945 a proposé un graphique : $\log ([Ca^{2+}]) = f(\text{pH})$.
- HALLOPEAUX et DUBIN en 1949 ont proposés un graphique : $\text{pH} = f(\log [HCO_3^-])$.
- SCHMITT en 1955 a proposé un graphique : $[Ca^{2+}] = f(\text{pH})$.
- LEGRAND et POIRIER en 1979 ont proposés un graphique $\text{CMT} = f [Ca^{2+}]$ où CMT est le Carbone Minéral Total = $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

Depuis les années 80 l'avènement de l'informatique a permis de développer des logiciels qui permettent de réaliser les calculs très rapidement. On peut citer :

- BOUSQUET en 1979 a publié un organigramme de logiciel pouvant s'adapter aux calculatrices de poche.
- LEGRAND, POIRIER et LEROY (1981) ont publié un ouvrage qui comportait des listings de programmes adaptés à des calculettes et un logiciel en basic.
- HISSEL en 1982 a publié un organigramme – de calcul matriciel.
- DERREUMAUX en 1985 a publié un logiciel adapté à la méthode LEGRAND-POIRIER et qui le commercialise.

Le grand nombre de méthodes graphiques publiées montre l'intérêt permanent pour l'équilibre calcocarbonique, mais il montre aussi que les premières méthodes graphiques étaient imparfaites. [6]

Actuellement, on utilise principalement deux méthodes, celle de HALLOPEAUX et DUBIN ainsi que celle de LEGRAND POIRIER. Mais généralement on procède au calcul informatique des conditions d'équilibre calcocarbonique et on utilise les représentations

CHAPITRE IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier

graphiques pour visualiser les évolutions de l'eau sous l'effet des traitements appliqués. On utilise encore dans les laboratoires, l'indice de LANGELIER (IL) ou plus souvent dénommé indice de saturation (IS) qui présente l'intérêt de comparer simplement le pH de l'eau étudiée à son pH d'équilibre (pHs). [6]

IV.3 Equations nécessaires pour le calcul de l'équilibre dans le cas général :

Quatre relations existent entre les concentrations en éléments majeurs, quelle que soit l'eau considérée. Trois d'entre elles sont tirées de la loi d'action de masse [6] :

- ✓ Le carbonate de calcium se dissocie en solution suivant la réaction :



Et si l'eau est à l'équilibre vis à vis du carbonate de calcium on a :

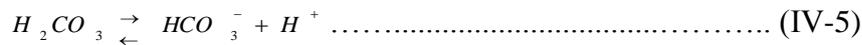
$$K'_s = [CO_3^{2-}][Ca^{2+}] \dots\dots\dots (IV-2)$$

- ✓ Le dioxyde carbonique libre réagit avec l'eau pour former l'ion carbonate et l'ion hydrogencarbonate :



D'où la constante d'équilibre K'_1 :

$$K'_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \dots\dots\dots (IV-4)$$



D'où la constante d'équilibre K'_2 :

$$K'_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \dots\dots\dots (IV-6)$$



La figure (IV-1) montre les courbes de ces équilibres en fonction du *pH*, pour une température de 25°C et une minéralisation (salinité) très faible. D'après ce graphe on peut dire que l'étude de ces équations d'équilibre montre :

- Pour un *pH* élevé : on assiste à la transformation des bicarbonates en carbonates.
- Qu'une disparition de dioxyde de carbone favorise l'apparition des carbonates. [9]

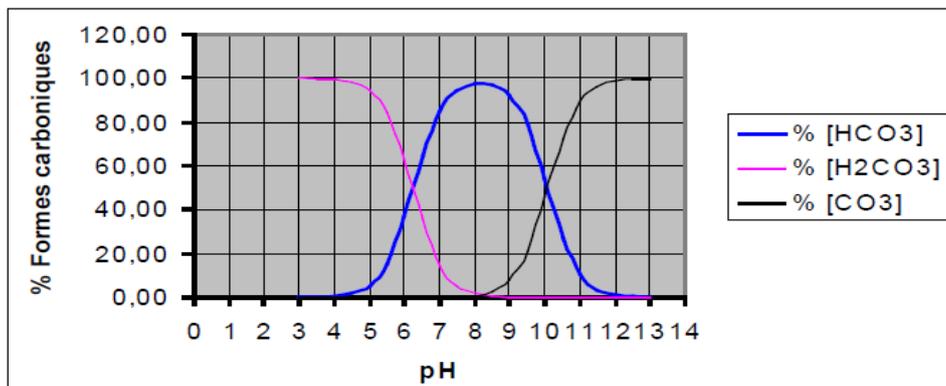
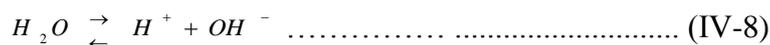


Figure IV.1. La relation qui existe entre les différentes formes carboniques et le *pH*. [9]

CHAPITRE IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier

✓ L'équilibre de dissociation de l'eau :



Avec : $K'_e = [H^+].[OH^-] \dots\dots\dots (IV-9)$

✓ La relation d'électroneutralité :

$$[H^+] + 2.[Ca^{2+}] + P = [OH^-] + 2.[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + N \dots\dots\dots(IV-10)$$

Dans laquelle :

- $P = 2.[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] \dots\dots\dots(IV-11)$

- $N = [Cl^-] + [NO_3^-] + 2.[SO_4^{2-}] \dots\dots\dots(IV-12)$

D'où les équations sont écrites en utilisant les concentrations molaires : $[X]_{mol.l^{-1}}$ [4], [11]

IV.4 Modèle graphique de Legrand et Poirier :

Dans notre étude on s'intéresse à étudier le modèle de Legrand et Poirier parce que c'est la seule méthode rigoureuse ne négligeant aucun des facteurs influant sur les équilibres. Ce système de coordonnées est le seul à présenter les avantages suivants :

- Il fait apparaître, sur des échelles arithmétiques, les concentrations de tous les éléments non négligeables, fondamentaux et caractéristiques ;
- Il visualise très simplement l'évolution de la composition d'une eau, et nous permet de prévoir : l'ajustement du Ph, l'influence de produits chimiques (chaux, soude, carbonate de sodium), l'influence de la température et des échanges gazeux... [6]

IV.4.1 Principe du modèle :

Ce modèle s'intéresse aux relations théoriques de la thermodynamique. Il s'appuie sur une représentation graphique qui associe l'anhydride carbonique total, la concentration en ions calcium et tient compte de la présence des autres ions habituellement présents tels que SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , etc., de ce fait, il s'applique à tous les types d'eau. [7]

Legrand et Poirier (1976) ont adopté un système d'axes avec :

- en ordonnées : $[CO_2 \text{ (total)}] = [CO_2 \text{ (libre)}] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \dots\dots (IV-13)$

- en abscisses : $[Ca^{2+}]$

Il prend en compte les équations citées au-dessus auxquelles il a ajouté les relations suivantes :

$$pK'_e = pK_e - \varepsilon \dots\dots\dots (IV-14)$$

$$pK'_1 = pK_1 - \varepsilon \dots\dots\dots (IV-15)$$

$$pK'_2 = pK_2 - 2.\varepsilon \dots\dots\dots (IV-16)$$

$$pK'_s = pK_s - 4.\varepsilon \dots\dots\dots (IV-17)$$

la force ionique de l'eau :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \dots\dots\dots (IV-18)$$

- C_i : La concentration de l'ion considéré en (mol / L).
- Z_i : La valence de l'ion considéré. [6]

Le terme correctif ε est fonction de la force ionique :

CHAPITRE IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 1,4 \cdot \sqrt{\mu}} \dots \dots \dots (IV-19)$$

Legrand et Poirier ont définis un paramètre qui représente les éléments caractéristiques de l'eau, il est donné par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{N - P}{2} \dots \dots \dots (IV-20)$$

Or $[Ca^{2+}]$ est lié à λ par relation suivante :

$$[HCO_3^-] = 2 ([Ca^{2+}] - \lambda) + [H_2CO_3] - 2 [CO_3^{2-}] - [OH^-] + [H^+] \dots \dots \dots (IV-21)$$

Et, en ajoutant à chaque membre de l'équation (IV-21), $[CO_3^{2-}] + [H_2CO_3]$ on aura l'équation (IV-22)

$$CO_2 \text{ total} = 2 ([Ca^{2+}] - \lambda) + [H_2CO_3] - [CO_3^{2-}] - [OH^-] + [H^+] \dots \dots \dots (IV-22) \quad [6]$$

IV.4.2 Représentation graphique d'une eau présentée par son point figuratif :

On considère l'ensemble E des eaux de même température, ayant la même concentration pour chaque élément caractéristique, soit en d'autres termes l'ensemble des eaux à température t °C donnée, dont les concentrations des éléments caractéristiques, connues, sont les suivants : $[Mg^{2+}] = a$, $[Na^+] = b$, $[K^+] = c$, $[SO_4^{2-}] = d$, $[Cl^-] = e$, $[NO_3^-] = f$.

Ces eaux ne diffèrent entre elles que par les concentrations des six éléments fondamentaux : H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , Ca^{2+} [11]

Allure de la courbe d'équilibre calcocarbonique :

Quel que soit le signe de λ , la courbe d'équilibre C comprend une branche ascendante qui se raccorde en P sur la demi-droite SZ de pente 1. L'abscisse du point P est très légèrement supérieure à celle du point S si λ est positif. L'abscisse de P est très faible si λ est négatif. La branche ascendante se développe dans les régions II et III. La branche descendante se développe dans la région III, principalement au voisinage de l'axe des abscisses. On définit ainsi un ensemble d'eaux à une seule dimension. Leurs points figuratifs appartiennent à une courbe, dite courbe d'équilibre calcocarbonique. [11]

On peut montrer que la droite passant par S et de pente 2 a des propriétés singulières. Avec la verticale passant par S elle délimite trois régions [21] :

✓ **Région I :**

Elle est située à gauche de demi droite SY parallèle à l'axe des ordonnées. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :

$$[CO_2]_{\text{total}} = [H_2CO_3] \text{ et } [H^+] \gg [OH^-]$$

Ces eaux ont un TA et un TAC nuls.

✓ **Région II :**

Elle est située entre la demi-droite SX de pente 2 et la demi-droite SY. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :

$$[CO_2]_{\text{total}} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-]$$

Ces eaux ont un TA nul et un TAC non nul.

CHAPITRE IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier

✓ Région III :

Elle est située à droite de la demi-droite SX de pente 2. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :

$$[\text{CO}_2]_{\text{total}} = [\text{CO}_3^{2-}] \text{ et } [\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$$

Ces eaux ont un TA et un TAC non nuls. [20]

La figure (IV-2) montre la forme de la courbe d'équilibre d'une eau selon Legrand et Poirier pour $\lambda > 0$ et pour $\lambda < 0$.

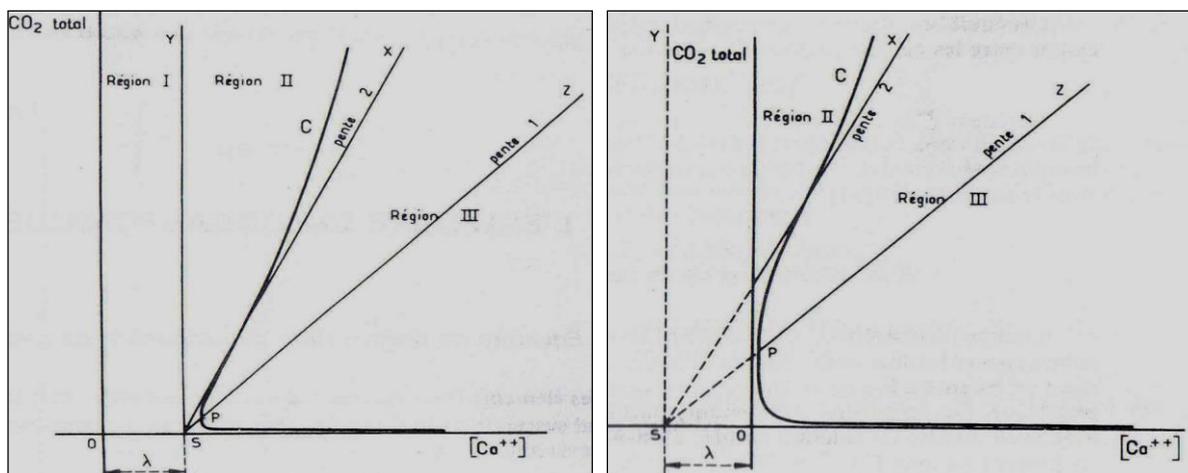


Figure IV.2 : Les formes de la courbe d'équilibre d'une eau selon Legrand et Poirier. [11]

IV.4.4 Interprétation du diagramme de Legrand et Poirier :

On peut interpréter le diagramme de Legrand et Poirier comme suit :

- Si le point représentatif de l'eau étudiée sur le graphique est au-dessus de la courbe (C), l'eau est agressive ;
- S'il est sur la courbe, l'eau est en équilibre ;
- S'il est sous la courbe, l'eau est incrustante. [4]

La figure (IV-3) montre le point figuratif d'une eau agressive avec les différentes zones de la courbe d'équilibre calcocarbonique.

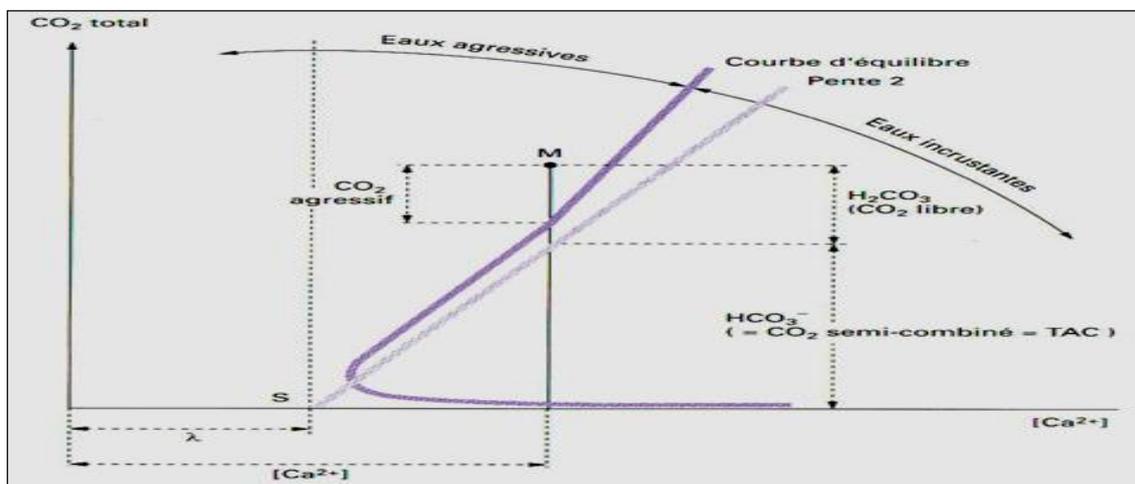


Figure IV.3 : Position du Point figuratif (M) par rapport à la courbe d'équilibre. [4]

CHAPITRE IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier

IV.4.5 Eaux en contact avec l'atmosphère :

L'anhydride carbonique dissous dans l'eau s'équilibre à température donnée avec celui de l'atmosphère $[H_2CO_3] = a$. Les courbes (C et a) se coupent qu'en un seul point qui est représentatif d'une eau en équilibre à la fois avec l'atmosphère et le carbonate de calcium. Ce point est toujours au voisinage d'une 1/2 droite de pente 2 passant par S.

Sur le graphique (IV-4) sont représentées la courbe d'équilibre calcocarbonique et celle de l'équilibre de l'anhydride carbonique dans l'eau en contact avec l'atmosphère $H_2CO_3 = a$. [5]

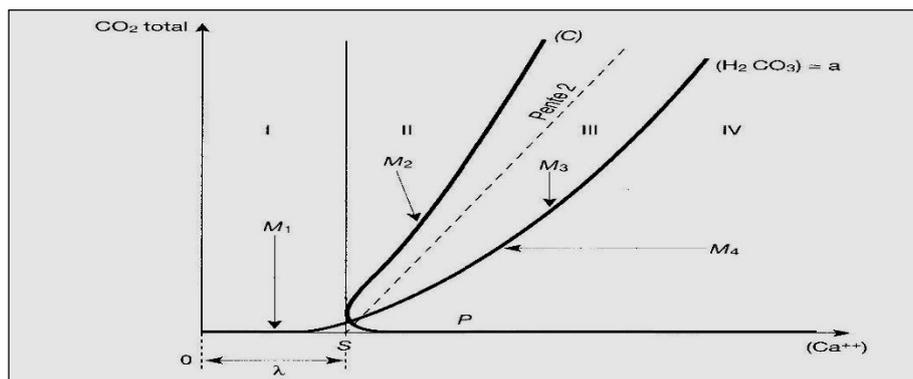


Figure IV.4 : Forme de la courbe d'équilibre en contact avec l'atmosphère. [5]

IV.4.6 Formation d'un précipité protecteur de carbonate de calcium :

Pour que se forme un précipité protecteur de carbonate de calcium sur les parois internes des canalisations, il est souhaitable que l'eau ne soit pas trop incrustante, c'est-à-dire que son point figuratif soit aussi proche que possible de la courbe C.

Afin d'éviter qu'après passage dans un réservoir une eau légèrement calcifiante ne devienne agressive, il est nécessaire que les coordonnées de son point figuratif soit supérieures à celle du point T commun à la courbe C d'équilibre calcocarbonique et à la courbe Γ . [11]

IV.4.7 Représentation graphique de l'évolution de l'eau sous l'effet d'un traitement de Mise à l'équilibre :

Les divers traitements utilisables à la mise en équilibre sont classés selon le caractère de l'eau, et nous nous intéressons seulement aux quelques traitements utilisés dans la reminéralisation des eaux osmosées (agressive).

IV.4.7.1 Traitement d'une eau agressive :

A. L'injection de chaux (Ca(OH)₂) :

L'addition de chaux à une eau (figure IV-5) :

- Déplace vers la droite le point figuratif de l'eau, initialement en M₀, sur la parallèle à l'axe des abscisses ;
- Ne modifie pas : la courbe d'équilibre et la position du point s₀.

CHAPITRE IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier

Après traitement l'eau est figurée en M_1 sur la courbe C_0 . La dose de réactif à introduire est déterminée à partir de la longueur du segment $M_0 M_1$. [11]

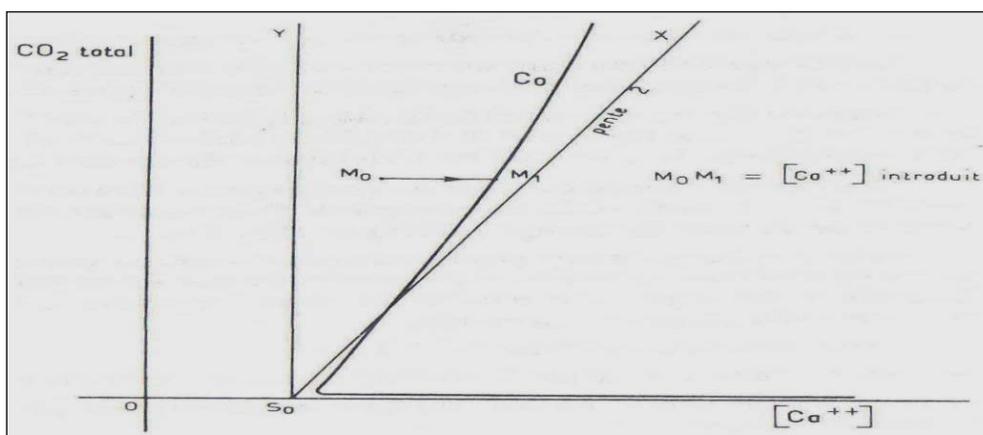


Figure IV.5 : Traitement d'une eau corrosive par l'ajout de la chaux. [11]

B. L'injection de soude ($NaOH$) :

L'addition de soude à une eau (figure IV-6) :

- Ne modifie pas la position du point figuratif M_0 de l'eau ;
- Modifie la courbe d'équilibre, représentée avant le traitement en C_0 ;
- Déplace vers la gauche le point S, situé initialement en s_0 .

Après traitement, la courbe d'équilibre est devenue la courbe C_1 qui passe par le point M_0 .

La dose de réactif à introduire est déterminée à partir de longueur du segment $s_0 s_1$. [11]

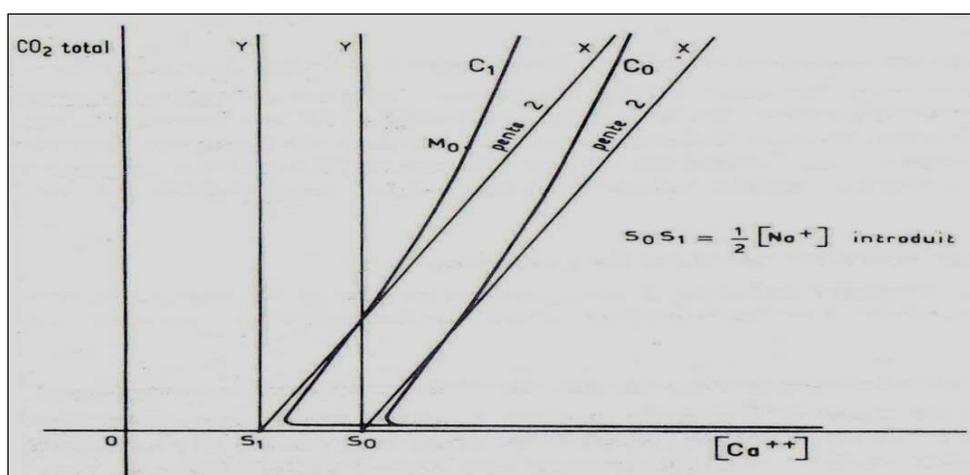


Figure IV.6 : Traitement d'une eau corrosive par l'ajout de la soude. [11]

C. La carbonatation :

CHAPITRE IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier

Il est alors nécessaire d'introduire le dioxyde de carbone avec la chaux (le plus utilisé) afin d'aboutir à une eau légèrement calcifiante et dont le point figuratif soit suffisamment éloigné du point T voir (figure IV-7) :

- Déplace le point figuratif de l'eau, initialement en M_0 , passant par le point M_1 ;
- Ne modifie pas : la courbe d'équilibre et la position du point S.

Après traitement l'eau est figurée en M_2 sur la courbe C. La dose de réactif à introduire est déterminée à partir de la longueur du segment $[M_0M_1]$ et $[M_1M_2]$. [11]

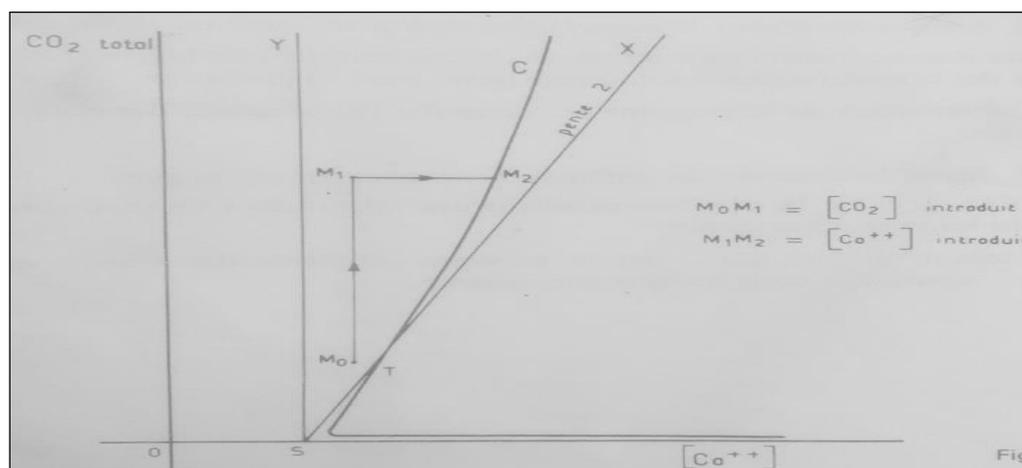


Figure IV.7 : Traitement d'une eau corrosive par carbonatation. [11]

D. Passage par lit filtrant de dolomite (CaCO₃, MgCO₃)

L'addition de ce réactif à une eau représentée en M_0 (figure IV-8) :

- Déplace le point figuratif de l'eau sur une courbe que l'on assimile ici à la demi droite de pente $1+n$, issue de M_0 . ($n = 0.5$)
- Modifie la courbe d'équilibre, représentée initialement en C_0 .
- Déplace vers la gauche le point S, d'une longueur égale à différence entre la projection sur l'axe des ordonnées du déplacement du point figuratif de l'eau et la projection sur l'axe des abscisses de ce déplacement.

Après traitement l'eau est figurée en M_1 sur la nouvelle courbe d'équilibre C_1 . La dose de réactif à introduire est déterminée à partir de la longueur du segment $[S_0S_1]$. [11]

CHAPITRE IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier

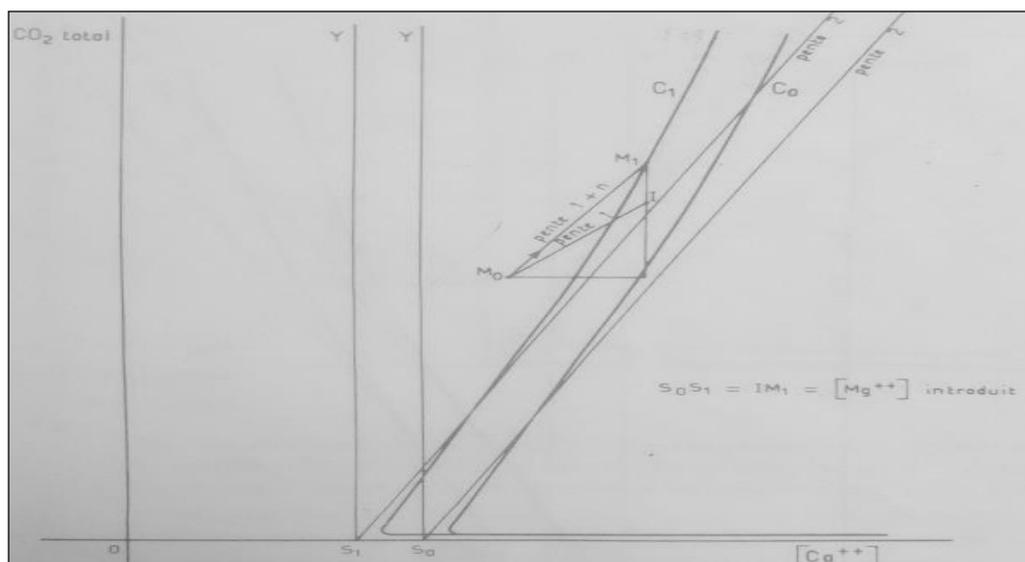


Figure IV.8 : Traitement d'une eau corrosive par dolomite. [11]

E. Visualisation du mélange d'eaux :

Un des avantages de cette représentation graphique est de pouvoir visualiser très facilement le mélange d'eaux. En effet, compte tenu des coordonnées linéaires du graphique, on peut représenter et simuler sur le graphe le mélange de deux ou plusieurs eaux. Soit deux eaux représentées par M₁ et M₂. Elles sont caractérisées par leurs concentrations en calcium, leurs CMT et leurs valeurs de λ . [6]

Eau	Calcium	CMT	Lambda	Proportion dans le mélange
M ₁ :	[Ca ²⁺] ₁	CMT ₁	λ_1	x
M ₂ :	[Ca ²⁺] ₂	CMT ₂	λ_2	y

Le point figuratif de l'eau M₃ résultant du mélange aura les coordonnées suivantes :

$$[Ca^{2+}] = x. [Ca^{2+}]_1 + y. [Ca^{2+}]_2$$

$$[CMT] = x. [CMT]_1 + y. [CMT]_2$$

La valeur de λ associée à cette eau aura pour expression :

$$\lambda_3 = x. \lambda_1 + y. \lambda_2$$

La Figure (IV-9) montre le mélange de deux eaux avec les courbes d'équilibre associées. On peut noter que le mélange de deux eaux à l'équilibre calcocarbonique, conduit à une eau agressive. [6]

CHAPITRE IV : Modèle graphique de Legrand-Poirier

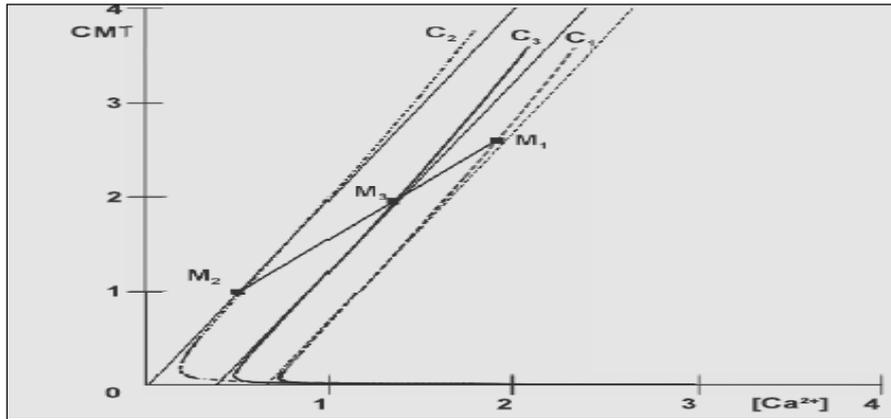


Figure IV.9 : Visualisation du mélange d'eaux. [6]

IV.5 Conclusion :

A la fin de ce chapitre on peut dire que l'importance de l'équilibre calcocarbonique est indiquée par la diversité de ces méthodes de calcul ; et on a bien étudié le modèle graphique de Legrand - Poirier à cause de ses avantages et sa précision.

Nous avons choisis ce modèle comme fondement mathématique de notre programme numérique indiqué dans le chapitre suivant afin d'étudier les techniques de reminéralisation des eaux agressives.

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier

V.1 Introduction :

Plusieurs chercheurs à travers le monde ont fait des efforts afin de trouver des méthodes de calcul qui permettent de déterminer la tendance agressive ou entartrante d'une eau dont on connaît les caractéristiques chimiques en donnant un traitement adéquat afin de rendre cette eau à l'équilibre, tout en respectant les doses des réactifs à ajouter pour chaque cas.

Le calcul de l'équilibre calcocarbonique se fait, soit par des méthodes expérimentales ou numériques, soit par des méthodes graphiques. Et dans ce chapitre on s'intéresse beaucoup plus aux modèles graphiques, plus précisément au modèle de Legrand et Poirier.

V.2 Historique des diverses méthodes de calcul :

C'est TILLMANS qui, en 1912, fut le premier à proposer une méthode graphique qui avait pour coordonnées $[H_2CO_3]$ en ordonnée et $\frac{1}{2} [HCO_3^-]$ en abscisse. Puis on peut citer par ordre chronologique : (LEGUBE.B, MERLET.N & COLL, 2009)

- KANKO en 1932 a proposé un graphique : $\text{Log} [CO_2 \text{ libre}] = f(\text{pH})$.
- HOOVER et LANGELIER en 1936 ont proposés un graphique permettant d'évaluer la force ionique à partir du résidu sec et un indice de saturation $IL = \text{pH} - \text{pH}_s$ où pH_s est le pH d'équilibre calcocarbonique.
- FRANQUIN et MARÉCAUX en 1936 ont proposés un graphique :
$$\left(\frac{1}{2} [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]\right) = f\left(\frac{1}{2} [HCO_3^-] + [H_2CO_3]\right)$$
- POURBAIX en 1945 a proposé un graphique : $\log ([Ca^{2+}]) = f(\text{pH})$.
- HALLOPEAUX et DUBIN en 1949 ont proposés un graphique : $\text{pH} = f(\log [HCO_3^-])$.
- SCHMITT en 1955 a proposé un graphique : $[Ca^{2+}] = f(\text{pH})$.
- LEGRAND et POIRIER en 1979 ont proposés un graphique $\text{CMT} = f [Ca^{2+}]$ où CMT est le Carbone Minéral Total = $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

Depuis les années 80 l'avènement de l'informatique a permis de développer des logiciels qui permettent de réaliser les calculs très rapidement. On peut citer :

- BOUSQUET en 1979 a publié un organigramme de logiciel pouvant s'adapter aux calculatrices de poche.
- LEGRAND, POIRIER et LEROY (1981) ont publié un ouvrage qui comportait des listings de programmes adaptés à des calculettes et un logiciel en basic.
- HISSEL en 1982 a publié un organigramme – de calcul matriciel.
- DERREUMAUX en 1985 a publié un logiciel adapté à la méthode LEGRAND-POIRIER et qui le commercialise.

Le grand nombre de méthodes graphiques publiées montre l'intérêt permanent pour l'équilibre calcocarbonique, mais il montre aussi que les premières méthodes graphiques étaient imparfaites.

Actuellement, on utilise principalement deux méthodes, celle de HALLOPEAUX et DUBIN ainsi que celle de LEGRAND POIRIER. Mais généralement on procède au calcul informatique des conditions d'équilibre calcocarbonique et on utilise les représentations graphiques pour visualiser les évolutions de l'eau sous l'effet des traitements appliqués. On

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier

utilise encore dans les laboratoires, l'indice de LANGELIER (IL) ou plus souvent dénommé indice de saturation (IS) qui présente l'intérêt de comparer simplement le pH de l'eau étudiée à son pH d'équilibre (pHs). (LEGUBE.B, MERLET.N & COLL, 2009)

V.3 Equations nécessaires pour le calcul de l'équilibre dans le cas général :

Quatre relations existent entre les concentrations en éléments majeurs, quelle que soit l'eau considérée. Trois d'entre elles sont tirées de la loi d'action de masse [6] :

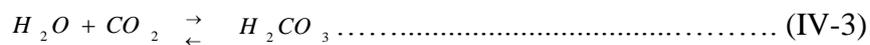
- ✓ Le carbonate de calcium se dissocie en solution suivant la réaction :



Et si l'eau est à l'équilibre vis à vis du carbonate de calcium on a :

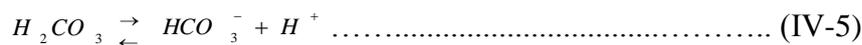
$$K'_s = [CO_3^{2-}][Ca^{2+}] \dots\dots\dots (IV-2)$$

- ✓ Le dioxyde carbonique libre réagit avec l'eau pour former l'ion carbonate et l'ion hydrogénocarbonate :



D'où la constante d'équilibre K'_1 :

$$K'_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \dots\dots\dots (IV-4)$$



D'où la constante d'équilibre K'_2 :

$$K'_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \dots\dots\dots (IV-6)$$



La figure (IV-1) montre les courbes de ces équilibres en fonction du *pH*, pour une température de 25°C et une minéralisation (salinité) très faible. D'après ce graphe on peut dire que l'étude de ces équations d'équilibre montre : (RAYMOND.D, 1997)

- Pour un *pH* élevé : on assiste à la transformation des bicarbonates en carbonates.
- Qu'une disparition de dioxyde de carbone favorise l'apparition des carbonates.

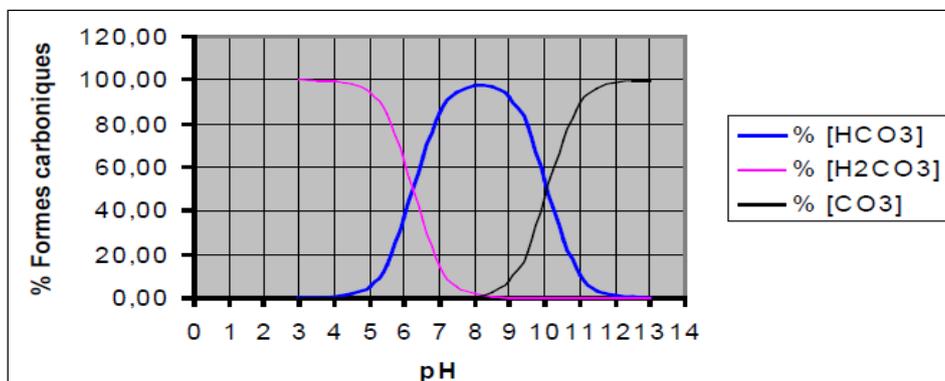
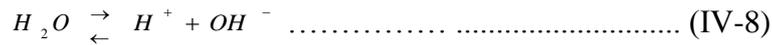


Figure IV.1. La relation qui existe entre les différentes formes carboniques et le *pH*. (RAYMOND.D, 1997)

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier

✓ L'équilibre de dissociation de l'eau :



Avec : $K'_e = [H^+][OH^-] \dots\dots\dots (IV-9)$

✓ La relation d'électroneutralité :

$$[H^+] + 2.[Ca^{2+}] + P = [OH^-] + 2.[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + N \dots\dots\dots(IV-10)$$

Dans laquelle :

- $P = 2.[Mg^{2+}] + [Na^+] + [K^+] \dots\dots\dots(IV-11)$

- $N = [Cl^-] + [NO_3^-] + 2.[SO_4^{2-}] \dots\dots\dots(IV-12)$

D'où les équations sont écrites en utilisant les concentrations molaires : $[X]_{mol.l^{-1}}$ (LEGRAND.L, et al, 1981)

V.4 Modèle graphique de Legrand et Poirier :

Dans notre étude on s'intéresse à étudier le modèle de Legrand et Poirier parce que c'est la seule méthode rigoureuse ne négligeant aucun des facteurs influant sur les équilibres. Ce système de coordonnées est le seul à présenter les avantages suivants :

- Il fait apparaître, sur des échelles arithmétiques, les concentrations de tous les éléments non négligeables, fondamentaux et caractéristiques ;
- Il visualise très simplement l'évolution de la composition d'une eau, et nous permet de prévoir : l'ajustement du Ph, l'influence de produits chimiques (chaux, soude, carbonate de sodium), l'influence de la température et des échanges gazeux... [6]

V.4.1 Principe du modèle :

Ce modèle s'intéresse aux relations théoriques de la thermodynamique. Il s'appuie sur une représentation graphique qui associe l'anhydride carbonique total, la concentration en ions calcium et tient compte de la présence des autres ions habituellement présents tels que SO_4^{2-} , Cl^- , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , etc., de ce fait, il s'applique à tous les types d'eau. [7]

Legrand et Poirier (1976) ont adopté un système d'axes avec :

- en ordonnées : $[CO_2(\text{total})] = [CO_2(\text{libre})] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \dots\dots (IV-13)$

- en abscisses : $[Ca^{2+}]$

Il prend en compte les équations citées au-dessus auxquelles il a ajouté les relations suivantes :

$$pK'_e = pK_e - \varepsilon \dots\dots\dots (IV-14)$$

$$pK'_1 = pK_1 - \varepsilon \dots\dots\dots (IV-15)$$

$$pK'_2 = pK_2 - 2.\varepsilon \dots\dots\dots (IV-16)$$

$$pK'_s = pK_s - 4.\varepsilon \dots\dots\dots (IV-17)$$

la force ionique de l'eau :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \dots\dots\dots (IV-18)$$

- C_i : La concentration de l'ion considéré en (mol / L) .
- Z_i : La valence de l'ion considéré. (LEGUBE.B, MERLET.N & COLL, 2009)

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier

Le terme correctif ε est fonction de la force ionique :

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 1,4 \cdot \sqrt{\mu}} \dots \dots \dots (IV-19)$$

Legrand et Poirier ont définis un paramètre qui représente les éléments caractéristiques:

$$\lambda = \frac{N - P}{2} \dots \dots \dots (IV-20)$$

Or $[Ca^{2+}]$ est lié à λ par relation suivante :

$$[HCO_3^-] = 2 ([Ca^{2+}] - \lambda) + [H_2CO_3] - 2 [CO_3^{2-}] - [OH^-] + [H^+] \dots \dots \dots (IV-21)$$

Et, en ajoutant à chaque membre de l'équation (IV-21), $[CO_3^{2-}] + [H_2CO_3]$ on aura l'équation (IV-22)

$$CO_2 \text{ total} = 2 ([Ca^{2+}] - \lambda) + [H_2CO_3] - [CO_3^{2-}] - [OH^-] + [H^+] \dots \dots \dots (IV-22) \text{ (LEGUBE.B, et al, 2009)}$$

V.4.2 Représentation graphique d'une eau présentée par son point figuratif :

On considère l'ensemble E des eaux de même température, ayant la même concentration pour chaque élément caractéristique, soit en d'autres termes l'ensemble des eaux à température t °C donnée, dont les concentrations des éléments caractéristiques, connues, sont les suivants : $[Mg^{2+}] = a$, $[Na^+] = b$, $[K^+] = c$, $[SO_4^{2-}] = d$, $[Cl^-] = e$, $[NO_3^-] = f$. Ces eaux ne diffèrent entre elles que par les concentrations des six éléments fondamentaux : H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , Ca^{2+} (LEGRAND.L, et al, 1981)

Allure de la courbe d'équilibre calcocarbonique :

Quel que soit le signe de λ , la courbe d'équilibre C comprend une branche ascendante qui se raccorde en P sur la demi-droite SZ de pente 1. L'abscisse du point P est très légèrement supérieure à celle du point S si λ est positif. L'abscisse de P est très faible si λ est négatif. La branche ascendante se développe dans les régions II et III. La branche descendante se développe dans la région III, principalement au voisinage de l'axe des abscisses. On définit ainsi un ensemble d'eaux à une seule dimension. Leurs points figuratifs appartiennent à une courbe, dite courbe d'équilibre calcocarbonique. (LEGRAND.L, et al, 1981)

On peut montrer que la droite passant par S et de pente 2 a des propriétés singulières. Avec la verticale passant par S elle délimite trois régions (HADFIJ, 2015) :

✓ **Région I :**

Elle est située à gauche de demi droite SY parallèle à l'axe des ordonnées. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :

$$[CO_2]_{\text{total}} = [H_2CO_3] \text{ et } [H^+] \gg [OH^-]$$

Ces eaux ont un TA et un TAC nuls.

✓ **Région II :**

Elle est située entre la demi-droite SX de pente 2 et la demi-droite SY. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier

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

Ces eaux ont un TA nul et un TAC non nul.

✓ Région III :

Elle est située à droite de la demi-droite SX de pente 2. Les eaux dont le point figuratif appartient à cette région sont caractérisées par :

$$[\text{CO}_2]_{\text{total}} = [\text{CO}_3^{2-}] \text{ et } [\text{OH}^-] \gg [\text{H}^+]$$

Ces eaux ont un TA et un TAC non nuls. [20]

La figure (IV-2) montre la forme de la courbe d'équilibre d'une eau selon Legrand et Poirier pour $\lambda > 0$ et pour $\lambda < 0$. (HADFLI, 2015)

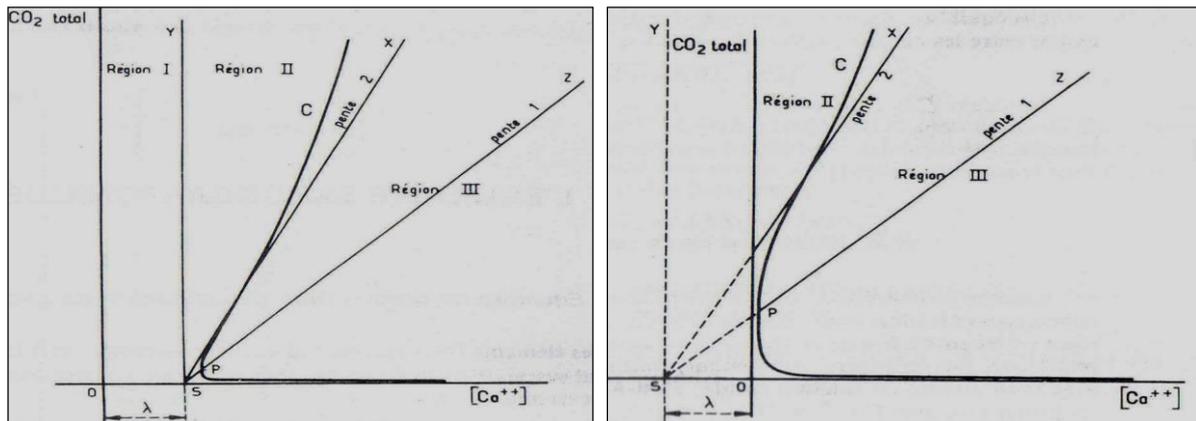


Figure IV.2 : Les formes de la courbe d'équilibre d'une eau selon Legrand et Poirier. (LEGRAND.L, et al, 1981)

V.4.4 Interprétation du diagramme de Legrand et Poirier :

On peut interpréter le diagramme de Legrand et Poirier comme suit :

- Si le point représentatif de l'eau étudiée sur le graphique est au-dessus de la courbe (C), l'eau est agressive ;
- S'il est sur la courbe, l'eau est en équilibre ;
- S'il est sous la courbe, l'eau est incrustante. (DEGREMONT, 1995)

La figure (IV-3) montre le point figuratif d'une eau agressive avec les différentes zones de la courbe d'équilibre calcocarbonique.

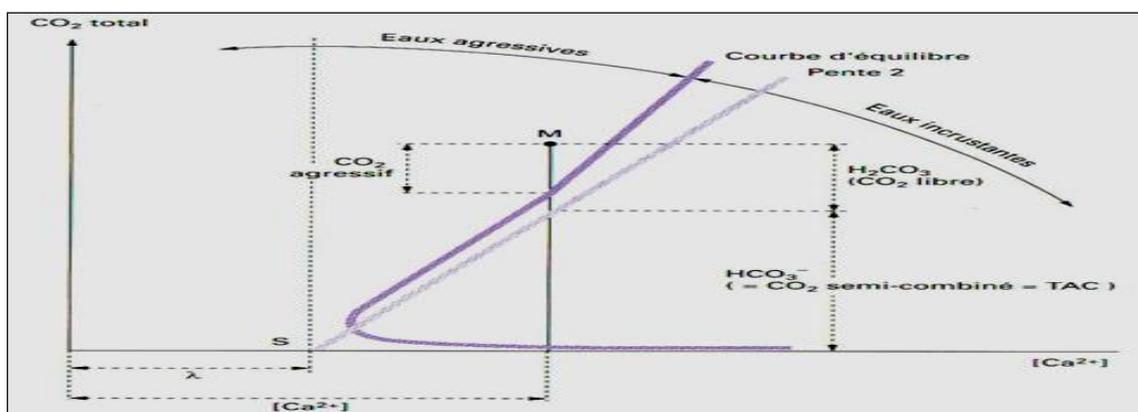


Figure IV.3 : Position du Point figuratif (M) par rapport à la courbe d'équilibre. (DEGREMONT, 1995)

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier

V.4.5 Eaux en contact avec l'atmosphère :

L'anhydride carbonique dissous dans l'eau s'équilibre à température donnée avec celui de l'atmosphère $[H_2CO_3] = a$. Les courbes (C et a) se coupent qu'en un seul point qui est représentatif d'une eau en équilibre à la fois avec l'atmosphère et le carbonate de calcium. Ce point est toujours au voisinage d'une 1/2 droite de pente 2 passant par S.

Sur le graphique (IV-4) sont représentées la courbe d'équilibre calcocarbonique et celle de l'équilibre de l'anhydride carbonique dans l'eau en contact avec l'atmosphère $H_2CO_3 = a$. (RODIER.J, COLL, 2005)

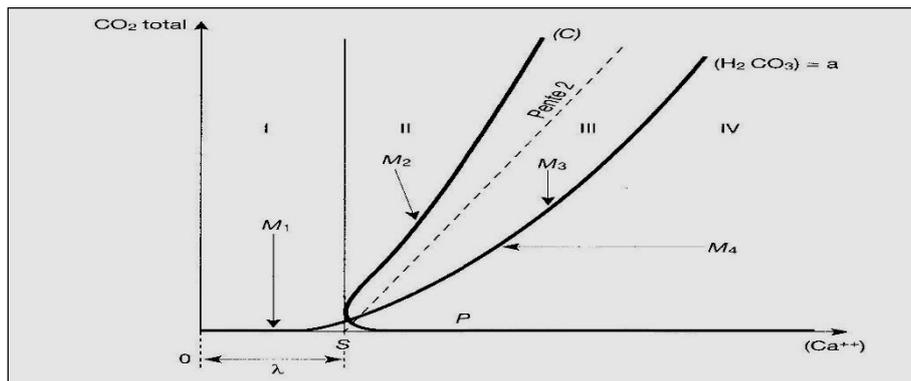


Figure IV.4 : Forme de la courbe d'équilibre en contact avec l'atmosphère. (RODIER.J, 2005)

V.4.6 Formation d'un précipité protecteur de carbonate de calcium :

Pour que se forme un précipité protecteur de carbonate de calcium sur les parois internes des canalisations, il est souhaitable que l'eau ne soit pas trop incrustante, c'est-à-dire que son point figuratif soit aussi proche que possible de la courbe C.

Afin d'éviter qu'après passage dans un réservoir une eau légèrement calcifiante ne devienne agressive, il est nécessaire que les coordonnées de son point figuratif soit supérieures à celle du point T commun à la courbe C d'équilibre calcocarbonique et à la courbe Γ . (LEGRAND.L, et al, 1981)

V.4.7 Représentation graphique de l'évolution de l'eau sous l'effet d'un traitement de Mise à l'équilibre :

Les divers traitements utilisables à la mise en équilibre sont classés selon le caractère de l'eau, et nous on s'intéresse seulement aux quelques traitements utilisés dans la reminéralisation des eaux osmosées (agressive).

V.4.7.1 Traitement d'une eau agressive :

C. L'injection de chaux ($Ca(OH)_2$) :

L'addition de chaux à une eau (figure IV-5) :

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier

- Déplace vers la droite le point figuratif de l'eau, initialement en M_0 , sur la parallèle à l'axe des abscisses ;
- Ne modifie pas : la courbe d'équilibre et la position du point s_0 .

Après traitement l'eau est figurée en M_1 sur la courbe C_0 . La dose de réactif à introduire est déterminée à partir de la longueur du segment $M_0 M_1$. [11]

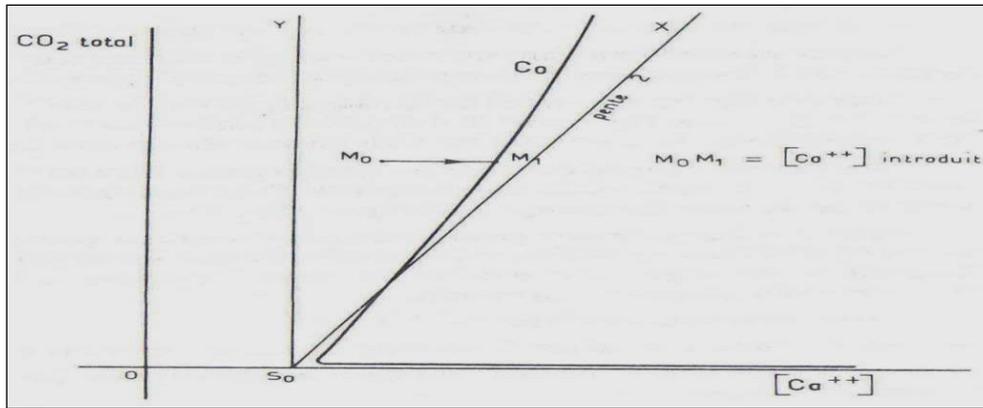


Figure IV.5 : Traitement d'une eau corrosive par l'ajout de la chaux (LEGRAND.L, et al, 1981)

D. L'injection de soude ($NaOH$) :

L'addition de soude à une eau (figure IV-6) :

- Ne modifie pas la position du point figuratif M_0 de l'eau ;
- Modifie la courbe d'équilibre, représentée avant le traitement en C_0 ;
- Déplace vers la gauche le point S, situé initialement en s_0 .

Après traitement, la courbe d'équilibre est devenue la courbe C_1 qui passe par le point M_0 . La dose de réactif à introduire est déterminée à partir de longueur du segment $s_0 s_1$. (LEGRAND.L, et al, 1981)

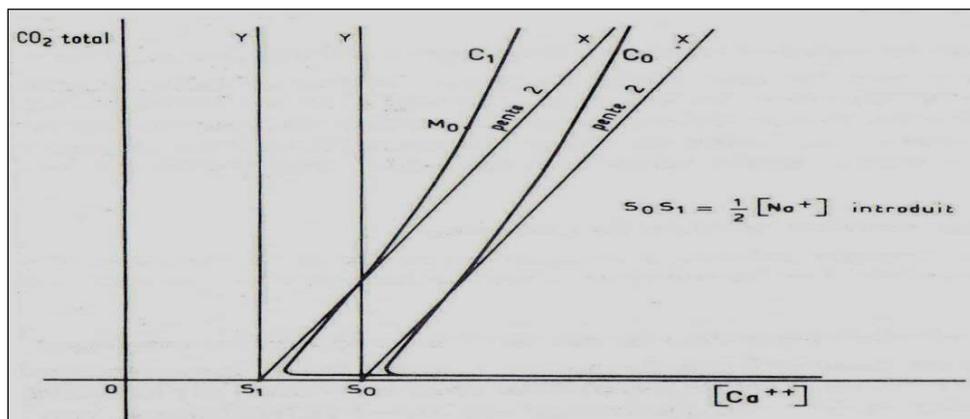


Figure IV.6 : Traitement d'une eau corrosive par l'ajout de la soude. (LEGRAND.L, et al, 1981)

F. La carbonatation :

Il est alors nécessaire d'introduire le dioxyde de carbone avec la chaux (le plus utilisé (figure IV-7) :

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier

- Déplace le point figuratif de l'eau, initialement en M_0 , passant par le point M_1 ;
- Ne modifie pas : la courbe d'équilibre et la position du point S.

Après traitement l'eau est figurée en M_2 sur la courbe C. La dose de réactif à introduire est déterminée à partir de la longueur du segment $[M_0M_1]$ et $[M_1M_2]$. (LEGRAND.L, et al, 1981)

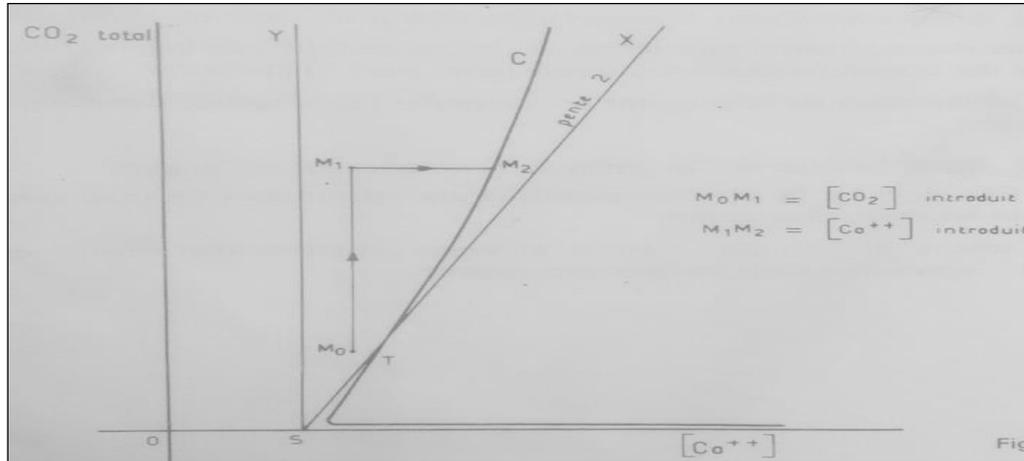


Figure IV.7 : Traitement d'une eau corrosive par carbonatation. (LEGRAND.L, et al, 1981)

G. Passage par lit filtrant de dolomite ($\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$)

L'addition de ce réactif à une eau représentée en M_0 (figure IV-8) :

- Déplace le point figuratif de l'eau sur une courbe que l'on assimile ici à la demi droite de pente $1+n$, issue de M_0 . ($n = 0.5$)
- Modifie la courbe d'équilibre, représentée initialement en C_0 .
- Déplace vers la gauche le point S, d'une longueur égale à différence entre la projection sur l'axe des ordonnées du déplacement du point figuratif de l'eau et la projection sur l'axe des abscisses de ce déplacement.

Après traitement l'eau est figurée en M_1 sur la nouvelle courbe d'équilibre C_1 . La dose de réactif à introduire est déterminée à partir de la longueur du segment $[S_0S_1]$. (LEGRAND.L, et al, 1981)

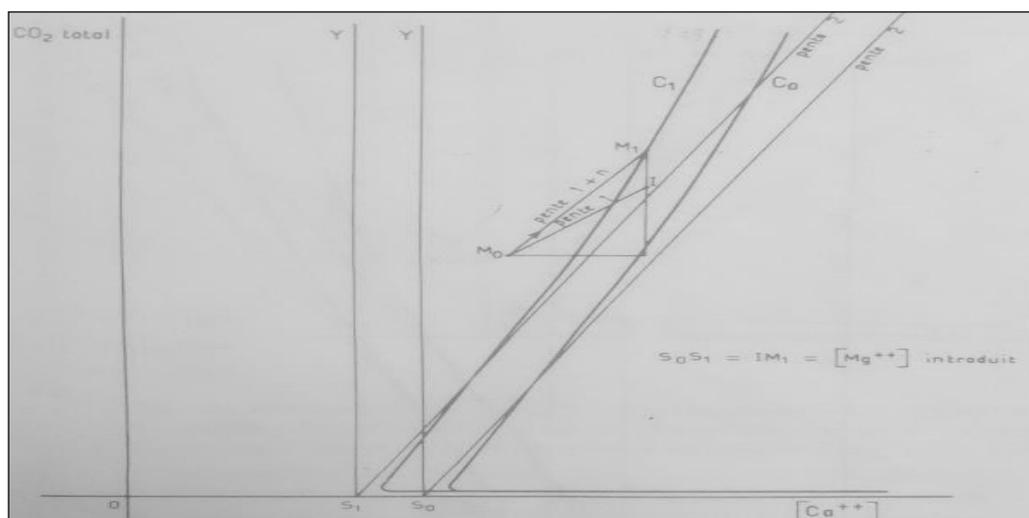


Figure IV.8 : Traitement d'une eau corrosive par dolomite. (LEGRAND.L, et al, 1981)

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier

H. Visualisation du mélange d'eaux :

Un des avantages de cette représentation graphique est de pouvoir visualiser très facilement le mélange d'eaux. En effet, compte tenu des coordonnées linéaires du graphique, on peut représenter et simuler sur le graphe le mélange de deux ou plusieurs eaux. Soit deux eaux représentées par M_1 et M_2 . Elles sont caractérisées par leurs concentrations en calcium, leurs CMT et leurs valeurs de λ . [6]

Eau	Calcium	CMT	Lambda	Proportion dans le mélange
M_1 :	$[Ca^{2+}]_1$	CMT_1	λ_1	x
M_2 :	$[Ca^{2+}]_2$	CMT_2	λ_2	y

Le point figuratif de l'eau M_3 résultant du mélange aura les coordonnées suivantes :

$$[Ca^{2+}] = x. [Ca^{2+}]_1 + y. [Ca^{2+}]_2$$

$$[CMT] = x. [CMT]_1 + y. [CMT]_2$$

La valeur de λ associée à cette eau aura pour expression :

$$\lambda_3 = x. \lambda_1 + y. \lambda_2$$

La Figure (IV-9) montre le mélange de deux eaux avec les courbes d'équilibres associées. On peut noter que le mélange de deux eaux à l'équilibre calcocarbonique, conduit à une eau agressive. (LEGUBE.B, MERLET.N & COLL, 2009)

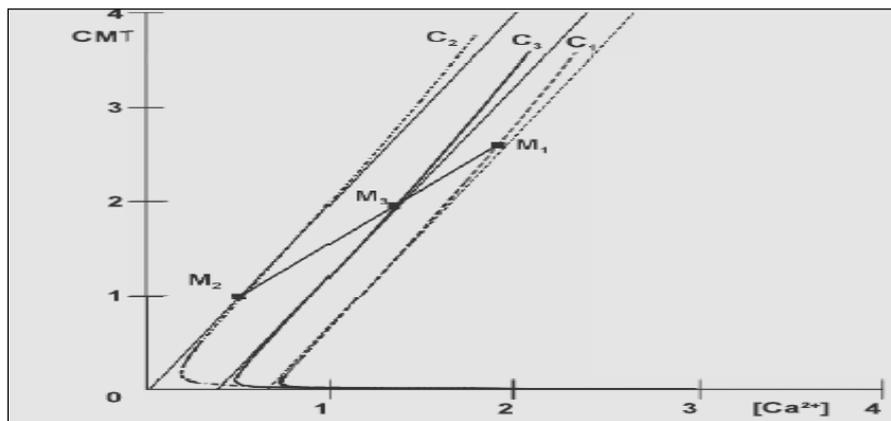


Figure IV.9 : Visualisation du mélange d'eaux. (LEGUBE.B, MERLET.N & COLL, 2009)

V.5 Conclusion :

A la fin de ce chapitre on peut dire que l'importance de l'équilibre calcocarbonique est indiquée par la diversité de ces méthodes de calcul ; et on a bien étudié le modèle graphique de Legrand - Poirier à cause de ses avantages et sa précision.

Nous avons choisis ce modèle comme fondement mathématique de notre programme numérique indiqué dans le chapitre suivant afin d'étudier les techniques de reminéralisation des eaux agressives.

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

V.1 Introduction :

Après avoir terminé avec la partie théorique, on cherche maintenant à étudier numériquement le phénomène de l'équilibre calcocarbonique et la mise à l'équilibre des eaux issues des stations de dessalements (reminéralisation) sous forme d'un programme numérique en utilisant le langage de programmation MATLAB.

Afin d'élaborer ce programme de calcul on profite du modèle graphique de Legrand et Poirier c'est-à-dire des relations fondamentales qui le composent.

L'exécution est faite suite à l'introduction des données, ci-après :

- La température T (°C)
- Le titre alcalimétrique complet TAC (°F)
- Le potentiel hydrogène pH
- Le CO₂ libre (mmol/L)
- Les concentrations des cations (mmol/L) : [Ca²⁺], [Mg²⁺], [Na⁺] [K⁺],...etc..
- Les concentrations des anions (mmol/L) : [HCO₃⁻], [SO₄²⁻], [Cl⁻], [NO₃⁻] ,...etc..

V.2 Fondements mathématiques nécessaires à la résolution des calculs :

V.2.1 Application de la loi de masse :

La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre de dissociation du CO₂ libre (H₂CO₃) s'écrit :

$$\frac{(HCO_3^-)(H^+)}{(H_2CO_3)} = K_1 \dots\dots\dots (V.1)$$

Dans cette formule :

(HCO₃⁻), (H⁺) et (H₂CO₃) représentent respectivement les activités des ions HCO₃⁻ et H⁺ ainsi que de la molécule H₂CO₃, K₁ est fonction uniquement de la température de l'eau.

De même, la loi d'action de masse appliquée aux équilibres de dissociation des ions HCO₃⁻, de l'eau et de CaCO₃ se traduit par les relations suivantes :

$$\frac{(CO_3^{2-})(H^+)}{(HCO_3^-)} = K_2 \dots\dots\dots (V.2)$$

$$(H^+).(OH^-) = K_e \dots\dots\dots (V.3)$$

$$(Ca^{2+}).(CO_3^{2-}) = K_s \dots\dots\dots (V.4)$$

Les valeurs des constantes K₁, K₂, K_e et K_s sont habituellement exprimées par leur cologarithmes, notés pK₁, pK₂, pK_e et pK_s, dont les valeurs numériques peuvent être déterminées, pour des températures comprises entre 0 et 80°C, par les formules suivantes :

$$pK_1 = -646 \cdot 10^{-9} t^3 + 163,5 \cdot 10^{-6} t^2 - 12,3 \cdot 10^{-3} t + 6,583 \dots\dots\dots (V.5)$$

$$pK_2 = -328 \cdot 10^{-9} t^3 + 135,3 \cdot 10^{-6} t^2 - 15,04 \cdot 10^{-3} t + 10,627 \dots\dots\dots (V.6)$$

$$pK_e = -1,49 \cdot 10^{-6} t^3 + 270 \cdot 10^{-6} t^2 - 43,44 \cdot 10^{-3} t + 14,940 \dots\dots\dots (V.7)$$

$$pK_s = 444 \cdot 10^{-9} t^3 + 61 \cdot 10^{-6} t^2 - 14 \cdot 10^{-3} t + 8,022 \dots\dots\dots (V.8)$$

Dans ces formules, la température t est exprimée en degrés C. (LEGRAND.L, et al, 1981)

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

V.2.1.3 Coefficient d'activité :

Soit un ion, chargé positivement ou négativement, de valence z, son activité (A) est reliée à sa concentration [A] par la formule suivante :

$$(A) = \gamma [A] \dots\dots\dots (V.9)$$

- γ est le coefficient d'activité de l'ion considéré.

On adoptera pour γ l'expression de Debye et Huckel, soit :

$$\gamma = \gamma \times 10^{-Az^2\varepsilon} \dots\dots\dots (V.10)$$

$$\log_{10} \gamma = -Az^2\varepsilon \dots\dots\dots (V.11)$$

Dans cette expression :

- A est très voisin de 0,5 tant que la température n'excède pas 60°C.
- Z est la valence de l'ion considéré.
- ε peut être déterminé en fonction de la force ionique μ de l'eau, tant que celle-ci est inférieure à environ 0,1 mole au litre, par la formule suivante :

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 1,4 \cdot \sqrt{\mu}} \dots\dots\dots (V.12)$$

La force ionique de l'eau s'exprime elle-même ainsi :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_0^n C_p Z_p^2 \dots\dots\dots (V.13)$$

- C_p : étant la concentration de l'ion p présent dans l'eau, exprimée en moles au litre ;
- Z_p : étant sa valence. (LEGRAND.L, et al, 1981)

V.2.1.3 Expression de la loi d'action de masse en fonction des concentrations :

La loi d'action de masse s'écrit ainsi :

$$K'_1 = \frac{[HCO_3^-].[H^+]}{[H_2CO_3]} \dots\dots\dots (V.14)$$

Avec : $pK'_1 = pK_1 - \varepsilon \dots\dots\dots (V.15)$

Ainsi: $K'_2 = \frac{[CO_3^{2-}].[H^+]}{[HCO_3^-]} \dots\dots\dots (V.16)$

$$pK'_2 = pK_2 - 2\varepsilon \dots\dots\dots (V.17)$$

$$[H^+].[OH^-] = K'_e \dots\dots\dots (V.18)$$

$$pK'_e = pK_e - \varepsilon \dots\dots\dots (V.19)$$

$$[Ca^{2+}].[CO_3^{2-}] = K'_s \dots\dots\dots (V.20)$$

$$pK'_s = pK_s - 4\varepsilon \dots\dots\dots (V.21)$$

(LEGRAND.L, et al, 1981)

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

V.2.2 Détermination de l'ensemble des concentrations des éléments

fondamentaux :

Ladétermination de l'ensemble des concentrations des éléments fondamentaux d'une eau dont on connaît les coordonnées du point figuratif de l'eau (CO_2 total, Ca^{2+}), les concentrations des éléments caractéristiques ainsi que la température se fait comme suit :

V.2.2.1 Equations du problème :

Les cinq sont les suivantes :

$$[H^+], [OH^-], [H_2CO_3], [HCO_3^-] \text{ et } [CO_3^{2-}]$$

Pour déterminer ces inconnues, on dispose des cinq équations suivantes :

$$K'_1 \cdot [H_2CO_3] = [HCO_3^-] \cdot [H^+] \dots\dots\dots (V.22)$$

$$K'_2 \cdot [HCO_3^-] = [CO_3^{2-}] \cdot [H^+] \dots\dots\dots (V.23)$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K'_e \dots\dots\dots (V.24)$$

$$CO_2 \text{ total} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \dots\dots\dots (V.25)$$

$$2 \cdot ([Ca^{2+}] - \lambda) = [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+] \dots\dots\dots (V.26)$$

(LEGRAND.L, et al, 1981)

V.2.3 Résolution du problème :

En éliminant $[H_2CO_3]$ et $[HCO_3^-]$ entre les équations (V-22), (V-23) et (V-25), on obtient une relation de la forme suivante : $[CO_3^{2-}] = f(CO_2 \text{ total}, [H^+], K'_1, K'_2)$

Soit plus précisément :

$$[CO_3^{2-}] = \frac{CO_2 \text{ total}}{1 + \frac{[H^+]}{K'_2} + \frac{[H^+]^2}{K'_1 \cdot K'_2}} \dots\dots\dots (V.27)$$

En éliminant maintenant $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ et $[OH^-]$ entre les relations (V.23), (V.27), (V.24) et (V.26), on obtient une relation de la forme suivante :

$$CO_2 \text{ total} = f([H^+], [Ca^{2+}], \lambda, K'_1, K'_2, K'_e)$$

Soit plus précisément :

$$CO_2 \text{ total} = \frac{[H^+] - \frac{K'_e}{[H^+]} + 2 \cdot ([Ca^{2+}] - \lambda)}{2 + \frac{[H^+]}{K'_2}} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K'_2} + \frac{[H^+]^2}{K'_1 \cdot K'_2}\right) \dots\dots\dots (V.28)$$

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

$[H^+]$ étant déterminé par la relation (V.28) et $[CO_3^{2-}]$ par la relation (V.27), $[HCO_3^-]$, $[H_2CO_3]$ et $[OH^-]$ peuvent être calculé respectivement à partir des équation (V.23), (V.22), et (V.24). (LEGRAND.L, et al, 1981)

V.2.3.1 Construction par point de la courbe C d'équilibre calcocarbonique :

On se propose de déterminer les ordonnées des points de la courbe C en fonction de leurs abscisses $[Ca^{2+}]$. On déterminera aussi, pour les eaux figurées en ces points, les concentrations de l'ensemble des éléments fondamentaux. Compte tenu de la forme de la courbe C, trois cas sont à considérer :

- $[Ca^{2+}]$ est inférieur à l'abscisse du point P : aucune eau à l'équilibre n'existe alors ;
- $[Ca^{2+}]$ est égal à l'abscisse du point P : une seule eau à l'équilibre existe, figurée en P ;
- $[Ca^{2+}]$ est supérieur à l'abscisse du point P : il existe alors deux eaux à l'équilibre en M_1 et M_2 (voir figure V-1). (LEGRAND.L, et al, 1981)

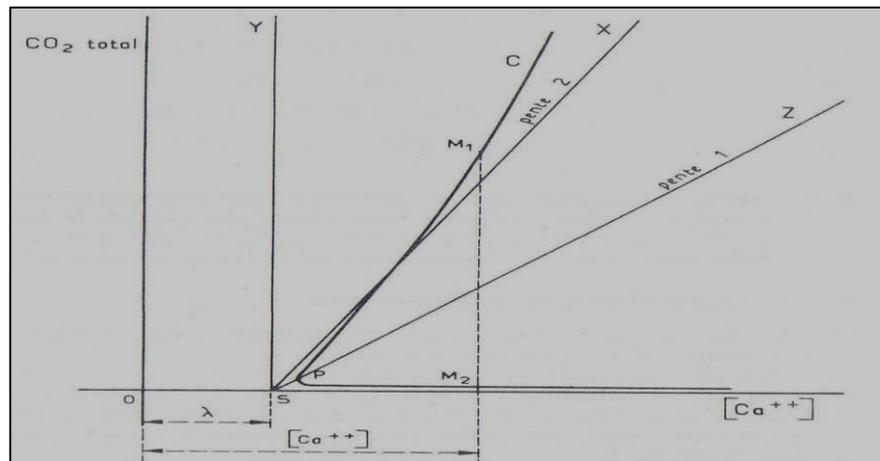


Figure V.1 : Présentation des deux points M_1 et M_2 dont l'abscisse est la même. (LEGRAND.L, et al, 1981)

V.2.3.2 Equations du problème :

$[Ca^{2+}]$, étant par hypothèse donné, les six inconnues sont les suivantes :

$$[H^+], [OH^-], CO_2 \text{ total}, [H_2CO_3], [HCO_3^-] \text{ et } [CO_3^{2-}]$$

Pour déterminer ces inconnues, on fait aux équations (V-22), (V-23), (V-24), (V-25), (V-26) et (V-20).

✓ Résolution du problème :

En éliminant $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ et $[OH^-]$ entre les équations (V-23), (V-24), (V-20), et (V-26) on obtient l'équation (V-29), du deuxième degré en $[H^+]$:

$$\left(\frac{K'_s}{K'_2 [Ca^{2+}]} - 1 \right) [H^+]^2 - 2([Ca^{2+}] - \lambda - \frac{K'_s}{[Ca^{2+}]}) [H^+] + K'_c = 0 \quad \dots\dots (V.29)$$

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

Dans le coefficient du terme en $[H^+]^2$, 1 est toujours négligeable devant l'expression :

$$\frac{K'_s}{K'_2} \frac{1}{[Ca^{2+}]}$$

La résolution de l'équation (V-29) met en évidence deux solutions imaginaires ou deux solutions réelles, éventuellement confondues.

Les solutions réelles s'expriment par la formule suivante :

$$[H^+] = \frac{[Ca^{2+}] - \lambda - \frac{K'_s}{[Ca^{2+}]} \pm \sqrt{\left([Ca^{2+}] - \lambda - \frac{K'_s}{[Ca^{2+}]}\right)^2 - \frac{K'_e}{K'_2} \frac{K'_s}{[Ca^{2+}]}}}{\frac{K'_s}{K'_2} \frac{1}{[Ca^{2+}]}} \dots (V.30)$$

Les valeurs de CO_2 total s'obtiennent en éliminant $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$ et $[CO_3^{2-}]$ entre les relations (V-22), (V-23), (V-20), et (V-24). On obtient :

$$CO_2 \text{ total} = \frac{K'_s}{[Ca^{2+}]} \left(1 + \frac{[H^+]}{K'_2} + \frac{[H^+]^2}{K'_1 \cdot K'_2}\right) \dots (V.31)$$

Sur la figure (V-1) l'eau figurée en M_1 , sur la branche ascendante de la courbe C, correspond aux plus grandes valeurs de H^+ et du CO_2 total ; l'eau figurée en M_2 , sur la branche descendante de la courbe C, correspond aux plus petites valeurs de H^+ et du CO_2 total.

Enfin $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ et $[OH^-]$ se déduisent respectivement des relations (V-22), (V-23), (V-20) et (V-24).

V.2.3.3 Détermination du sommet P de la courbe C :

On ne peut déterminer exactement par le calcul le sommet P de la courbe d'équilibre. Mais on suppose deux points de la courbe d'équilibre, de même abscisse, soient P_1 et P_2 , aussi voisin du point P que l'on désire. Nous avons fixé un écart maximum de 10^{-4} millimole au litre entre l'abscisse de P et celle de P_1 et P_2 .

Les caractéristiques de l'eau figurée en P sont assimilables aux moyennes des caractéristiques des eaux figurées en P_1 et P_2 .

V.2.3.4 Détermination des deux branches de la courbe C :

Le programme numérique détermine, sur la courbe, des couples de points de même abscisse. Ces couples sont au nombre 14. Leurs abscisses sont les suivantes :

1^{er} couple : abscisse de P_1 et $P_2 + 0.1$ millimole au litre ;

2^{er} couple : abscisse de P_1 et $P_2 + 0.4$ millimole au litre ;

3^{er} couple : abscisse de P_1 et $P_2 + 0.7$ millimole au litre ;

Etc.

14^e couple : abscisse de P_1 et $P_2 + 4$ millimole au litre ;

Si l'abscisse du 14^e couple est inférieure à deux fois la concentration en ions calcium de l'eau étudiée, le programme numérique détermine des couples supplémentaires selon les mêmes

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

intervalles que ceux définis ci-dessus jusqu'au couple dont l'abscisse est immédiatement supérieure à deux fois la concentration en ions calcium de l'eau étudiée.

V.2.4 Construction par point de la courbe Γ d'équilibre avec le CO_2 atmosphérique :

On considère un ensemble E d'eau ayant la même température et la même concentration en chacun des éléments caractéristiques. Parmi ces eaux, certaines ont une concentration en CO_2 libre égale à la concentration d'équilibre avec l'atmosphère. Leurs points figuratifs appartiennent à une courbe Γ . On se propose de déterminer les ordonnées des points de la courbe Γ en fonction de leurs abscisses $[Ca^{2+}]$. On déterminera aussi, pour les eaux figurées en ces points, les concentrations de l'ensemble des éléments fondamentaux. Compte tenu de la forme de la courbe Γ , à chaque valeur de $[Ca^{2+}]$ correspond une seule eau à l'équilibre avec le dioxyde de carbone.

V.2.4.1 Equations du problème :

La concentration $[Ca^{2+}]$ étant par hypothèse donné, les six inconnues sont les suivantes :

$$[H^+], [OH^-], CO_2 \text{ total}, [H_2CO_3], [HCO_3^-] \text{ et } [CO_3^{2-}]$$

Pour déterminer ces inconnues, on fait aux équations (V-22), (V-23), (V-24), (V-25), (V-26), auxquelles on ajoute l'équation suivante :

$$P_{CO_2} = H_3 \cdot [H_2CO_3] \dots\dots\dots (V.32)$$

Dans la relation 6 :

- P_{CO_2} , représente la pression partielle du dioxyde de carbone dans l'atmosphère, étant rappelé que la valeur communément admise est :

$$P_{CO_2} = 0,0003 \text{ bar}$$

- H_3 , coefficient de Henry, est en fonction de la température ; pour des pressions partielles inférieures à 10 bars, on adoptera l'expression suivante :

$$H_3 = -18 \cdot 10^{-6} \cdot t^3 + 5976 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 + 511,2 \cdot 10^{-3} \cdot t + 13,04 \dots\dots\dots (V.33)$$

Dans cette formule t est exprimé en degrés C.

V.2.4.3 Résolution du problème :

La concentration $[H_2CO_3]$, est déterminée par la relation (V-32). En éliminant $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ et $[OH^-]$ entre les équations (V-22), (V-23), (V-24) et (V-26) on obtient la relation suivante :

$$[H^+]^3 + 2 \cdot ([Ca^{2+}] - \lambda) \cdot [H^+]^2 - (K'_1 \cdot [H_2CO_3] + K'_e) \cdot [H^+] - 2K'_1 K'_2 \cdot [H_2CO_3] = 0 \dots (V.34)$$

Cette équation en $[H^+]$ a une seule racine réelle.

En éliminant ensuite $[HCO_3^-]$ et $[CO_3^{2-}]$ entre les équations (V-22), (V-23), (V-25) on obtient :

$$CO_2 \text{ total} = [H_2CO_3] \left(\frac{K'_1 K'_2}{[H^+]^2} + \frac{K'_1}{[H^+]} + 1 \right) \dots\dots\dots (V.35)$$

Enfin $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ et $[OH^-]$ se déduisent respectivement des relations (V-22), (V-23) et (V-25).

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

V.2.5 Les points de la courbe Γ déterminés par le programme numérique :

Au préalable, le programme numérique détermine la concentration en CO_2 libre des eaux en équilibre avec le dioxyde de carbone gazeux. A cet effet il suffit d'introduire dans le programme la valeur de la pression partielle du dioxyde de carbone gazeux présent dans l'atmosphère.

Les points déterminés par notre programme numérique sont les suivants :

- Point de la courbe Γ dont les abscisses sont inférieures à l'abscisse des points P_1 et P_2 de la courbe C.

abscisse du 1^{er} point : 0

abscisse du 2^e point : 0,3 millimole au litre

abscisse du 3^e point : 0,6 millimole au litre

etc.

- Point de la courbe Γ dont l'abscisse est égale à l'abscisse des points P_1 et P_2 de la courbe C ;

- Point de la courbe Γ dont les abscisses sont supérieures à l'abscisse des points P_1 et P_2 de la courbe C ;

Les abscisses de ces points sont les même que celles des couples définis précédemment relatifs à la courbe C ;

- Point T commun aux deux courbes C et Γ .

V.2.6 Les traitements d'une eau agressive :

V.2.6.1 Par l'ajout de la chaux ($Ca(OH)_2$) :

En se rapportant à la figure (IV-5), l'ordonnée (CO_2 total) de notre point figuratif (M_0) reste constante, on aura un changement dans l'abscisse (Ca^{2+}) de ce point. On remarque un déplacement horizontal du point (M_0) jusqu'à l'obtention du point d'équilibre (M_1).

La résolution du problème se fait par la méthode itérative c'est-à-dire on donne des valeurs à H^+ suivant la formule (V-36) :

$$[Ca^{2+}] = \frac{K'_s}{CO_2 \text{ total}} \left(1 + \frac{[H^+]}{K'_2} + \frac{[H^+]^2}{K'_1 \cdot K'_2} \right) \dots \dots \dots (V.36)$$

Une fois la valeur de (Ca^{2+}) trouvée on l'injecte dans l'équation (V-30) pour avoir le H_i , ainsi de suite on arrête lorsque $Ca_i - Ca_{i-1} \leq \varepsilon$.

Avec : ε : Valeur très petite qu'on fixe, ($\varepsilon = 10^{-3}$).

La dernière valeur trouvée de H_i on la remplace dans l'équation (V-36), donc on aura la concentration de Ca^{2+} du point (M_1) .

- La dose de réactif à ajouter D_{CH} en (mg/L) :

$$D_{CH} = (CaM_1 - CaM_0) \cdot 74 \dots \dots \dots (V.37)$$

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

V.2.6.2 Par l'ajout de la soude ($NaOH$) :

En se rapportant à la figure (IV-6), une nouvelle courbe d'équilibre sera établit, l'ajout de soude ($NaOH$) augmente la concentration en ion Na^+ , par contre la concentration en ion Ca^{2+} diminue.

- La dose de réactif à ajouter D_{Soude} en (mg/L) :

La dose de la soude est donnée par l'équation (V-38)

$$D_{soude} = 2.(\lambda_0 - \lambda_1).40 \dots\dots\dots (V.38)$$

Avec :

λ_0 : Coefficient qui représente les éléments caractéristiques avant l'ajout de $NaOH$;

λ_1 : Coefficient qui représente les éléments caractéristiques après l'ajout de $NaOH$.

La résolution de problème se fait itérativement à l'aide de l'équation (V-39) suivante :

$$\lambda_1 = Ca^{2+} - \left(\frac{pK'_s}{Ca^{2+}}\right) + \left(\frac{pK'_e}{2.H^+}\right) - \left[\left(\frac{pK'_s}{pK'_2}\right).\left(\frac{H^+}{Ca^{2+}}\right)\right] \dots\dots\dots (V.39)$$

On donne des valeurs à Ca^{2+} , on trouve à chaque fois le λ_1 et on s'arrête lorsque :

$$\lambda_i - \lambda_{i-1} \leq \varepsilon \quad \text{Où :} \quad (\varepsilon = 10^{-3}).$$

La dernière valeur trouvée de λ_i on la remplace dans l'équation (V-39), donc on aura le λ_1 .

V.2.6.3 Par passage sur lit filtrant de dolomite non calciné :

On se basant sur la figure (IV-8) une nouvelle courbe d'équilibre sera établit, le passage per dolomite augmente la concentration en ion Ca^{2+} , le déplacement de la courbe d'équilibre à la demi droite 1+n et le déplacement du point S .

On fixe : $\varepsilon = 10^{-9}$ et $CaM_1 = 1.5 * CaM_0$;

$$CO_{2total}(M_1) = CO_{2total}(M_0) + (CaM_1 - CaM_0) * (n+1) \dots\dots\dots (V.40)$$

La résolution de problème se fait itérativement à l'aide de l'équation (V-39) suivante :

$$\lambda_1 = \lambda_0 - |MgM_1 - MgM_0| \dots\dots\dots (V.41)$$

Avec : $MgM_1 = MgM_0 + (CaM_1 - CaM_0) * n \dots\dots\dots (V.42)$

- La dose de réactif à ajouter $D_{Dolomite}$ en (mg/L) :

$$D_{Dolomite} = (MgM_1 - MgM_0) * ((100 + n * 84) / n) * 10^3 \dots\dots\dots (V.43)$$

La résolution de problème se fait itérativement à l'aide de l'équation (V-39)

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

V.2.6.4 Par carbonatation :

On se basant sur la figure (IV-7), le point figuratif de l'eau se déplace de M0 vers M2 passant par le point M1 la concentration en ion Ca^{2+} tel que :

Le programme demande la concentration de Ca^{2+} finale souhaitable d'où : $CaM_2 = Ca_{final}$, et $CaM_1 = CaM_0$, et l'ordonnée du point M2 sera $CO_2tM_1 = CO_2tM_2$.

- La dose de réactif à ajouter D_{Co_2} et D_{chaux} en (mg/L) :

$$D_{Co_2} = (CO_2tM_2 - CO_2tM_0) * 44 \dots \dots \dots (V.44)$$

$$D_{chaux} = CaM_2 - CaM_0 * 74 \dots \dots \dots (V.45)$$

La résolution de problème se fait itérativement à l'aide de l'équation (V-39)

V.2.6.5 Mélange avec l'eau de mer :

Après avoir choisis le cas du mélange on doit insérer les données d'analyse physico-chimique de la deuxième eau, et le programme va calculer les caractéristiques de l'eau après mélange selon les relations suivantes :

$$[Ca^{2+}] = x. [Ca^{2+}]_1 + y. [Ca^{2+}]_2 \dots \dots \dots (V.46)$$

$$[CMT] = x. [CMT]_1 + y. [CMT]_2 \dots \dots \dots (V.47)$$

$$\lambda_3 = x. \lambda_1 + y. \lambda_2 \dots \dots \dots (V.48)$$

Et va ensuite le programme va tracer la courbe d'équilibre selon l'équation (V-35) (voir figure IV-9).

V.3 Schéma de l'organigramme général :

Comme chaque programme informatique, les étapes de déroulement du calcul sont représentées dans un organigramme. L'organigramme général du fonctionnement du programme est représenté dans la figure (V-2).

V.3.1 Description de l'organigramme :

Après avoir introduit les données, on vérifie si cette eau est à l'équilibre ; incrustante ; ou agressive en utilisant des fonctions mathématique (les constantes d'équilibre, la force ionique, le coefficient correctif) ainsi que d'autres formules, on le confirme par le tracé de la courbe d'équilibre. Ensuite on passe au traitement qui convient pour les eaux agressives car notre but essentiel est d'étudier les eaux issues des stations de dessalement qui sont très agressives, donc dans ce cas on propose de faire un des cinq traitements suivants : l'ajout de chaux, l'ajout de soude, une carbonatation ou bien un passage sur lit filtrant de dolomite, ou bien le mélange d'eau. Une eau à l'équilibre ne nécessite pas un traitement, donc c'est la fin du programme, si cette eau est incrustante on propose de faire un traitement soit par injection de soude ou bien de la chaux notant que ce traitement ce n'est pas l'objectif de notre cas d'étude (eau agressive).

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon
Legrand-Poirier.

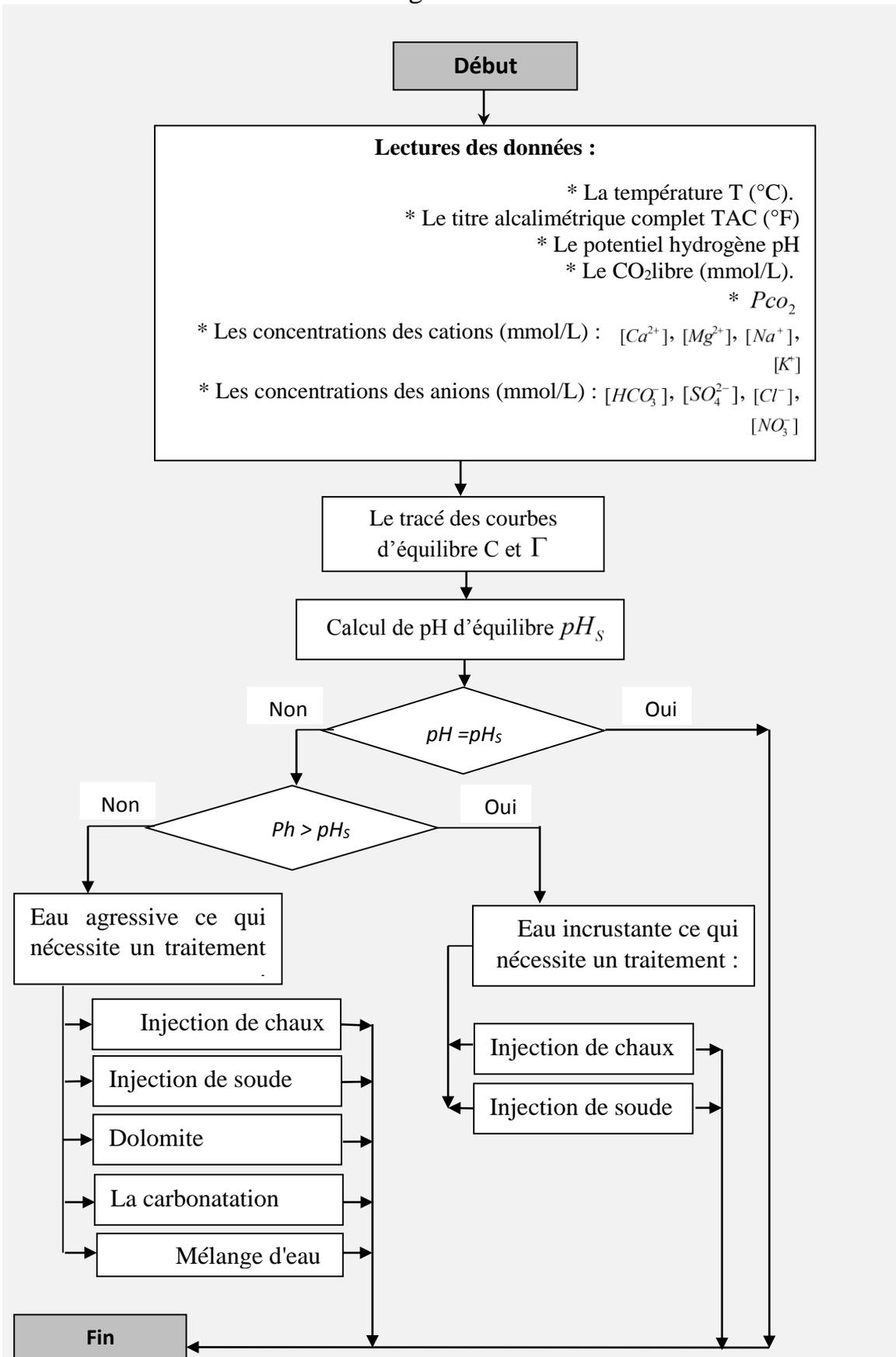


Figure V.2 : Organigramme général.

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

V.4 Les principaux résultats obtenus par le programme numérique :

➤ Les données introduites

On va utiliser une eau issue de la filière d'osmose inverse, le perméat de la station de dessalement d'eau de mer de la Willaya de Skikda, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- $pH = 5.65$;
- $TAC = 0.33\text{ }^{\circ}\text{F}$;
- $CO_2\text{ libre} = 0,57 \cdot 10^{-3}\text{ mol / l}$;
- $Ca^{2+} = 0,91 \cdot 10^{-3}\text{ mol / l}$;
- $Mg^{2+} = 0,13 \cdot 10^{-3}\text{ mol / l}$;
- $Na^{+} = 3,8 \cdot 10^{-3}\text{ mol / l}$;
- $K^{+} = 0,09 \cdot 10^{-3}\text{ mol / l}$;
- $SO_4^{2-} = 0,08 \cdot 10^{-3}\text{ mol / l}$;
- $NO_3^{-} = 0,012 \cdot 10^{-3}\text{ mol / l}$;
- $Cl^{-} = 5,63 \cdot 10^{-3}\text{ mol / l}$;
- $HCO_3^{-} = 0,066 \cdot 10^{-3}\text{ mol / l}$
- $P_{CO_2} = 0,0003\text{ bar}$.

✓ Remarque :

- La minéralisation totale du perméat est constituée à 92,6 % de sodium et de chlorures, ce qui confère à l'eau un goût fade ;
- Un TH calcique et un TAC très faibles ;
- Un pH très faible.

V.4.1 L'exécution du programme :

Après qu'on a exécuté le programme on a obtenu les résultats suivants :

Les caractéristiques initiales de l'eau au point M0 :

Ca en mmole/l

0.91

CO₂ (total) en mmole/l

0.9699

pH

5.65

lambda

8.2600e-04

Eau agressive

Les caractéristiques initiales de l'eau au point M₁ à l'équilibre :

Ca en mmol/l

0.9100

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

CO₂ (total) en mmole/l
0.1449

pH
9.1637

La figure (V.3) montre La courbe d'équilibre de l'eau étudié tracée par le programme.

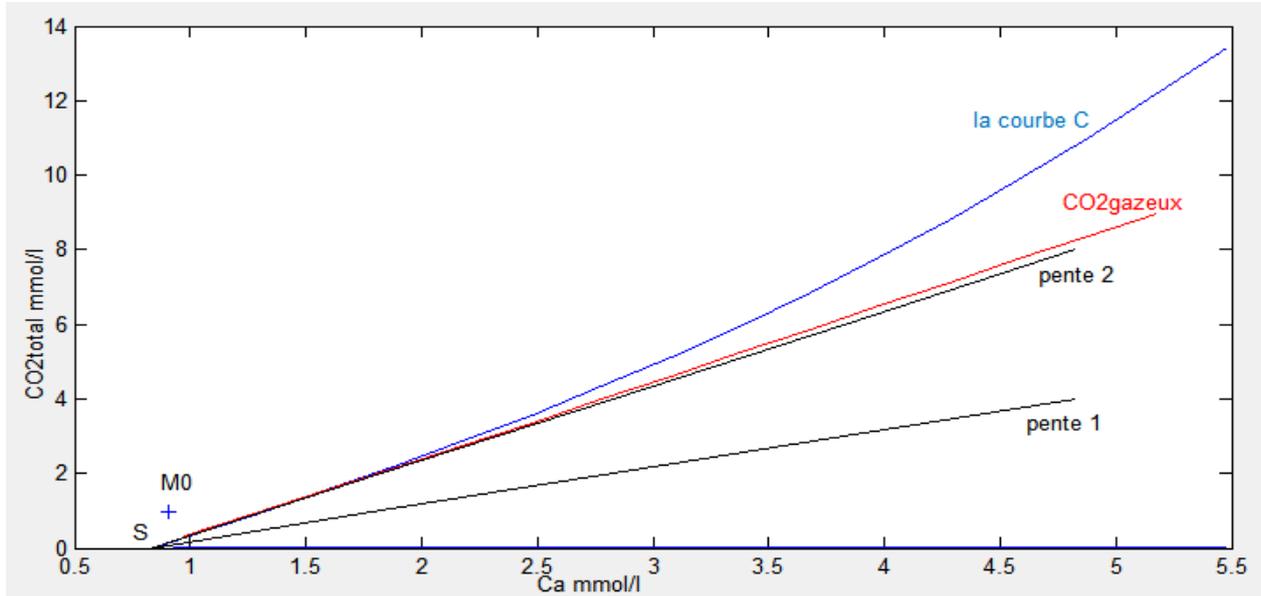


Figure V.3 : La courbe d'équilibre de notre exemple.

✓ Discussions :

On remarque que le point représentatif de l'eau étudiée sur le graphique est au-dessus de la courbe (C) : l'eau est agressive ($\text{pH} < \text{pH}_s$). Elle est ainsi située dans la Région (II). Donc elle est caractérisée par : $[\text{CO}_2]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]$ avec un TA nul et un TAC non nul. La minéralisation doit être corrigée pour obtenir une eau apte à la distribution, c'est-à-dire agréable à boire, non agressive et non corrosive donc l'équilibre calco-carbonique doit être atteint en effectuant le traitement adéquat.

V.4.1.1 L'ajout de la chaux :

La quantité de chaux ajoutée en mg/l :
29.5002

Les caractéristiques finales au point M1 de l'eau après l'ajout de chaux :

Ca en mmole/l
1.3087

CO₂ (total) en mmole/l
0.9699

pH
8.1648

La figure (V.4) montre le traitement d'une eau agressive par la chaux.

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

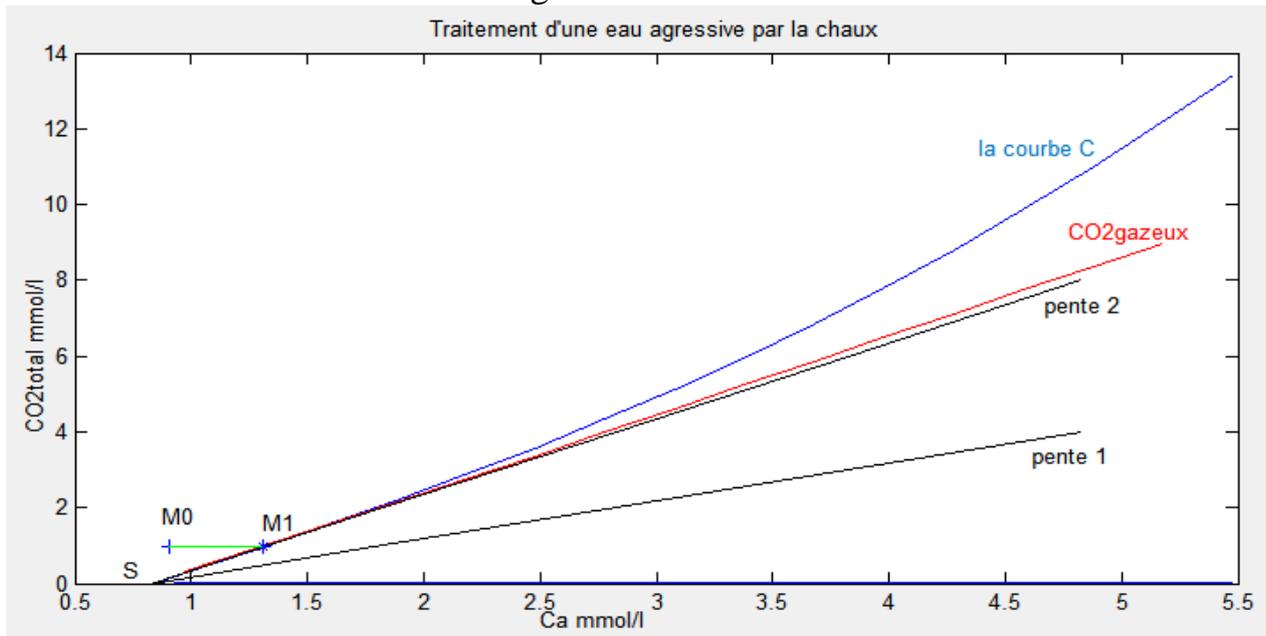


Figure V.4 : Traitement d'une eau agressive par l'ajout de la chaux.

✓ Discussion :

D'après le graphe on remarque le déplacement vers la droite du point figuratif de l'eau du (M_0) vers (M_1), Avec aucune modification de la position de la courbe d'équilibre ainsi que le point (S), d'autre part d'après les résultats on remarque une augmentation de la teneur en Ca^{2+} ainsi que la valeur du pH qui s'approche du pH d'équilibre, tandis que la concentration du CO_2 total n'a pas changée du point figuratif après traitement. Et la longueur M_0M_1 détermine la dose de réactif à ajouter 29.5 (mg/l).

V.4.1.2 L'ajout de la soude

La quantité de soude NaOH en (g/l) est :

0.0321

Les caractéristiques finales au point M1 de l'eau après l'ajout de soude/

Ca en mmole/l

0.9100

CO_2 (total) en mmole/l

0.9699

PH

8.3110

Lambda en mol/l

4.2497e-04

La figure (V.5) montre le traitement d'une eau agressive par l'ajout de soude.

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

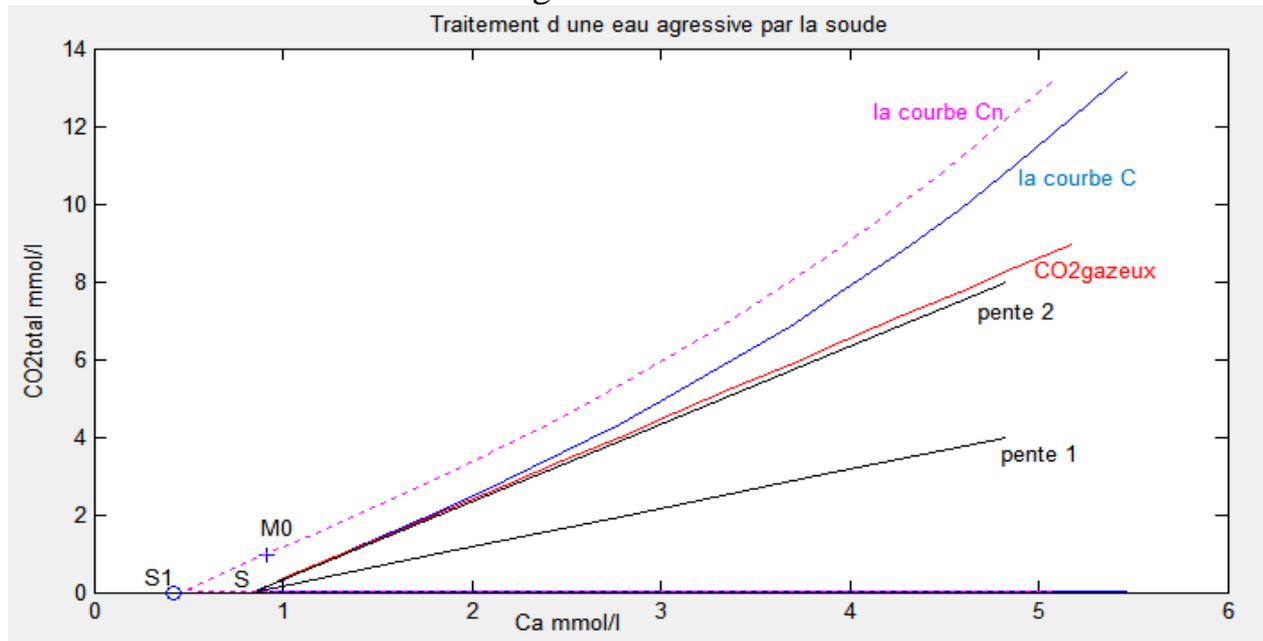


Figure V.5 : Traitement d'une eau agressive par l'ajout de la soude.

✓ Discussion :

D'après le graphe on remarque que la position du point figuratif de l'eau (M_0) n'a pas changée tandis que la courbe d'équilibre et le point (S) ont déplacés vers la gauche et la dose de réactif à introduire est déterminée à partir de longueur du segment s_0s_1 (0.0321 g/l) .d'autre part les résultats montrent une augmentation du pH et une diminution de la valeur de λ , tandis que les teneurs en CO_2 total et du Ca^{2+} n'ont pas changées.

V.4.1.3 Passage sur lit filtrant de dolomite non calciné :

On doit incérer la valeur de "n" : 0,4 (70% $CaCO_3$, 30% $MgCO_3$).

Et le programme nous donne :

La quantité de dolomite introduite en mg/l est :

65.0070

Les caractéristiques finales au point M1 de l'eau après l'ajout de Dolomite :

Ca en mmole/l

1.3966

CO_2 (total) en mmole/l

1.6511

pH

7.9781

Lambda en mol/l

$5.8637e-04$

La figure (V.6) montre le traitement d'une eau agressive par l'ajout de dolomite.

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

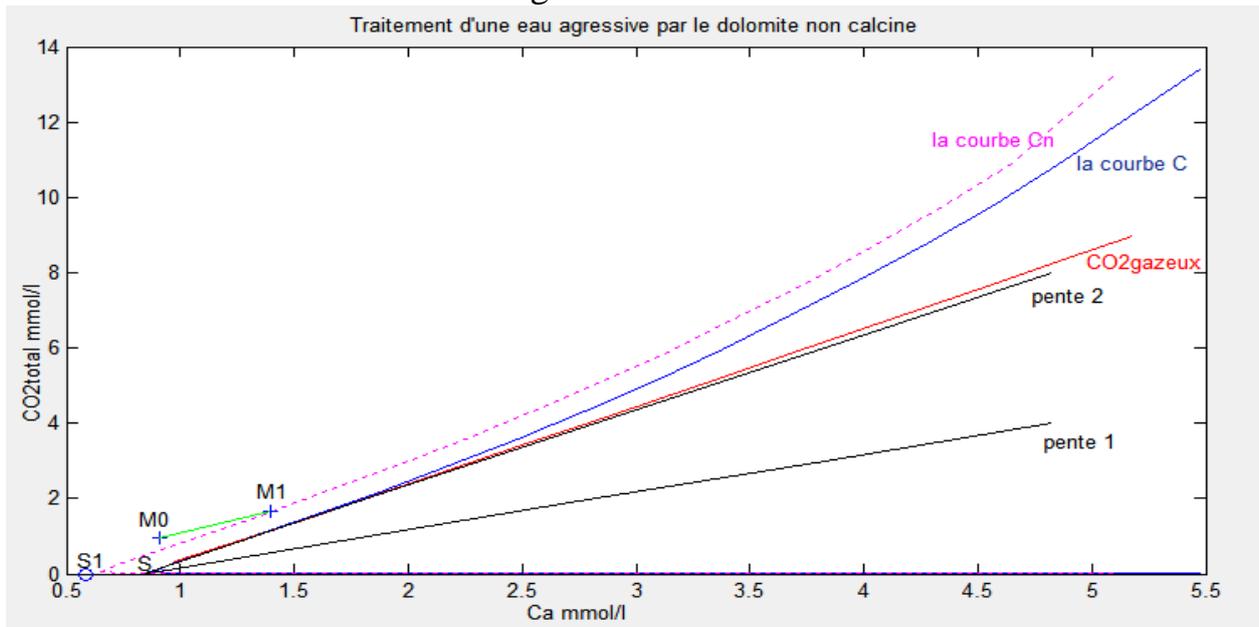


Figure V.6 : Traitement d'une eau agressive par l'ajout de dolomite.

✓ **Discussion :**

D'après le graphe on remarque le déplacement du point figuratif de l'eau de (M_0) vers la droite (M_1), ainsi que la modification de la courbe d'équilibre et le point (S) qui ont déplacés vers la gauche, est la dose de réactif à ajouter est déterminée par le déplacement du point (S) (65mg/l). D'autre part les résultats montrent une augmentation des teneurs en CO_2 total et du Ca^{2+} ainsi que la valeur du pH après traitement, et une diminution de la valeur de lambda.

V.4.1.4 La carbonatation :

On doit insérer la valeur de la concentration de Ca^{2+} qu'on souhaite avoir après traitement, on l'a fixé à : 0.0015 mol/l. ensuite le programme va s'exécuté pour donner les résultats suivants :

La quantité de chaux à ajouter en mg/l :

43.6600

La quantité de CO_2 gazeux à introduire est :

17.6900

Les caractéristiques finales au point M2 de l'eau après l'ajout de chaux et de CO_2 :

Ca en mmol/l

1.5000

CO_2 (total) mmol/l

1.3720

pH

7.9462

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

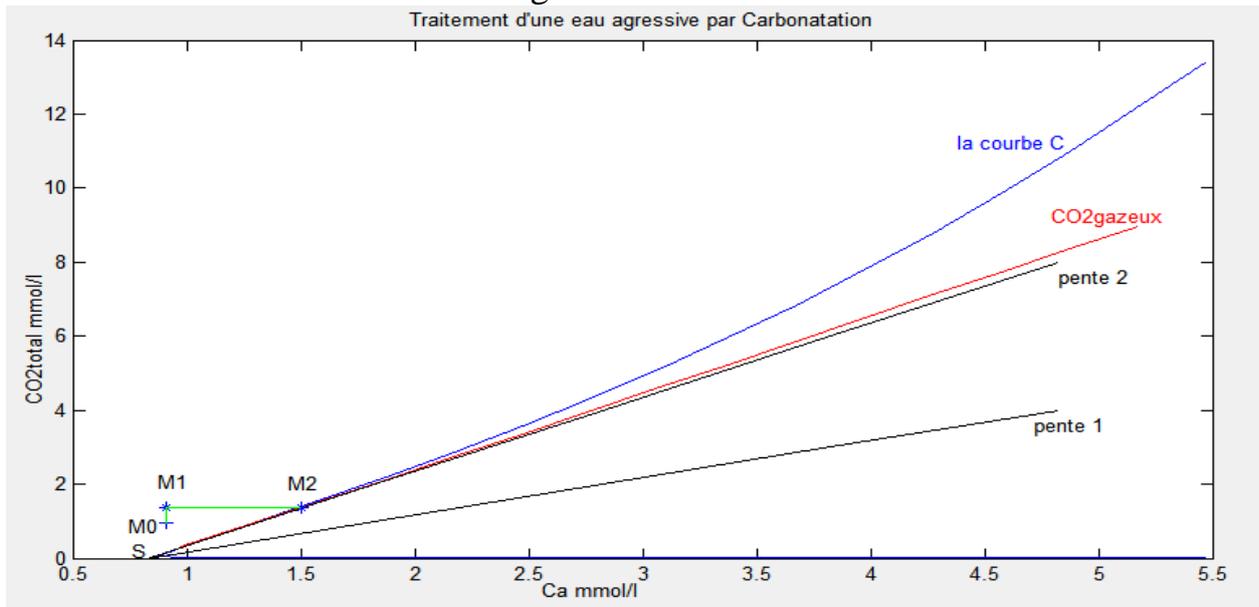


Figure V.7 : Traitement d'une eau agressive par carbonatation.

✓ Discussion :

D'après le graphe on remarque le déplacement du point figuratif de l'eau (M_0) vers le haut en (M_2) passant par un point (M_1), et le point figuratif de l'eau après traitement est loin du point d'intersection des deux courbe: la courbe d'équilibre C et le pente 2, et la distance M_0M_1 détermine la quantité de chaux à introduire (43.66 mg/l), et la distance M_1M_2 détermine la quantité de CO_2 à introduire (17.69 mg/l). D'autre part les résultats montrent une augmentation des teneurs en CO_2 total et du Ca^{2+} ainsi que la valeur du pH après traitement.

V.4.1.5 Le mélange de deux eaux :

On a pris le cas d'un mélange entre le perméat avec un pourcentage de (99%) et de l'eau de mer avec un pourcentage de (1%). On doit insérer les données de la 2^{ème} eau (eau de mer) :

$T (^{\circ}C) = 18.5;$
 $Ca^{2+} = 23.10^{-3} \text{ mol/l}$
 $CO_2 \text{ libre} = 0,72.(10^{-3}) \text{ mol/l};$
 $pH = 8,15;$
 $HCO_3^- = 2,44.(10^{-3}) \text{ mol/l}$
 $TAC = 12,2 ;$
 $Mg^{2+} = 228,7.(10^{-3}) \text{ mol/l}$
 $Na^+ = 453,8.(10^{-3}) \text{ mol/l}$
 $K^+ = 11,86.(10^{-3}) \text{ mol/l}$
 $SO_4^{2-} = 16,25.(10^{-3}) \text{ mol/l}$
 $Cl^- = 563,4.(10^{-3}) \text{ mol/l}$
 $NO_3^- = 0*(10^{-3}) \text{ mol/l};$

➤ Exécution du programme :

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

Les caractéristiques initiales de l'eau au point M0

Ca en mmole/l

1.1309

CO₂ (total) en mmole/l

19.6337

CO₂ libre

0.0157

pH

5.6750

Les caractéristiques initiales de l'eau au point M1 à l'équilibre :

Ca en mmol/l

1.1309

CO₂ (total) en mmole/l

4.0352

pH

7.6888

eau agressive

La figure (V.8) montre l'évolution de la courbe d'équilibre en cas du mélange.

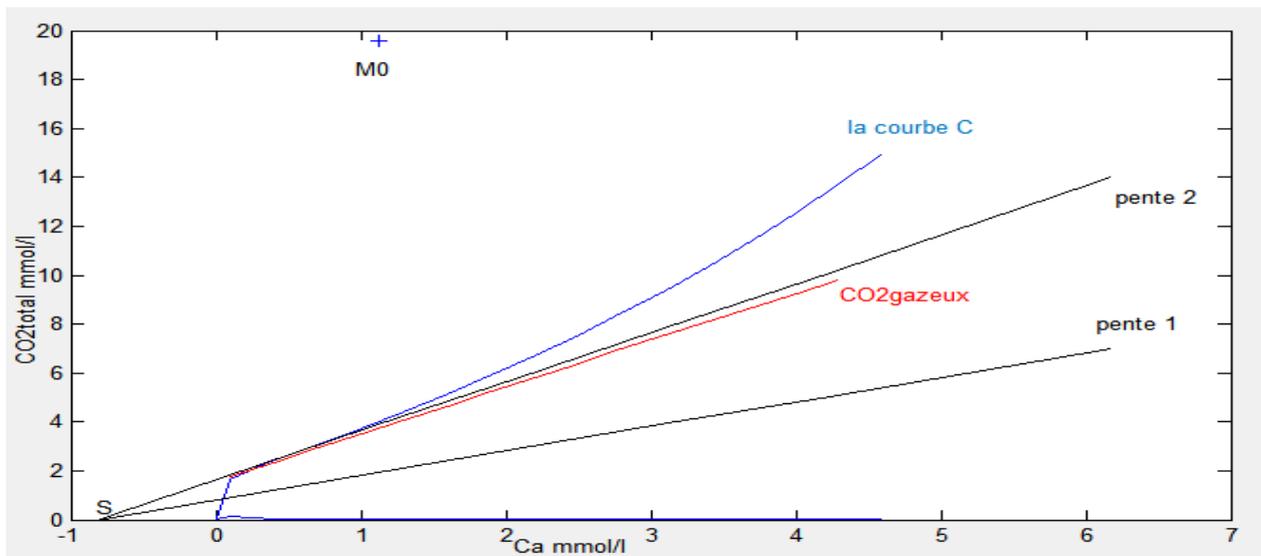


Figure V.8 : La courbe d'équilibre en cas du mélange.

✓ Discussion :

Les résultats montrent une augmentation des teneurs en CO₂ total et du Ca²⁺ ainsi que la valeur du pH. On peut remarquer des modifications importantes malgré la faible quantité de l'eau de mer mélangée à notre eau (1%) et cela est due principalement à la grande différence de salinité entre ces deux eaux, ainsi on remarque que le point figuratif de l'eau après mélange est plus loin de la courbe d'équilibre. D'autre part la valeur de lambda est négative.

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

Notons que cette technique ne nous a pas donnée une reminéralisation et mise à l'équilibre de notre eau, ce traitement n'est pas fiable dans notre cas.

V.6 Comparaison des résultats obtenus après traitement (reminéralisation) :

Le tableau (V.1) résume les résultats donnés par le programme après les différents traitements effectués.

Tableau V.1 : Comparaison entre les différents traitements.

Type de traitement	de réactif	Caractéristique du point M0	Caractéristique du point M après traitement	La dose de réactif à ajouter
Injection de chaux	$(Ca(OH)_2)$	Ca en mmole/l 0.91 CO _{2t} en mmole/l 0.9699 pH 5.65	Ca en mmole/l 1.3087 CO _{2t} en mmole/l 0.9699 pH 8.1648	29.5002(mg/l)
Injection de soude	$(NaOH)$	Ca en mmole/l 0.91 CO _{2t} en mmole/l 0.9699 pH 5.65	Ca en mmole/l 0.9100 CO _{2t} en mmole/l 0.9699 PH 8.3110	32.1 (mg/l)
La dolomite non calciné	CaCO ₃ , MgCO ₃	Ca en mmole/l 0.91 CO _{2t} en mmole/l 0.9699 pH 5.65	Ca en mmole/l 1.3966 CO _{2t} en mmole/l 1.6511 PH 7.9781	65 (mg/l)
La carbonatation	CO ₂ et $(Ca(OH)_2)$	Ca en mmole/l 0.91 CO _{2t} en mmole/l 0.9699 pH 5.65	Ca en mmmol/l 1.5 CO _{2t} mmol/l 1.3720 pH 7.9462	chaux : 43.66 (mg/l) CO ₂ gazeux : 17.69 (mg/l)
Le mélange	Pas de réactif, il s'agit de l'eau de mer.	Ca en mmole/l 0.91 CO _{2t} en mmole/l 0.9699 pH 5.65	Ca en mmole/l 1.1309 CO _{2t} en mmole/l 19.6337 pH 5.6750	1% de l'eau de mer.

CHAPITRE V : Modèle numérique de l'équilibre calcocarbonique selon Legrand-Poirier.

✓ Discussion :

D'après ce tableau on peut faire une comparaison entre les différents traitements qu'on a effectués :

- On remarque que le traitement qui exige la plus grande quantité de réactif c'est la carbonatation, tandis que le traitement qui utilise la moindre quantité de réactif c'est bien l'injection de chaux.
- Concernant le traitement de dolomite, la quantité nécessaire à utiliser pour traiter notre eau est de 65 mg/l elle est conforme à la norme exigée dans la station 65 mg/l.
- D'autre part le traitement qui nous a donné la grande valeur du pH c'est l'injection de soude tandis que le traitement qui nous a donné la moindre valeur du pH c'est : la carbonatation donc cette technique doit être suivie d'une correction du pH . Après reminéralisation il est nécessaire de mettre à l'équilibre calco-carbonique l'eau en corrigeant son pH pour atteindre une valeur de l'indice de Langelier légèrement positive, et donc une eau très légèrement incrustante. Il est toujours plus aisé et plus économique d'utiliser du carbonate de sodium ou bien la chaux.
- On remarque ainsi que la qualité de l'eau produite après mélange avec 1% d'eau de mer est une qualité médiocre par rapport aux autres techniques de reminéralisation.
- Les techniques de reminéralisation qui nous a donné les meilleurs résultats sont bien le passage sur lit filtrant de dolomite non calciné, et la carbonatation qui doit être suivie d'un ajustement du pH .

✓ Remarque :

On peut dire qu'on a bien confirmé que la technique de reminéralisation utilisée par cette station "filtration sur dolomite non calciné" est un procédé efficace, il nous a donné les meilleurs résultats (un pH proche de 8 (7.9781) et une quantité de dolomite égale à 65 mg/l et le dosage de celui-ci doit être très précis Toute erreur due à un dosage défectueux ou à une modification des caractéristiques de l'eau peut conduire à une eau agressive ou entartrante.

V.7 Conclusion :

A travers ce chapitre, nous avons présenté les équations de base du modèle graphique de Legrand et Poirier sur lesquelles repose notre programme informatique écrit en MATLAB. Le programme ainsi développé a permis de tracer la courbe d'équilibre et fournir l'appréciation de cette eau en indiquant si elle est agressive, incrustante ou en équilibre. Il permet notamment de déterminer le taux de traitement à appliquer pour mettre cette eau (agressive) à l'équilibre.

Le programme a été appliqué sur le cas des eaux traitées issues de la station de dessalement par osmose inverse de la wilaya de Skikda où on a bien confirmé l'efficacité de la technique de reminéralisation utilisée.

Conclusion générale :

Dans ce modeste travail nous avons étudié le phénomène de l'équilibre calcocarbonique de l'eau et la mise à l'équilibre des eaux issues des stations de dessalement. Nous avons bien défini les paramètres qui rentrent en jeu ainsi que leurs relations avec l'équilibre. Notre travail est divisé en deux grandes parties à savoir :

La première partie est purement théorique où on a présenté la station de dessalement de la willaya de Skikda, ensuite on a fait une importante recherche bibliographique pour donner des explications fiables concernant le phénomène étudié, où on a donné des généralités et des définitions ainsi on a bien déterminé l'importance de ce phénomène dans la filière de traitement des eaux.

Dans cette partie on a aperçu qu'il est nécessaire de rendre à l'équilibre les eaux produites par les stations de dessalements pour protéger les conduites et installations hydrauliques contre la corrosion. Pour atteindre cet objectif on doit appliquer des traitements de reminéralisation et de neutralisation. Le choix d'un traitement se fait selon des critères bien déterminés à savoir la qualité de l'eau, le coût d'exploitation et l'objectif qu'on veut atteindre.

Le calcul de l'équilibre calcocarbonique de l'eau revient à déterminer :

La position de cette eau par rapport à sa courbe d'équilibre, le pH d'équilibre, l'évolution de cette eau après le traitement et notamment le taux de traitement nécessaire. Comme on a parlé des différents modèles graphiques, on s'est intéressé beaucoup plus au modèle de Legrand et Poirier car il présente des avantages qu'on ne trouve pas dans les autres modèles, parmi lesquels, sa visualisation très simple de l'évolution de la composition d'une eau donnée et la facilité de mettre en œuvre ses équations mathématiques en modèle numérique.

La deuxième partie est la plus importante puisqu'elle présente l'application numérique. Dans cette partie nous avons développé un modèle numérique basé sur le modèle graphique de Legrand-Poirier en utilisant le langage de programmation MATLAB. L'exécution de ce programme est faite suite à l'introduction d'un ensemble de données où on a pris l'exemple d'analyses physico-chimiques de l'eau issue de la filière d'osmose inverse de la station de dessalement de la Willaya de Skikda.

Notre programme permet de nous donner plusieurs informations qui sont en relation avec l'équilibre de l'eau et les plus importantes parmi lesquelles :

- ✓ Le calcul du pH d'équilibre, et le comparer avec le pH initial d'eau, afin de nous renseigner sur le caractère agressif ou bien entartant de l'eau.
- ✓ Le tracé des courbes d'équilibre, qui nous permet de connaître la position du point figuratif d'une eau par rapport à cette courbe ;
- ✓ La détermination du traitement convenable pour chaque cas présenté selon le caractère de l'eau agressif ou incrustant ;
- ✓ La détermination des différentes doses des réactifs, qui est l'objectif principal de ce programme ;
- ✓ La détermination des différentes concentrations des ions et cations de l'eau comme les carbonates, les bicarbonates, l'hydroxyle, l'hydronium à l'équilibre.

À la fin on a fait une comparaison entre les différents types de traitement de reminéralisation effectués à notre eau "agressive" selon les résultats : l'injection de la chaux, la soude, la filtration sur dolomite non calciné, la carbonatation, le mélange d'eau. On a trouvé presque la même valeur de la dose de dolomite non calciné utilisée par la station de dessalement de la willaya de Skikda qui est 65mg/l.

Afin de donner à l'équilibre calco-carbonique un sens plus large, nous recommandons aux prochaines promotions de développer ce programme pour tenir en compte les autres traitements proposés par Legrand et Poirier concernant le traitement d'une eau agressive, comme l'aération, l'ajout de carbonate de sodium, qu'on n'a pas pris en considération lors de l'élaboration de notre programme numérique.

Enfin pour finir, on pourra dire que tous les points importants de l'équilibre de l'eau ont été respectés dans notre étude, et nous souhaitons que ce modeste travail puisse servir comme référence et une aide non négligeable aux intéressés.

Références bibliographiques :

ADOUR.G, 2012. Département de la Haute-Garonne (31), *Etude relative à la substitution du calcaire marin sur les stations d'eau potable équipées de filtres de reminéralisation*, Consultation n° 2011-035, Agence sud-ouest 197 Toulouse, France, IRH.

American Water Works Association et all, 1996. *Internal Corrosion of Water Distribution Systems*, 2eme éd, American Water Works Association.

BENAMOUR.M, 2007. *Calcul numérique de l'équilibre calcocarbonique de l'eau*, mémoire de fin d'étude, Spécialité ; Conception Des Systèmes d'Alimentation en eau potable, ENSH Blida.

BENSABRA.H, 2016. *Cour de Corrosion et protection des matériaux*, Option : Génie des Matériaux, 1 ère année master ; Université de JIJEL, Algérie.

BERNE .F et CORDONIER. J, 1992. *Traitements des eaux*. Edition Technip

BIYOUNE. G, et al, 2014. *Reminéralisation de l'eau osmosée par l'ajout de la chaux $Ca(OH)_2$ dans la station de dessalement de Laâyoune (SDL)*, JMES, Laboratoire de Génie des Procédés, Faculté des sciences, Université Ibn Zohr, B.P. 8106, Agadir, Maroc.

CARDOT.C, 1999. *Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques*, Ed. Ellipse. Paris. Marketing SA France, 1999.

DEGREMONT, 1995. *Mémento technique de l'eau*, Tome 1, Deuxième édition, Suez.

DESALADORA, 2005. *Dimensionnement de la station de dessalement de Skikda*.

HADFI.J, 2015. *Evaluation du pouvoir entartrant, corrosive des eaux du secteur agricole du grand agadir et mise en évidence de l'effet inhibiteur de quelques engrais phosphatés*, Thèse de doctorat, spécialité physico-chimie des matériaux à caractères appliqués. Faculté des sciences Agadir.

Hernandez.M, 2010. *Guide for remineralization of desalinated waters*, 2nd Ed, August.

LEGRAND.L, POIRIER.G & LEROY.P, 1981. *Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles : étude graphique, utilisation de calculatrices*, Edition Eyrolles.

LEGUBE.B, MERLET.N & COLL, 2009. *L'analyse de l'eau, techniques modernes d'analyse chimiques, biologiques et microbiologiques des eaux*. 9e édition, Dunod, Paris.

MATEJKA.G, 2011. *Experimentation de reminéralisation au lait de chaux sur l'eau des captages de La Barde*, université de Limoges, spécialité Eau & Environnement, L'office international de l'eau, Ensil.

RAYMOND.D, 1997. *Le traitement des eaux*, 2eme éd, L'école polytechnique de Montréal, Canada.

Raymond.D, 1999. *Water Quality & Treatment. A Handbook of Community Water Supplies*, 5e éd, McGraw-Hill Professional, USA.

RODIER.J, 2005. *L'analyse de l'eau-8^e éd : Eaux naturelles, Eaux résiduaires, Eau de mer*, 8^e éd, Dunod, Paris.

ROMPRE.A, ALLARD.D et NIQUETTE.P, 1999. *Optimisation de l'implantation des stratégies de contrôle de la corrosion interne dans les réseaux de distribution*. Canada-Québec-Laval.

Sitographie :

[www. Algérie & Monographie.com](http://www.Algérie&Monographie.com) [Consulté le 20-30-2016].

l'équilibre calcocarbonique de l'eau, disponible sur :

[http:// www.pravarini.free.fr/EauPotab2.htm](http://www.pravarini.free.fr/EauPotab2.htm) (consulté le 12-12-2016).

Calcaire ou eau agressive en AEP : comment y remédier ?, disponible sur :
<https://www.google.com/search?q=calcaire%2C+agressivit%C3%A9+en+aep&ie=utf-8&oe=utf-8&client=firefox-b>, (Consulté le 25-1-2017).