

L'aptitude d'une eau à déposer ou à dissoudre du calcaire (agressivité de l'eau) et à attaquer ou non des métaux (corrosivité de l'eau) peut conduire à la manifestation de désordres sur les installations. Ce chapitre a pour but de décrire ces différents comportements, d'introduire la notion et le calcul de l'équilibre calcocarbonique, et enfin de présenter différentes classifications des eaux selon leurs caractéristiques chimiques.

3.1 Comportement de l'eau

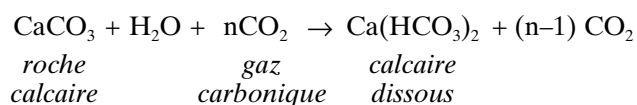
Lors de son passage dans l'atmosphère puis au travers des couches d'humus en cours de décomposition à la surface du sol, l'eau de pluie, plus ou moins enrichie en gaz carbonique (CO_2), est capable de dissoudre la roche calcaire (constituée de carbonates de calcium et/ou de magnésium) par modification de la nature chimique de cette roche.

La quantité totale de dioxyde de carbone présent sous forme de gaz dissous, d'hydrogénocarbonates et éventuellement de carbonates est appelée CO_2 total. Selon les cas, le CO_2 total se répartit en :

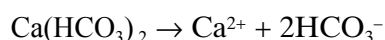
- CO_2 libre : CO_2 sous forme de gaz dissous constitué par le CO_2 équilibrant et le CO_2 excédentaire si l'eau est agressive ;
- CO_2 combiné : CO_2 présent sous forme de carbonates ;
- CO_2 semi-combiné : CO_2 présent sous forme d'hydrogénocarbonates.

3.1.1 Dissolution des roches calcaires

La réaction de dissolution est la suivante :



Les carbonates de la roche calcaire sont donc transformés en hydrogénocarbonates (ou bicarbonates) qui s'ionisent immédiatement dans l'eau :



Les ions hydrogénocarbonate ne sont stables (et ne restent donc solubles) que s'ils sont accompagnés

d'une certaine quantité de CO_2 dissous. Ces réactions sont fortement dépendantes de la température.

3.1.2 CO_2 équilibrant

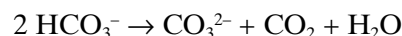
La quantité de CO_2 dissous qui doit accompagner les ions hydrogénocarbonate dans l'eau pour que ceux-ci restent stables et solubles est appelée CO_2 équilibrant.

Pour une concentration donnée en hydrogénocarbonate, la quantité de CO_2 nécessaire augmente lorsque la température s'élève, et diminue lorsque la température s'abaisse. De même, pour une température donnée, la quantité de CO_2 nécessaire augmente lorsque la concentration en hydrogénocarbonate s'élève.

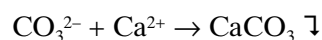
3.2 Équilibre calcocarbonique et corrosivité

3.2.1 Équilibre calcocarbonique

Les hydrogénocarbonates sont des éléments instables qui peuvent se décomposer facilement suivant la réaction :

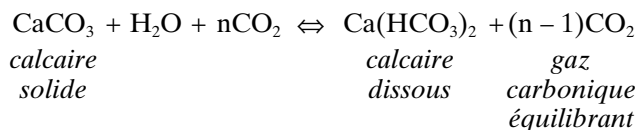


Cette réaction de décomposition des hydrogénocarbonates est accélérée par l'élévation de la température et chaque fois que le gaz carbonique peut quitter la phase liquide pour passer en phase gazeuse (libérée dans l'atmosphère ou emprisonnée dans des bulles de gaz au sein du liquide). Elle est également favorisée par le départ des ions carbonate dans la phase solide (précipitation), sous forme de carbonate de calcium, par exemple si l'eau est dure, suivant la réaction :



Ces deux réactions (décomposition des hydrogénocarbonates en carbonates puis formation de carbonate de calcium) sont à l'inverse de la réaction de dissolution de la roche calcaire.

Il s'agit donc d'un équilibre permanent entre la réaction de dissolution de la roche calcaire et la réaction de décomposition des hydrogénocarbonates. Ce type de réaction est dit réaction réversible et peut s'écrire de la façon suivante :



Il s'agit d'un équilibre entre le calcium et les composés du gaz carbonique CO₂ (carbonates et hydrogénocarbonates), appelé équilibre calcocarbonique (voir aussi chapitre 29). Comme toutes les réactions réversibles, cette réaction d'équilibre peut se déplacer dans un sens (dissolution de calcaire) ou dans l'autre (dépôt de calcaire) suivant la température et la concentration en l'un ou l'autre des éléments en réaction. Ainsi, pour une même température, une diminution de la concentration en CO₂ tend à déplacer la réaction de la droite vers la gauche (formation de calcaire solide). À l'inverse, une augmentation de la concentration en CO₂ tend à déplacer la réaction de la gauche vers la droite (dissolution de calcaire).

3.2.1.1 pH d'équilibre

La présence de CO₂ et d'hydrogénocarbonates dans l'eau constitue un milieu dit tamponné, qui confère à l'eau un pH bien déterminé.

Lorsque l'eau, à une température donnée, contient l'exacte quantité de CO₂ nécessaire au maintien d'une situation d'équilibre (tab. 3.1) (stabilité des hydrogénocarbonates), elle possède un certain pH appelé pH d'équilibre ou pH de saturation p_{Hs}. Ce pH n'est pas obligatoirement le pH 7 de la neutralité décrit au chapitre 2, puisque d'autres ions que les ions H⁺ et OH⁻ influencent le caractère de l'eau.

• Indice de Langelier

Cet indice permet de déterminer le comportement de l'eau vis-à-vis du calcaire :

$$I_L = \text{pH} - \text{pH}_s$$

Où :

I_L = 0 : eau à l'équilibre (pH = p_{Hs}) ;

I_L < 0 : eau agressive (pH < p_{Hs}) ;

I_L > 0 : eau incrustante (pH > p_{Hs}) ;

pH : pH mesuré dans l'eau.

Tab. 3.1 – Répartition du CO₂ dans une eau à l'équilibre

CO ₂ total	
CO ₂ libre = CO ₂ équilibrant	CO ₂ semi-combiné (hydrogénocarbonate)

3.2.1.2 Eau agressive

L'agressivité d'une eau est son aptitude à dissoudre le carbonate de calcium. Une eau non agressive est soit une eau à l'équilibre, soit une eau entartrante. L'agressivité d'une eau est liée à la présence de CO₂ dissous (dit CO₂ libre) en quantité supérieure à la quantité de CO₂ équilibrant. Dans ce cas, le pH de l'eau est inférieur au pH d'équilibre.

Une fraction du CO₂ excédentaire susceptible de dissoudre du calcaire est appelée CO₂ agressif. L'autre fraction, servant à équilibrer les hydrogénocarbonates qui se forment lors de cette dissolution du calcaire, est appelée CO₂ équilibrant potentiel (fig. 3.1).

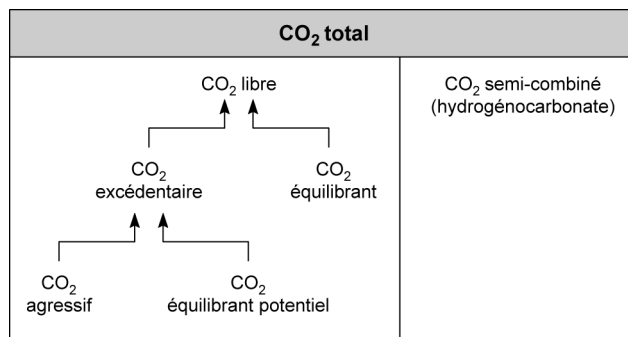


Fig. 3.1 – Répartition du CO₂ dans une eau agressive

Comme la quantité de CO₂ équilibrant augmente avec la température pour une même teneur en hydrogénocarbonates, l'agressivité d'une eau évolue aussi en fonction de la température.

3.2.1.3 Eau entartrante

Une eau entartrante est une eau dont tout le CO₂ libre se trouve uniquement sous sa forme équilibrante (pas de CO₂ excédentaire) mais en quantité insuffisante, puisque l'eau a tendance à former du carbonate de calcium. En revanche, cette eau contient une grande quantité de CO₂ semi-combiné (hydrogénocarbonate) (tab. 3.2).

Tab. 3.2 – Répartition du CO₂ dans une eau entartrante

CO ₂ total		
CO ₂ libre (en totalité sous forme de CO ₂ équilibrant)	CO ₂ semi-combiné (hydrogénocarbonate)	
	Instables	Stables
CO ₂ équilibrant nécessaire		

3.2.2 Corrosivité

La corrosivité d'une eau est son aptitude à dissoudre les éléments métalliques.

La corrosivité intrinsèque d'une eau dépend de nombreux facteurs : conductivité électrique, teneur en oxygène et en CO₂ dissous, teneur en sels d'acides forts (chlorures, nitrates, sulfates), présence d'hydrogène sulfuré, etc.

La corrosivité pratique dépend non seulement de la composition de l'eau, mais aussi de la température, de la nature des métaux en présence (nature chimique et structure micrométallurgique), des vitesses d'écoulement, de la présence de certains organismes vivants ou de dépôts poreux.

Remarque

Corrosivité et agressivité sont deux notions totalement différentes et non obligatoirement liées. Ainsi, il peut exister des eaux agressives mais non corrosives, des eaux corrosives mais non agressives, des eaux agressives et corrosives.

• Indice de Ryznar

Établi de façon empirique à partir de constatations faites sur des circuits de refroidissement, l'indice de Ryznar est calculé à partir du pH de saturation calculé à l'aide du graphique de Hoover et Langelier, suivant la formule :

$$I_R = 2 \text{pH}_s - \text{pH}$$

Selon la valeur obtenue, la caractérisation du comportement de l'eau vis-à-vis des métaux sera déterminée (tab. 3.3).

Tab. 3.3 – Interprétation de l'indice de Ryznar

Indice de Ryznar (IR)	Tendance de l'eau
4 à 5	Très incrustante
5 à 6	Faiblement incrustante
6 à 7	Faiblement incrustante ou faiblement corrosive
7 à 7,5	Corrosive
7,5 à 9	Fortement corrosive
> 9	Très fortement corrosive

3.3 Calcul de l'équilibre calcocarbonique

Comme toutes les réactions chimiques d'équilibre, l'équilibre calcocarbonique répond aux lois de la thermodynamique et peut être mis en équation.

Différents auteurs ont proposé des méthodes de calcul permettant, à partir des éléments de l'analyse d'une eau, de connaître son caractère agressif ou entartrant, et pour certains de calculer l'évolution qualitative et/ou quantitative de la situation en fonction de la température. Les principales méthodes sont :

- la table de Tillmans ;
- le graphique de Hoover et Langelier ;
- le graphique d'Hallopeau et Dubin ;
- la méthode de Legrand et Poirier.

Certaines de ces méthodes sont présentées et illustrées au chapitre 29.

3.3.1 Table de Tillmans

Cette table a été établie pour des eaux ne contenant que du CO₂, des hydrogénocarbonates et du calcium. Pour chaque valeur du TAC (teneur en hydrogénocarbonate), elle indique la teneur en CO₂ équilibrant requis pour le maintien de l'équilibre et le pH d'équilibre correspondant. Cette table, d'utilisation extrêmement simple, permet de savoir rapidement si l'eau analysée est agressive, à l'équilibre ou incrustante, à la température ambiante (20 °C).

Établie pour des solutions pures d'hydrogénocarbonate de calcium, la table de Tillmans ne peut être exploitée que si l'eau est dure (TH > 5 °f) et sous réserve que le bicarbonate de calcium (TH et TAC) constitue la quasi-totalité des sels dissous (< 90 %).

3.3.2 Graphique de Hoover et Langelier

Cette méthode permet d'obtenir graphiquement le pH de saturation (pH_s) de l'eau à partir de la salinité totale, des teneurs en calcium et hydrogénocarbonates à différentes températures, et d'en déduire ainsi les valeurs des indices de Langelier I_L et de Ryznar I_R.

3.3.3 Graphique d'Hallopeau et Dubin

Cette méthode a été établie pour des eaux contenant d'autres éléments que ceux intervenant directement dans l'équilibre. Le graphique présenté au chapitre 29 (fig. 29.4) tient compte d'une évolution possible de la température. Il permet non seulement de déterminer les caractéristiques de l'eau à différentes températures, mais aussi d'estimer les quantités de calcaire susceptibles d'être déposées ou dissoutes, et de prévoir l'évolution des titres TH et TAC et de la teneur en CO₂ lors d'un traitement de neutralisation à la chaux ou sur un matériau calcaire. Ce graphique n'est utilisable que pour des eaux dont

le rapport TAC/TH est compris entre 0,4 et 2,5. Il ne peut donc être utilisé dans le cas d'eaux adoucies.

- par minéralisation croissante, pour les eaux douces ;
- en fonction de leur dureté.

3.3.4 Méthode de Legrand et Poirier

Par un calcul rigoureux à partir de l'analyse **complète** de l'eau, cette méthode permet de caractériser l'eau de manière qualitative et quantitative. L'utilisation de cette méthode a été largement favorisée par la micro-informatique, grâce aux travaux de Legrand et Leroy.

3.4 Classification des eaux

Divers qualificatifs sont attribués à l'eau suivant la nature des désagréments ou désordres qu'elle engendre. Les eaux peuvent être dites :

- douces par opposition aux eaux saumâtres et aux eaux de mer ;
- douces par opposition aux eaux dures ;
- agressives ;
- incrustantes ;
- calcifiantes ;
- entartrantes ;
- corrosives.

Il existe plusieurs manières de classer les eaux :

- en fonction de leur minéralisation totale ;

3.4.1 Classification en fonction de la minéralisation totale

Ce mode de classification distingue trois grands types d'eaux (tab. 3.4) :

- les eaux douces : moins de 2 000 mg.l⁻¹ de minéraux dissous, composés en majorité de sels alcalinoterreux (sels de calcium et/ou de magnésium) ;
- les eaux saumâtres : de 2 000 à 10 000 mg.l⁻¹ de minéraux dissous, avec prédominance de sels d'anions forts (chlorures et sulfates) ;
- les eaux salées : plus de 10 000 mg.l⁻¹ de sels dissous avec majorité de sels alcalins (de sodium et potassium).

3.4.2 Classification des eaux douces par minéralisation croissante

Cette classification (tab. 3.5) permet une estimation du comportement des eaux vis-à-vis des canalisations à base de ciment ou en métal ferreux (acier ou fonte).

Tab. 3.4 – Classification des eaux en fonction de leur minéralisation

Type d'eaux	Minéralisation totale (mg.l ⁻¹)	Composition majoritaire
Eaux douces	< 2 000	Sels alcalinoterreux
Eaux saumâtres	2 000 à 10 000	Sels d'anions forts
Eaux salées	> 10 000	Sels alcalins

Tab. 3.5 – Classification des eaux douces en fonction de leur minéralisation

Type	Eaux	Origine	Minéralisation totale (mg.l ⁻¹)	pH	Conductivité (µS.cm ⁻¹)	Dureté totale (°f)
1	Très faiblement minéralisées	Eaux souterraines	< 50	5 à 7	15 à 70	< 3
2	Faiblement minéralisées	Eaux de surface	50 à 200	< 7	70 à 200	4 à 12
3	Eaux moyennement minéralisées	Eaux souterraines issues de terrains basiques	200 à 500	7,1 à 7,9	200 à 500	12 à 35
4	Eaux fortement minéralisées et de dureté élevée	Eaux souterraines ou de surface	500 à 1 000	6,8 à 7,5	500 à 1 250	35 à 40
5	Eaux fortement minéralisées et de dureté très élevée	Eaux souterraines profondes	> 1 000	Faiblement alcalin	1 250 à 2 500	40 à 150

3.4.2.1 Type 1 : Eaux très faiblement minéralisées

- Origine : eaux souterraines.
- Minéralisation totale : inférieure à 50 mg.l⁻¹.
- Caractéristiques générales :
 - pH : 5 à 7 ;
 - conductivité : 15 à 70 µS.cm⁻¹ ;
 - dureté totale : inférieure à 3 °f.

Ces eaux se subdivisent en deux groupes.

- *Eaux faiblement agressives*

Saturées en oxygène et pauvres en gaz carbonique excédentaire, elles sont corrosives vis-à-vis des métaux usuels, bien que faiblement agressives.

- *Eaux fortement agressives*

Elles présentent des teneurs en CO₂ excédentaire variant entre 5 et 80 mg.l⁻¹.

3.4.2.2 Type 2 : Eaux faiblement minéralisées

- Origine : eaux de surface.
- Minéralisation totale : 50 à 200 mg.l⁻¹.
- Caractéristiques générales :
 - conductivité : 70 à 200 µS.cm⁻¹ ;
 - dureté totale : 4 à 12 °f.

Ces eaux se subdivisent en trois groupes.

- *Eaux faiblement agressives à froid et légèrement entartrantes à chaud*

Ces eaux sont pauvres en CO₂ excédentaire (5 à 6 mg.l⁻¹), ont des pH compris entre 6,1 et 7, et des teneurs en oxygène de 6 à 7 mg.l⁻¹.

- *Eaux corrosives et agressives*

Ce sont des eaux à pH acide (5,7 à 7), riches en CO₂ excédentaire (5 à 60 mg.l⁻¹), relativement pauvres en oxygène (3 à 5 mg.l⁻¹).

- *Eaux très corrosives et agressives*

Eaux à teneur élevée en chlorure de sodium (100 à 500 mg.l⁻¹).

3.4.2.3 Type 3 : Eaux moyennement minéralisées

- Origine : eaux souterraines issues de terrains basiques.
- Minéralisation totale : 200 à 500 mg.l⁻¹.
- Caractéristiques générales :
 - pH : 7,1 à 7,9 ;
 - conductivité : 200 à 500 µS.cm⁻¹ ;
 - dureté totale : 12 à 35 °f.

Elles se subdivisent en deux catégories.

- *Eaux incrustantes et corrosives par aération différentielle*

Ce sont des eaux riches en oxygène (plus de 9 mg.l⁻¹), exemptes de CO₂ excédentaire, à pH neutre ou faiblement alcalin.

- *Eaux agressives et corrosives à froid, incrustantes et corrosives à chaud*

Ce sont des eaux à teneur moyenne en oxygène (5 à 6 mg.l⁻¹), de pH voisin de 7, à faible teneur en CO₂ excédentaire (1 à 5 mg.l⁻¹).

3.4.2.4 Type 4 : Eaux fortement minéralisées et de dureté élevée

- Origine : eaux souterraines ou de surface.
- Minéralisation totale : 500 à 1 000 mg.l⁻¹.
- Caractéristiques générales :
 - pH : 6,8 à 7,5 ;
 - conductivité : 500 à 1 250 µS.cm⁻¹ ;
 - dureté totale : jusqu'à 40 °f.

Elles se subdivisent en deux catégories.

- *Eaux peu réactives à froid, très incrustantes à chaud*

Ce sont des eaux riches en hydrogénocarbonates et en calcium, avec un pH variant entre 6,8 et 7,5. Elles sont très incrustantes à chaud et forment des tartres carbonatés.

- *Eaux très incrustantes*

Ces eaux, riches en sulfates et en hydrogénocarbonates, ont des pH de l'ordre de 7. Elles forment des dépôts stratifiés, sont très dures et riches en sulfates.

3.4.2.5 Types 5 : Eaux fortement minéralisées et de dureté très élevée

- Origine : eaux souterraines profondes.
- Minéralisation totale : 1 000 mg.l⁻¹ et plus.
- Caractéristiques générales :
 - pH : faiblement alcalin ;
 - conductivité : 1 250 à 2 500 µS.cm⁻¹ ;
 - dureté totale : jusqu'à 150 °f.

Ce sont des eaux à la fois très entartrantes et très corrosives, à cause d'une teneur faible en oxygène et une forte teneur en sulfates.

3.4.3 Classification en fonction de la dureté

3.4.3.1 Type 1 : Eaux très douces et à très faible minéralisation

Ces eaux ont un titre hydrotimétrique (TH) compris entre 1 et 5 °f. Elles sont souvent agressives (le CO₂ libre est presque entièrement sous forme de CO₂ agressif).

3.4.3.2 Type 2 : Eaux de faible dureté et faible minéralisation

Ces eaux ont un TH compris entre 5 et 12 °f. Elles sont très faiblement incrustantes à chaud, souvent agressives et corrosives à froid.

3.4.3.3 Type 3 : Eaux de dureté moyenne

Leur TH est compris entre 12 et 25 °f. Ces eaux sont généralement incrustantes à chaud, et parfois corrosives à chaud par phénomène d'aération différentielle lorsque les dépôts formés très rapidement sont poreux.

3.4.3.4 Type 4 : Eaux très dures

Ces eaux ont un TH compris entre 25 et 50 °f. Elles sont très entartrantes et forment le plus souvent des dépôts hétérogènes générateurs de corrosion par aération différentielle.

3.4.3.5 Type 5 : Eaux anormalement douces et fortement minéralisées

Ce sont des eaux très minéralisées ayant subi un adoucissement par échange d'ions dans le sol. Elles sont riches en hydrogénocarbonate de sodium (TH le plus souvent inférieur au TAC) et en sulfate de sodium. Très minéralisées (plus de 1 000 mg.l⁻¹ de sels dissous), ces eaux sont corrosives de par leur forte teneur en chlorures et surtout en sulfates.

La figure 3.2 illustre la disparité du TH de l'eau distribuée en France (distribution indicative par départements).

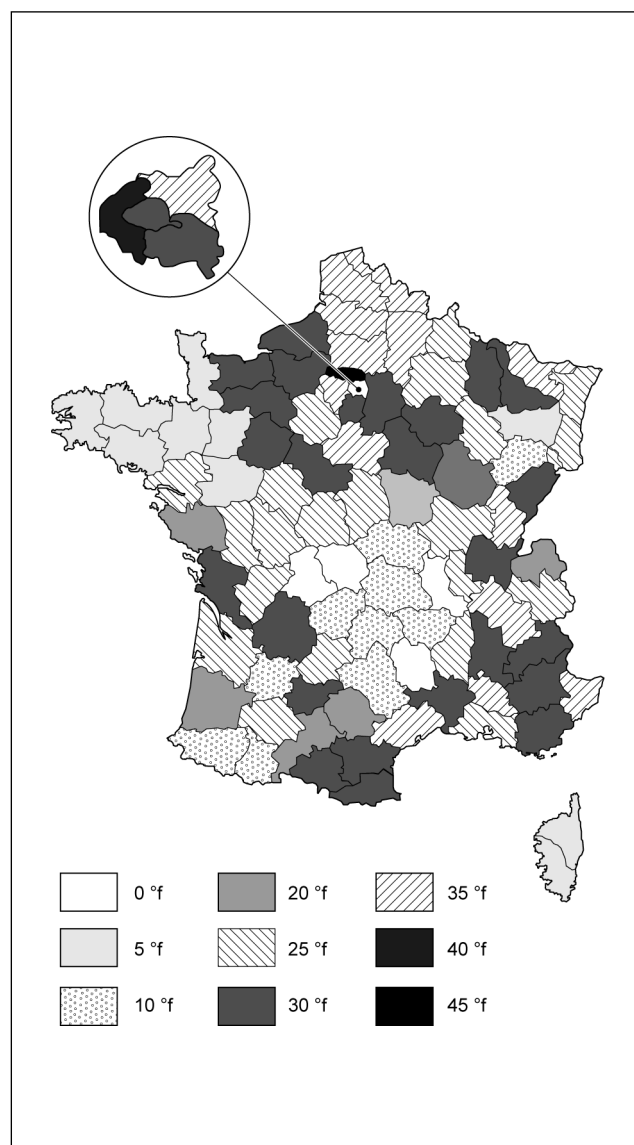


Fig. 3.2 – Dureté des eaux de distribution publique en France