

Ministère de l'Economie,
des Finances et de l'Industrie



Secrétariat
d'Etat à l'Industrie

DIVISION NATIONALE DES EAUX
MINÉRALES ET THERMALES

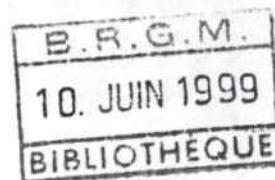
DOCUMENT PUBLIC

*Le traitement du fer et du manganèse
dans les eaux minérales*

Etude réalisée dans le cadre des actions du service public du BRGM 98-J-103

*Rédigé sous la responsabilité de
M. Lopoukhine*

avril 1999
R 40566



Mots clés : Eaux minérales, Captage, Exploitation, Traitement, Fer, Manganèse, Qualité chimique.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Lopoukhine M. (1999) – Le traitement du fer et du manganèse dans les eaux minérales.
Rap. BRGM R 40566, 47 p., 9 fig., 5 tabl.

© BRGM, 1999, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Le fer et le manganèse, abondants à l'état naturel dans tout type de roches, se retrouvent à l'état dissous dans bon nombre d'eaux souterraines, dont les eaux minérales. Ces deux éléments sont solubles à l'état réduit mais insolubles à l'état oxydé.

Le recours, de plus en plus généralisé, au captage de ces eaux à profondeurs relativement importantes, implique que le captage se faisant en milieu réducteur et l'exploitation ou le conditionnement en milieu aéré, il va être nécessaire d'éliminer le fer et le manganèse ou d'en abaisser les concentrations, afin d'éviter des désagréments organoleptiques, ou de se conformer à des normes de qualité chimique dans la bouteille.

Différents procédés existent depuis fort longtemps. Mis au point dans un premier temps pour le traitement des eaux potables, ils ont été transposés au domaine des eaux minérales, avec cependant toutes les contraintes particulières de mise en œuvre imposées par la réglementation spécifique à ces eaux.

De plus, dans les mêmes conditions de captage, on observe également souvent la présence d'ammonium dissous, qui, le cas échéant, vient encore compliquer la mise en œuvre des procédés de traitement envisageables.

Sommaire

1. Généralités	9
1.1. Point de vue réglementaire	9
1.2. Origine du fer et du manganèse.....	11
1.3. Présence dans les eaux minérales	12
1.4. Effets de la présence du fer et du manganèse dans les eaux.....	12
1.4.1. Nuisances techniques	14
1.4.2. Nuisances organoleptiques.....	14
1.5. Rappels de chimie	14
1.5.1. Potentiel d'oxydo-réduction.....	14
1.5.2. Rappel de la chimie du fer et du manganèse.....	15
1.5.3. Cinétique	17
1.6. Normes	17
2. Traitement du fer et du manganèse : approche théorique	21
2.1. Etapes d'oxydation et de précipitation.....	21
2.1.1. L'oxydation.....	21
2.1.2. Aération.....	21
2.1.3. Ozonation	23
2.1.4. Les catalyseurs	25
2.2. Préséparation	27
2.2.1. La décantation	27
2.2.2. La flottation.....	28
2.2.3. La filtration.....	29
2.3. Le traitement biologique	33
3. Enquête de terrain	37
3.1. Personnes rencontrées et sites concernés	37
3.2. Synthèse des points de vue et des problèmes rencontrés	38
3.2.1. Le fer	38
3.2.2. Le manganèse.....	38
3.2.3. L'ammonium	38
3.2.4. L'arsenic	39

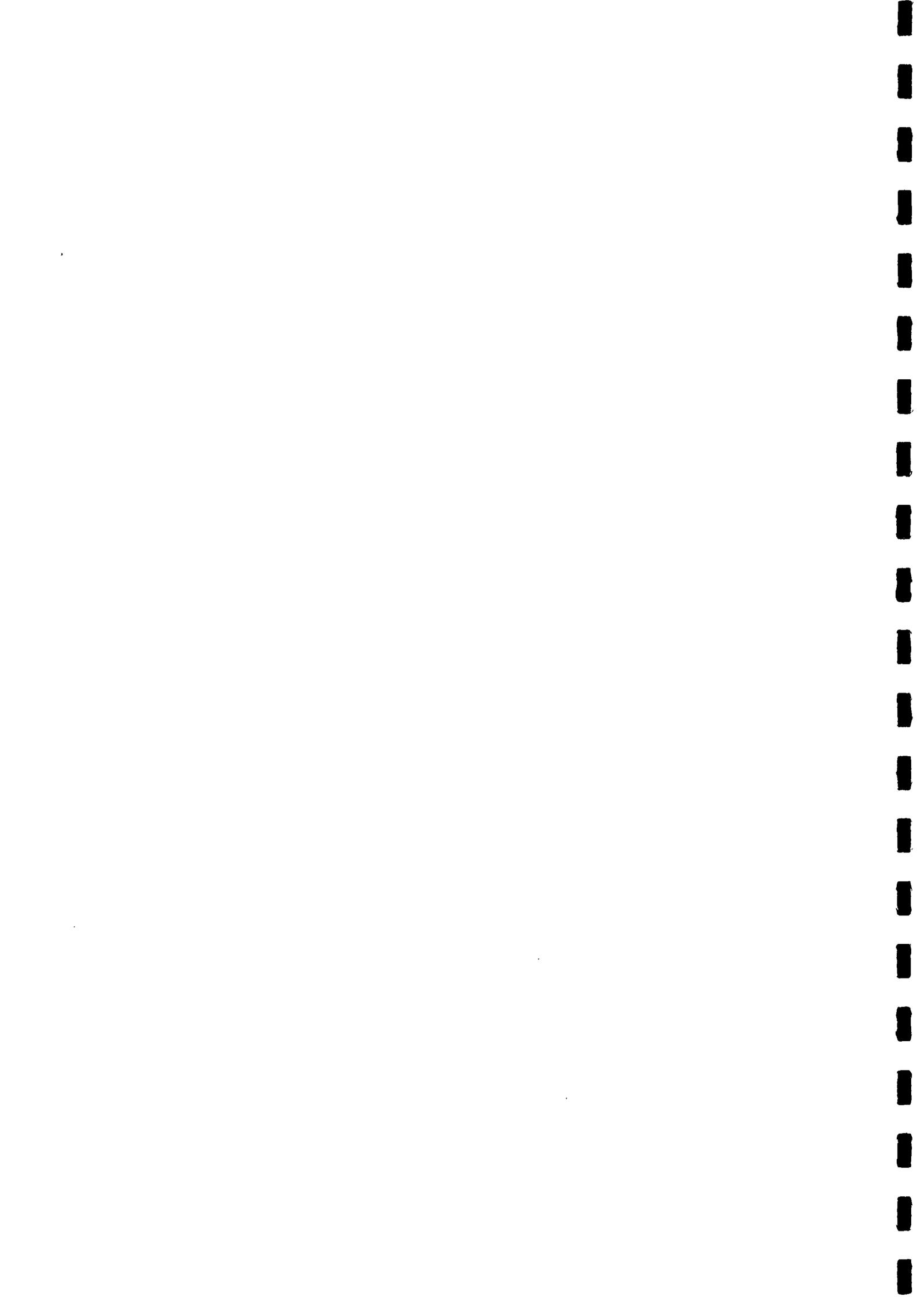
3.3. Les procédés utilisés.....	40
3.3.1. L'aération.....	40
3.3.2. L'ozonation	41
3.3.3. Procédés biologiques.....	41
3.3.4. Les matériaux manganifères.....	43
3.4. Les eaux minérales plates et les eaux minérales gazeuses	45
3.4.1. Les eaux plates	45
3.4.2. Les eaux minérales gazeuses.....	45
4. Conclusions générales	47

Liste des figures

Fig. 1 – Diagrammes Eh-pH du fer et du manganèse.....	16
Fig. 2 – Relation entre la vitesse d'oxydation du fer (2) et le pH de la solution.....	18
Fig. 3 – Oxygénation du manganèse (2).....	18
Fig. 4 – Schéma d'un traitement de déferrisation et de démanganisation par l'ozone.....	24
Fig. 5 – Concentration en fer de l'effluent en fonction du dosage d'ozone	24
Fig. 6 – Exemple d'évolution du manganèse dans l'effluent en fonction du dosage d'ozone.....	26
Fig. 7 – Schématisation idéale d'un flocon lesté d'air	28
Fig. 8 – Evolution du rapport e_{min}/r en fonction de la densité du floc.....	29
Fig. 9 – Cycle de l'azote.....	39

Liste des tableaux

Tabl. 1 – Teneurs en Fe et Mn de quelques eaux minérales.....	13
Tabl. 2 – Comparaison de l'eau avant et après traitement	44
Tabl. 3 – Comparaison des caractéristiques physico-chimiques avant et après filtration	44
Tabl. 4 – Comparaison de l'eau avant et après traitement	44
Tabl. 5 – Performances des filtres	44



Introduction

Cette étude a été réalisée par l'antenne Eaux Minérales du département Eau du BRGM, dans le cadre de ses actions de service public, pour répondre à une préoccupation exprimée conjointement par la Division nationale des Eaux Minérales et Thermales du Secrétariat d'État à l'Industrie et du Bureau de l'Eau de la Direction générale de la Santé.

En effet, dans le cadre de la refonte profonde de la réglementation de l'exploitation des eaux minérales, il est prévu qu'un arrêté, à paraître, précise chaque type de traitement autorisé ainsi que les conditions techniques à respecter pour leur mise en œuvre.

Une « mise à plat » des problèmes qui se posent et des solutions techniques apportées était donc nécessaire ; c'est l'objet du présent rapport.



1. Généralités

1.1. POINT DE VUE RÉGLEMENTAIRE

La directive du Conseil n° 80/777/CEE du 15 juillet 1980 (modifiée par la directive 96/70/CE du 26 octobre 1996) précise en son article 4 :

« 1° Une eau minérale naturelle, telle qu'elle se présente à l'émergence ne peut faire l'objet d'aucun traitement autre que :

- a) la séparation des éléments instables, tels que les composés du fer et du soufre, par filtration ou décantation éventuellement précédée d'une oxygénation, dans la mesure où ce traitement ne modifie pas la composition de cette eau quant aux constituants essentiels qui lui confèrent ses propriétés ;
- b) la séparation des composés du fer, du manganèse et du soufre, ainsi que de l'arsenic de certaines eaux minérales naturelles à l'aide d'un traitement par l'air enrichi en ozone, dans la mesure où ce traitement ne modifie pas la composition de l'eau quant aux constituants essentiels que lui confèrent ses propriétés, et sous réserve que :
 - ce traitement satisfasse aux conditions d'utilisation qui seront déterminées selon la procédure prévue à l'article 12 et après consultation du comité scientifique de l'alimentation humaine institué par la décision 95/273/CE de la commission ;
 - le traitement soit notifié aux autorités compétentes et fasse l'objet d'un contrôle spécifique de la part de celles-ci ;
- c) la séparation des constituants indésirables autres que ceux spécifiés aux points a) ou b), dans la mesure où ce traitement ne modifie pas la composition de l'eau quant aux constituants essentiels qui lui confèrent ses propriétés, et sous réserve que :
 - le traitement soit conforme aux conditions d'utilisation qui seront déterminées selon la procédure prévue à l'article 12 et après consultation du Comité scientifique de l'Alimentation Humaine ;
 - le traitement soit notifié aux autorités compétentes et fasse l'objet d'un contrôle spécifique de la part de celles-ci ;
- d) l'élimination totale ou partielle de gaz carbonique par des procédés exclusivement physiques.

2° Une eau minérale naturelle, telle qu'elle se présente à l'émergence, ne peut faire l'objet d'aucune adjonction autre que l'incorporation ou la réincorporation de gaz carbonique dans les conditions prévues à l'annexe I point III.

3° En particulier, tout traitement de désinfection par quelque moyen que ce soit et, sous réserve du paragraphe 2, l'adjonction d'éléments bactéricides ou tout autre traitement de nature à modifier le microbisme de l'eau minérale naturelle sont interdits ... »

En outre, le décret n° 89/369 du 6 juin 1989 précise (articles 12 et 12bis) :

« Art. 12 – L'article 3 du décret du 28 mars 1957 susvisé est remplacé par les dispositions suivantes :

Art. 3 – Une eau minérale naturelle, telle qu'elle se présente à l'émergence, ne peut faire l'objet d'aucun traitement ou adjonction autres que ceux autorisés par arrêté ministériel et relatifs à :

1. La séparation des éléments instables, par décantation ou filtration, éventuellement précédée d'une oxygénation, ce traitement ne devant pas avoir pour effet de modifier la composition de l'eau dans ses constituants essentiels ;
2. L'élimination de gaz carbonique libre par des procédés exclusivement physiques ;
3. L'incorporation ou la réincorporation de gaz carbonique.

Ces traitements ou adjonctions ne doivent pas avoir pour but ou effet de modifier les caractéristiques microbiologiques de l'eau minérale naturelle.

La même autorisation peut prévoir le transport de l'eau à distance par des canalisations ainsi que son mélange à des eaux de propriétés analogues et de même origine géologique et, le cas échéant, à des gaz provenant de ces mêmes eaux.

Art. 12bis – Sans préjudice des traitements ou adjonctions mentionnés à l'article 3 du décret du 28 mars 1957 modifié susvisé, une eau minérale naturelle, telle qu'elle se présente à l'émergence, peut également faire l'objet des traitements suivants :

- la séparation des composés de fer, du manganèse et du soufre, ainsi que de l'arsenic, à l'aide d'air enrichi en ozone ;
- la séparation de constituants indésirables.

Un arrêté du ministre chargé de la Santé, du ministre chargé de la Consommation et du ministre chargé de l'Industrie, pris après avis du Conseil supérieur d'Hygiène Publique de France, fixe les conditions techniques à respecter pour appliquer les différents types de traitements mentionnés au premier alinéa.

L'application de ces traitements ne doit pas modifier la composition de l'eau minérale naturelle dans ses constituants essentiels, ni avoir pour but de modifier les caractéristiques microbiologiques de l'eau »

1.2. ORIGINE DU FER ET DU MANGANÈSE

Le fer et le manganèse peuvent être d'origine naturelle ou résulter de l'activité humaine.

Le fer est l'un des éléments majeurs de l'écorce terrestre avec des teneurs moyennes de 5 à 10 % ; il peut être présent dans tout type de roche.

Son passage en milieu aqueux s'effectue par dissolution des minéraux des roches ou lessivage des sols, notamment des sols argileux où le fer sert de cation de liaison entre l'argile et la matière organique.

Parmi les activités humaines pouvant constituer des sources de pollution par le fer, on peut citer les effluents industriels, les activités minières (eaux d'exhaure acides), les effluents de station d'épuration, la corrosion des parties métalliques en contact avec l'eau.

A noter que les précipitations peuvent également constituer un apport en fer notable. Des suivis, réalisés aux États-Unis en 1982, ont mis en évidence des apports météoriques de fer pouvant varier de 2 à 5 g/ha.

Le manganèse est présent à l'état naturel dans l'écorce terrestre (concentration moyenne 1 g/kg) ; des concentrations importantes de manganèse précipitent au fond des océans sous forme de nodules à raison de plusieurs milliers de tonnes par an.

On le trouve également en association avec les minéraux du fer, mais à des concentrations trop faibles pour être exploitables.

Dans les minéraux manganiques, le manganèse est présent à des concentrations pouvant aller de 40 % (Rhodochrosite $MnCl_2$) à 70 % (Hausmannite Mn_3O_4).

Le lessivage des sols entraîne un enrichissement des eaux en manganèse.

Sa concentration moyenne dans les sols va de 600 à 900 mg/kg mais avec des variations de 1 à 7 000 mg/kg. Ces variations dépendent du bruit de fond géologique, des activités minières, mais aussi de la transformation des composés du manganèse dans le milieu ambiant, de l'activité des micro-organismes et de sa fixation par les plantes.

En effet, certains végétaux (et cela a été constaté particulièrement chez des conifères et des espèces à feuilles caduques) concentrent le manganèse, surtout dans les jeunes pousses et les graines. On a ainsi constaté en automne, lors de la chute des feuilles, une augmentation des teneurs en Mn de la couche superficielle du sol, à la suite de la libération d'acides humiques complexants, par dégradation de ces matières végétales : le manganèse est le premier élément qui se libère de cette combinaison végétale et qui migre avec les lessivages pluviaux.

Le manganèse et ses sels sont utilisés fréquemment dans l'industrie :

- en métallurgie pour débarrasser le fer de ses impuretés, pour fabriquer des fontes et de l'acier au manganèse. Il entre dans la composition de nombreux alliages de nickel, étain, cuivre et aluminium ;
- dans l'industrie électrique : pour la fabrication d'électrodes au Mn et de piles sèches ;
- en verrerie et en céramique : comme colorant ou oxydant ;
- dans l'industrie chimique : dans la préparation et la manipulation des engrais.

Mais les principales sources de pollution sont les fumées, les poussières et les aérosols, répandus sous forme d'oxyde de manganèse par les industries minières et métallurgiques, les fonderies d'acier et les opérations de soudage et de coupe des métaux. Les quantités déversées dans l'atmosphère par les hauts fourneaux et les fours électriques dépendent surtout de la technique employée et des précautions prises pour lutter contre la pollution.

Par ailleurs, le traitement des eaux par le permanganate (MnO_4) utilisé comme agent oxydant de substances organiques, peut également constituer une source de pollution dans la mesure où le manganèse utilisé va, à plus ou moins long terme, se retrouver à l'état de rejet pouvant passer dans les eaux souterraines.

1.3. PRÉSENCE DANS LES EAUX MINÉRALES

Le tableau 1, extrait du fichier des sources d'eau minérale du ministère de l'Industrie, montre les teneurs en Fe et Mn relevées à l'émergence dans quelques eaux minérales.

Pour ce qui est du fer, on note les valeurs de 46 mg/l (Badoit généreuse), 40 mg/l (Saint-Diery, source Renlaigue), 20 mg/l (Grande source du Volcan à Aizac).

Pour le manganèse, les valeurs les plus élevées ont été mesurées à la source Catherine de Bourbon (Salies-de-Béarn 4,3 mg/l), Diva 1 à Quézac (19 mg/l), Grande source du Volcan à Aizac (2,5 mg/l).

Il est remarquable de constater que la plupart des sources figurant dans le tableau 1 sont constituées par des eaux gazeuses.

1.4. EFFETS DE LA PRÉSENCE DU FER ET DU MANGANÈSE DANS LES EAUX

Des apports nutritionnels de Fe ou de Mn sont indispensables et, en règle générale, les apports éventuels par l'eau de boisson ne constituent qu'une fraction faible de la ration quotidienne.

Dpts	Communes	Noms	Fe mg/l	Mn mg/l
03	Bourbon l'Archambault	Thermale		0,45
	Saint Yorre	Jean Fery	2,65	0,25
07	Aizac	Grande Source du Volcan	20,3	2,5
	Prades	Vernet Ouest	7,9	0,5
	Vals-les-Bains	Lemery	7,6	0,78
		Saint Jean Lachaud	2,7	0,95
12	Cransac	Geneviève	31	1,1
17	Rochefort	Empereur	6,7	0,12
20	Rapaggio	Sorgente Sottana	33,5	3
21	Magnien	Romaine	0,16	1,8
34	Lamalou-les-Bains	Ancienne	21	1,6
	Les Aires	La Vernière	4,2	0,5
	Salvetat sur Agout	Rieumajou-est	12,6	0,98
42	Saint Alban	Forage St Alban	3,64	1,47
	Saint Galmier	Badoit générale	46	0,6
		Badoit Ouest	0,8	0,8
48	Quézac	Diva 1	9,4	1,9
57	Amnéville	Saint Eloi	14,6	0,7
58	St Parize le Châtel	Elysée	7,9	1,4
63	Chateldon	Sergentale	8,7	1,2
	Ardes sur Couze	Lévêque	10,1	0,3
	St Diery	Renlaigue	40	1,20
64	Salies-de-Béarn	Catherine de Bourbon	10,7	4,3
67	Preusdorf	Helions II	5,4	1,66
83	Le Luc	Sophie	0,014	0,4
974	Cilaos	Irénée	7,2	0,68

Tabl. 1 - Teneurs en Fe et Mn de quelques eaux minérales.

Le fer est un élément nécessaire à tous les organismes vivants ; le corps humain en contient de 3 à 5 g dont les 2/3 environ seraient liés à l'hémoglobine. Une fraction notable de ce fer est également concentrée dans la moelle osseuse et le cœur.

Le manganèse est également indispensable à l'organisme (participation au métabolisme de lipides, synthèse du cholestérol et interventions dans la croissance des cartilages) ; l'apport moyen journalier total en manganèse est compris entre 2 et 3 mg/jour, dont l'eau ne peut représenter qu'une faible partie. On ne connaît qu'un cas exceptionnel d'intoxication par le manganèse dû à la pollution de captages d'eau potable par des déchets enterrés à proximité.

Les nuisances liées à la présence de fer et manganèse dans les eaux souterraines sont surtout de type technique et organoleptique.

1.4.1. Nuisances techniques

Colmatage des ouvrages d'exploitation par précipitation en présence d'oxygène et formation de dépôts de fer et manganèse : ce processus est dû à des réactions d'oxydoréduction et également à l'intervention des ferrobactéries qui peuvent, soit utiliser le fer comme source d'énergie (oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}), soit précipiter le fer complexé en dégradant le ligand organique du complexe.

1.4.2. Nuisances organoleptiques

Elles sont essentiellement d'ordre gustatif et visuel.

Le goût sera métallique (Fe) ou amer (Mn) ; les précipités sous l'action de l'oxydation de l'eau seront :

- trouble colloïdal jaune orangé (Fe) ;
- précipités granuleux noirs (MnO_2).

Ces précipités entraîneront une salissure des installations ou des récipients ; leur présence dans le fond des bouteilles d'eau conditionnée rendra celles-ci difficilement commercialisables.

1.5. RAPPELS DE CHIMIE

Le fer et le manganèse coexistent généralement dans les eaux souterraines et celles-ci, en fonction de leur pH et de la présence ou non d'oxygène, constitueront des milieux oxydants ou réducteurs.

1.5.1. Potentiel d'oxydo-réduction

Dans ce type de milieu, certains corps peuvent se présenter sous forme oxydée ou réduite et passent de l'une à l'autre par gain d'électron (réduction) ou cession d'électron (oxydation).

Un couple forme oxydée - forme réduite, donc constitué par le donneur et l'accepteur d'électron, est appelé système oxydo-réducteur.

Exemple : $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$

Cette possibilité de réaction est caractérisée par le potentiel d'oxydo-réduction.

$$E_o = E_n + \frac{K}{n} \log \frac{(forme\ oxydée)}{(forme\ réduite)}$$

Où E_n est le potentiel dit normal correspondant à l'équilibre (forme oxydée) \leftrightarrow (forme réduite), et n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction d'oxydo-réduction.

Les potentiels d'oxydo-réduction sont exprimés en mV et mesurés par un couple d'électrodes dites électrode à hydrogène (1 électrode inerte platine ou or) et 1 électrode de référence (calomel généralement).

Le potentiel mesuré est positif ou négatif par rapport à l'électrode au calomel et doit être rapporté au potentiel de l'électrode à hydrogène ($A = + 0,248$ V).

La connaissance des potentiels d'oxydo-réduction permet de pressentir les comportements respectifs des corps en présence ; si un corps A possède un potentiel normal (à 25°C) plus élevé qu'un corps B, il l'oxydera ; le corps B est alors considéré comme réducteur de A.

Dans la pratique, le passage d'une forme oxydée à une forme réduite se fait le plus souvent par utilisation d'un autre corps, passant lui-même par la transformation inverse selon le schéma :



Exemple :



1.5.2. Rappel de la chimie du fer et du manganèse

L'exemple de la réaction précédente montre que pour la réaction d'oxydation de Fe et Mn, le pH et son contrôle jouent un rôle primordial qui est illustré par les diagrammes pH-potential permettant de définir les champs de stabilité des différentes espèces (fig. 1).

On peut notamment constater deux faits :

- aux valeurs de pH des eaux souterraines ($5,4 < \text{pH} < 8$), le fer et le manganèse dissous sont présents sous forme divalente Fe^{2+} et Mn^{2+} et il suffit de les oxyder (ou d'agir sur le pH) pour les faire passer sous forme insoluble ;
- l'ion Mn^{2+} peut exister à un potentiel plus élevé que Fe^{2+} , il sera donc plus difficile à oxyder.

Dans la réalité, la présence dans les eaux souterraines d'autres espèces ioniques, notamment HCO_3^- , SO_4^{2-} , de silicates ou la présence de matières organiques, peuvent contribuer à stabiliser le fer et le manganèse sous forme de complexes et à accroître la difficulté de leur oxydation.

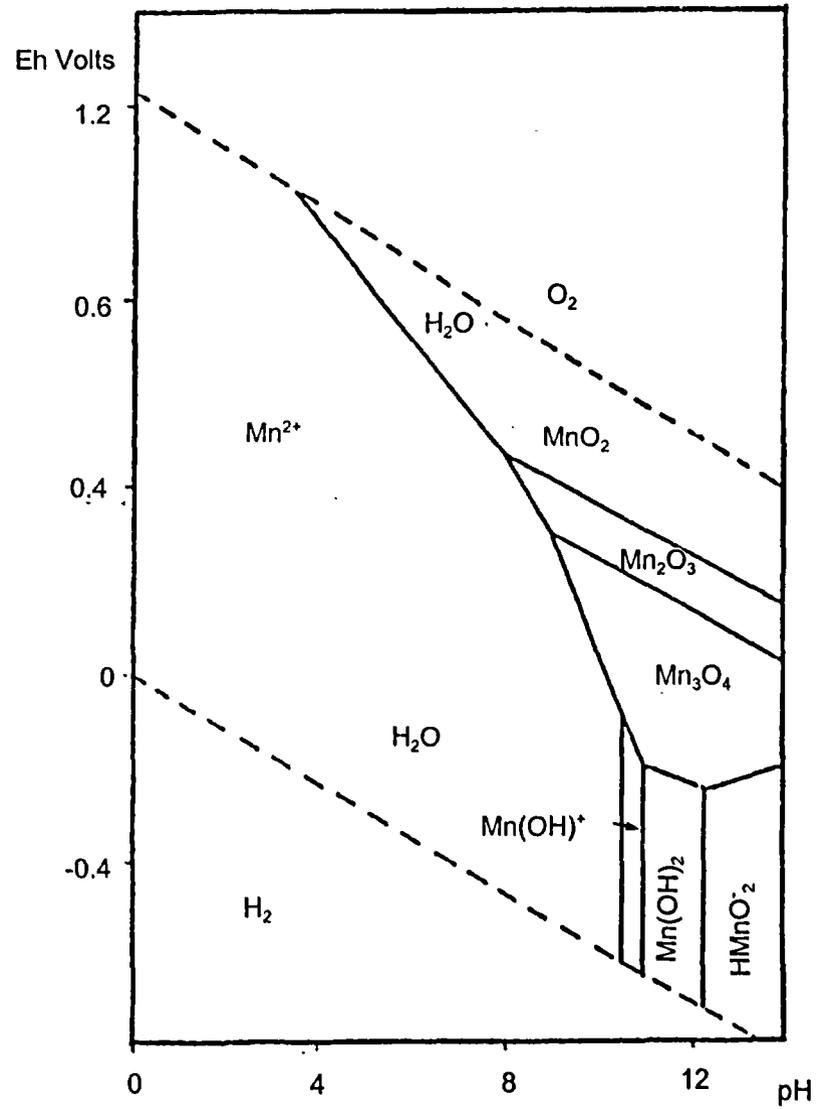
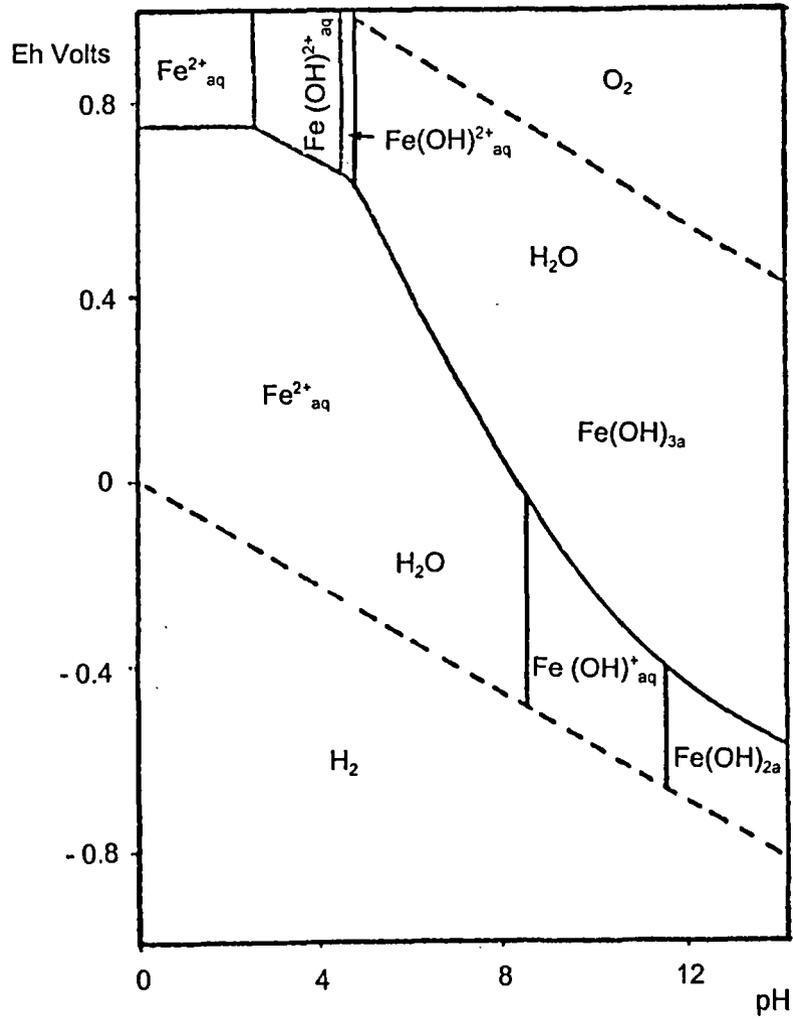
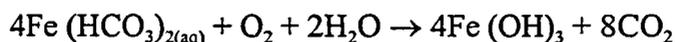


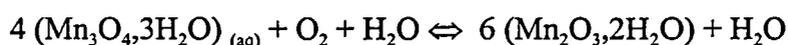
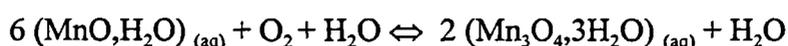
Fig. 1 - Diagrammes Eh-pH du fer et du manganèse.

Dans le cas d'une eau bicarbonatée (cas des eaux minérales gazeuses), les réactions s'écriront :

- pour le fer :



- et pour le manganèse, le processus sera plus compliqué ; on peut le décomposer en :



1.5.3. Cinétique

Les vitesses d'oxydation du fer et du manganèse sont directement liées à la teneur en oxydant et à la valeur du pH.

La figure 2 montre comment, pour une solution de fer et une pression d'oxygène donnée, l'oxydation est accélérée pour des valeurs de pH > à 7-.

La figure 3 montre que la cinétique d'oxydation du manganèse ne devient appréciable que pour des valeurs de pH > à 9.5.

Ces deux figures illustrent les difficultés techniques auxquelles on sera confronté en matière d'eaux minérales :

- si pour éliminer le fer on peut concevoir d'obtenir des vitesses d'oxydation et donc des dimensionnements d'installations admissibles, et ce, pour des pH compatibles avec les valeurs naturelles des eaux à traiter, dans le cas du manganèse, l'oxydation n'atteint des vitesses appréciables que pour des valeurs de pH rarement rencontrées dans la nature ; si l'on veut rester dans des dimensions d'installations raisonnables, il n'existe que deux possibilités :

- . soit recourir à des techniques chimiques permettant de travailler à pH très élevé, ce qui est interdit ;**
- . soit avoir recours à des techniques d'oxydation plus efficaces (oxydant plus puissant ou catalyse de l'oxydation).**

1.6. NORMES

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de normes applicables aux eaux minérales concernant le fer et le manganèse.

Dans ses travaux préparatoires, la commission du Codex Alimentarius propose pour le manganèse une valeur limite de 2 mg/l.

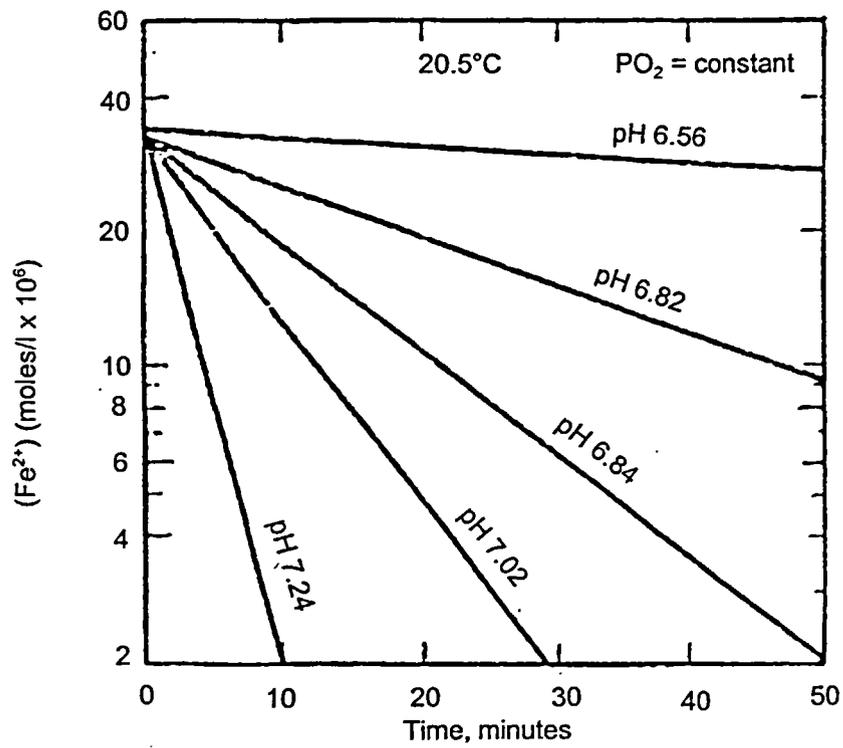


Fig. 2 – Relation entre la vitesse d'oxydation du fer (II) et le pH de la solution.

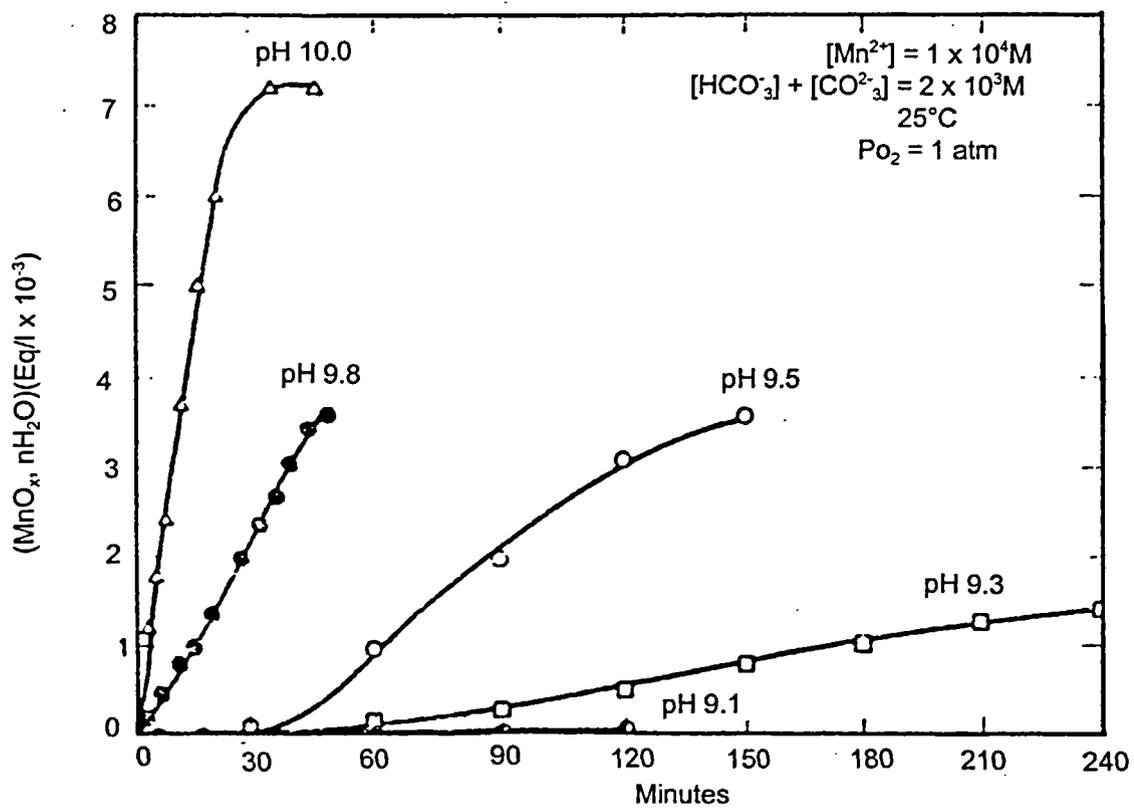
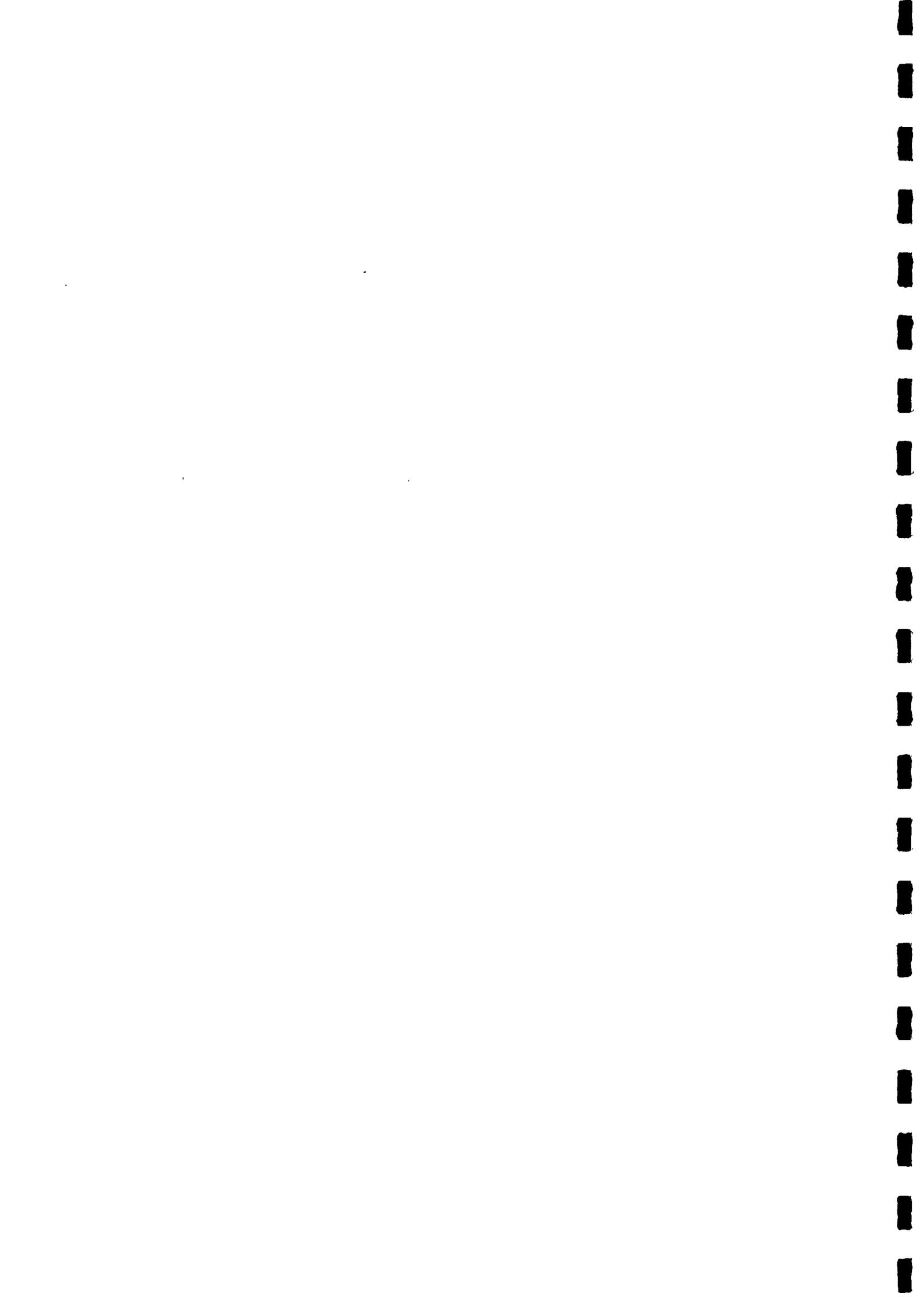


Fig. 3 – Oxygénation du manganèse (II).

Néanmoins, si l'on se fixe comme règle que les traitements appliqués aux eaux minérales ont pour objectif d'éviter l'apparition de nuisances organoleptiques, on peut considérer que les techniques mises en œuvre auront pour but de ramener les concentrations présentes en deçà des normes de potabilité des eaux destinées à la consommation humaine, à savoir, 0,2 mg/l pour Fe^{++} et 0,05 mg/l pour Mn^{++} (décret du 3.1.1989).



2. Traitement du fer et du manganèse : approche théorique

Il consiste en trois étapes de base :

- une première étape d'oxydation et de précipitation du fer et du manganèse ;
- une pré-séparation éventuelle de ces substances précipitées peut être réalisée par décantation ou flottation ;
- une filtration, qui élimine définitivement le fer et le manganèse dans l'eau traitée.

C'est en modulant les différentes combinaisons de ces étapes que l'on doit arriver à mettre au point des solutions techniques adaptées aux différents types d'eau.

2.1. ÉTAPES D'OXYDATION ET DE PRÉCIPITATION

2.1.1. L'oxydation

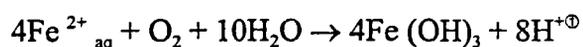
Dans les eaux naturelles, dont le pH est supérieur à 4, le fer ferrique ne peut pas exister sous forme ionique dissoute. Le fer dissous est nécessairement divalent et il suffit de l'oxyder en fer ferrique pour obtenir sa précipitation et sa séparation. Il en est de même pour le manganèse qui, de Mn (II) dissous, passe à des oxydes de Mn (IV) solides. Cette oxydation peut s'effectuer par simple aération (par l'air ou par l'oxygène). Mais elle est alors relativement inefficace pour l'élimination du manganèse qui peut nécessiter l'emploi d'oxydants plus forts comme l'ozone (ou pour les eaux banales le chlore, le bioxyde de chlore ClO_2 , ou le permanganate).

Par ailleurs, l'utilisation de catalyseurs peut être très efficace pour compléter cette étape.

2.1.2. Aération

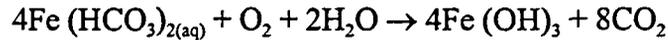
Cette étape constitue dans tous les cas le premier stade du traitement ; indépendamment de l'oxydation du fer et du manganèse dissous, elle permet également l'élimination éventuelle de H_2S , et d'apporter l'oxygène nécessaire à la nitrification éventuelle de l'ammonium.

La réaction d'oxydation du fer par l'oxygène de l'air (ou pur) peut s'écrire :

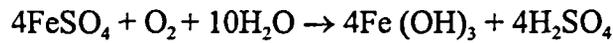


En fait, dans la réalité :

. si les eaux sont bicarbonatées, la réaction réelle est :

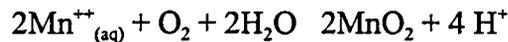


. si les eaux sont sulfatées :

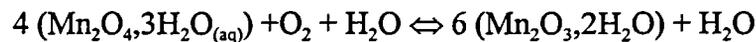
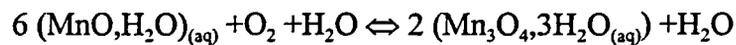


La stoechiométrie de la réaction 1 montre qu'il faut 0,14 mg de O₂ pour oxyder 1 mg de Fe⁺⁺, correspondant à une production de 1,92 mg de Fe(OH)₃.

L'oxydation du manganèse s'écrit :



Si l'eau est bicarbonatée, la réaction réelle est plus complexe et peut se décomposer en :



Cinétique d'oxydation

La vitesse d'oxydation est favorisée par l'augmentation du pH et de la pression partielle d'oxygène.

A titre de comparaison, le tableau ci-après montre que l'oxydation du fer est généralement rapide pour un pH > 7 et qu'il faut un pH > 9 pour que le manganèse précipite en deux heures :

	PH	Temps d'oxydation
Fe	< 7 7,5	2 heures 1/4 d'heure
Mn	< 9 > 9,5	> 4 heures 2 heures

En l'absence de traitement chimique, dans le domaine de pH des eaux naturelles (proches de la neutralité), on constate instantanément, que si le traitement du fer par oxydation à l'air est envisageable, l'élimination du manganèse, de par sa cinétique beaucoup plus lente, entraînerait des installations extrêmement importantes correspondant à des durées d'oxydation inenvisageables au niveau industriel.

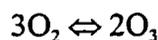
Techniques d'aération

- **ruissellement en nappe mince** : l'eau chute d'un étage à l'autre, en lame mince, en cascade sur une série de déversoirs (aérateur à plateaux avec ou sans pulvérisation, à tirage naturel d'air ou avec ventilation ou aération sur colonne à garnissage) ;
- **aération par barbotage** : injection de l'air dans l'eau ;
- **pulvérisation de l'eau** : elle est effectuée par des tuyères placées sur un ou plusieurs collecteurs ramifiés qui ont pour but d'augmenter l'interface air-eau ;
- **injection d'air ou d'oxygène surpressé** : cela permet de disperser le gaz sous pression dans la masse liquide.

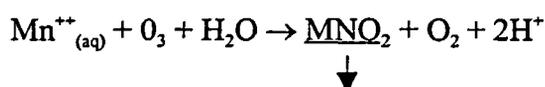
Une comparaison de la pulvérisation et de l'aération sous pression montre qu'à perte de charge égale, la longévité (en heures) et la capacité de rétention des filtres (en g de Fe/m²) sont plus faibles pour la deuxième méthode.

2.1.3. Ozonation (fig. 4)

L'ozone est produit à partir de l'oxygène de l'air ambiant par l'utilisation de décharges électriques, de radiations isotopiques ou de méthodes chémonucléaires :



L'oxydation du manganèse se fait selon :



Elle fait théoriquement intervenir 0,87 mg d'O₃ pour oxyder 1 mg de Mn⁺⁺ ; mais en réalité, la dose nécessaire est comprise entre 1,5 et 5 fois la teneur en Mn⁺⁺.

En effet, O₃ agit de façon très complexe :

- par son pouvoir redox ;
- par des réactions d'addition qui entraînent la formation d'ozonides instables ;
- par l'effet catalytique au niveau de l'O₂ présent dans l'air ozoné.

Généralement, le temps de contact est de 2 à 6 minutes. Mais pour améliorer une éventuelle étape de floculation, le temps de contact doit être plus court (environ 2 mn) et la vitesse de traitement, telle que l'ozone résiduel, commence juste à apparaître dans l'eau (teneur < 0,1 mg/l d'O₃).

La figure 5 donne la concentration en fer soluble dans l'effluent d'une colonne de traitement, en fonction de la quantité d'ozone. Elle montre l'efficacité de l'ozone, dont une concentration de l'ordre de 2 mg/l oxyde pratiquement la totalité de Fe (II) avant que l'eau ne quitte la colonne.

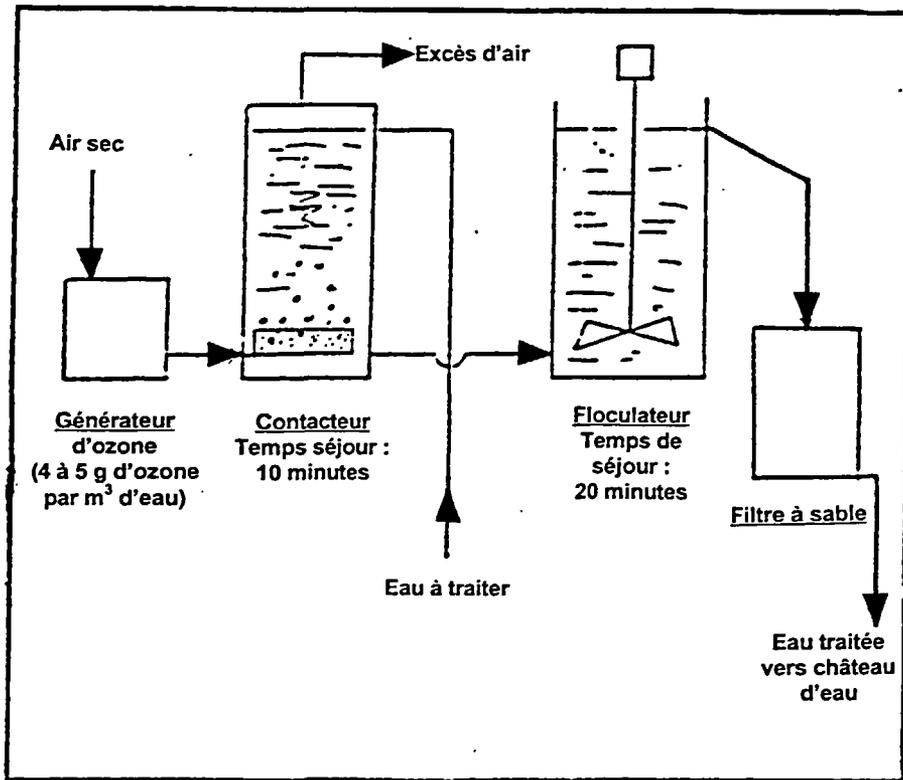


Fig. 4 – Schéma d'un traitement de déferrisation et de démanganisation par l'ozone.

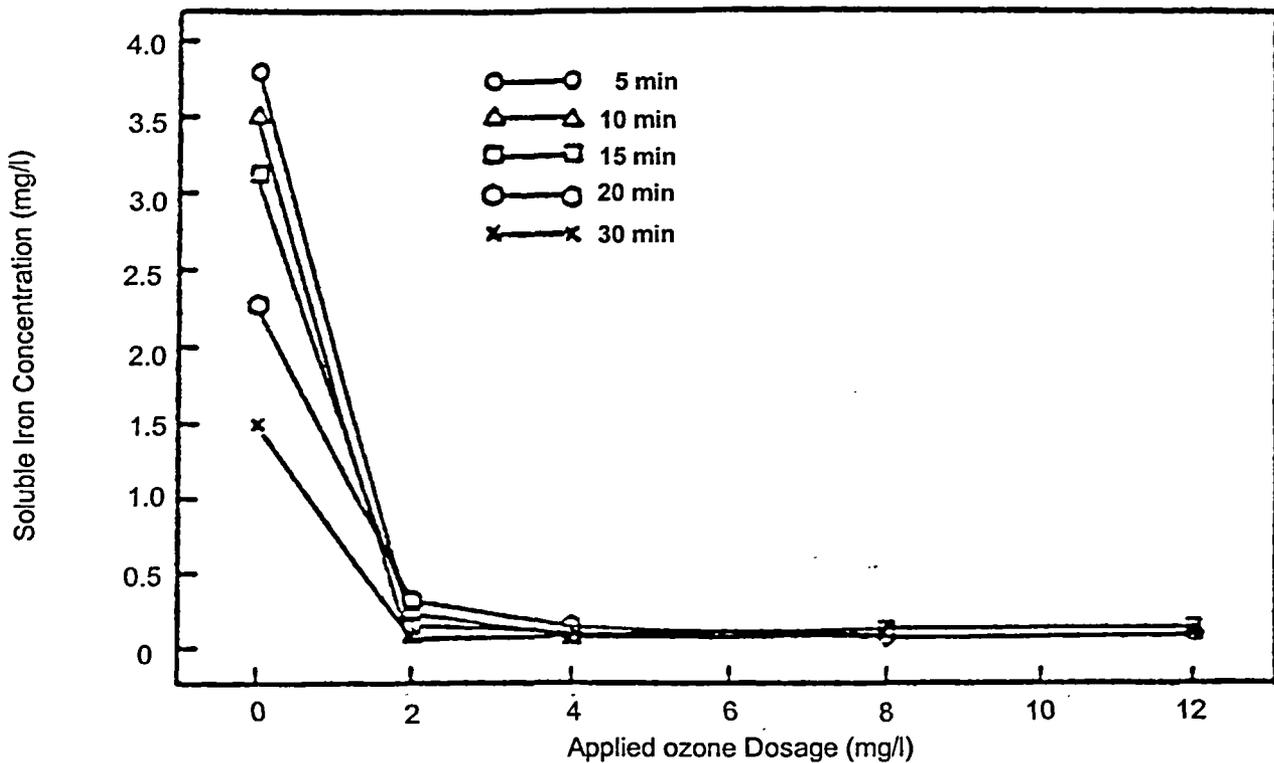


Fig. 5 – Concentration en fer de l'effluent en fonction du dosage d'ozone.

La figure 6 donne la concentration en manganèse soluble en fonction de la teneur en O_3 .

Pour une concentration de 2 mg/l d' O_3 , seule une petite quantité de manganèse est oxydée dans la colonne. L'augmentation de la dose à 4 mg/l d' O_3 améliore considérablement cette oxydation (la teneur en Mn est inférieure à 0,1 mg/l).

Les avantages de l'utilisation de l'ozone sont nombreux :

- elle permet une oxydation rapide et efficace du fer dans un milieu acide (alors que l'oxydation par l'air demande un pH supérieur ou égal à 8 de préférence) ;
- elle évite théoriquement l'utilisation de produits chimiques, puisque l'ozone est produit à partir de l' O_2 de l'air ;
- d'autre part, l'excès de réactif se détruit rapidement dans l'eau traitée, du fait de sa grande instabilité.

Mais elle présente certains inconvénients :

- sa mise en œuvre est coûteuse ;
- il a été démontré que l'ozonation, surtout à faible dose, entraînait parfois la formation de composés organiques plus complexes que les composés préexistants dans l'eau, composés qui peuvent favoriser la clarification mais persister dans l'eau clarifiée. Il faut alors procéder à une oxydation plus poussée (postozonation) ou à une rétention par adsorption (charbon, actif), voire les deux pour plus de sécurité.
- de plus, si l'oxydation est trop forte, elle peut aboutir à la redissolution du manganèse sous forme de MnO_4^- (créant une eau rose). Par ailleurs, l'ozonation appliquée à des eaux contenant des bromures peut entraîner la formation de bromates réputés cancérigènes ;
- enfin, pour ce qui concerne les eaux minérales, son impact sur la flore banale de l'eau, bien que n'étant pas évalué, est certainement important.

Il convient de rappeler que, si le principe du recours à l'air ozoné est admis dans la directive européenne et le décret du 6 juin 1989 (cf. § 1), les arrêtés précisant ses conditions d'emploi ne sont toujours pas parus.

2.1.4. Les catalyseurs

On a observé un phénomène de catalyse sans apport extérieur, qui était dû à la présence dans les filtres utilisés de dépôts antérieurs de MnO_2 ou de $Fe(OH)_3$; il rend, dans certains cas, possible l'oxydation de MnO_2 dans des délais raisonnables et à un pH compatible avec les eaux naturelles (≈ 7.5).

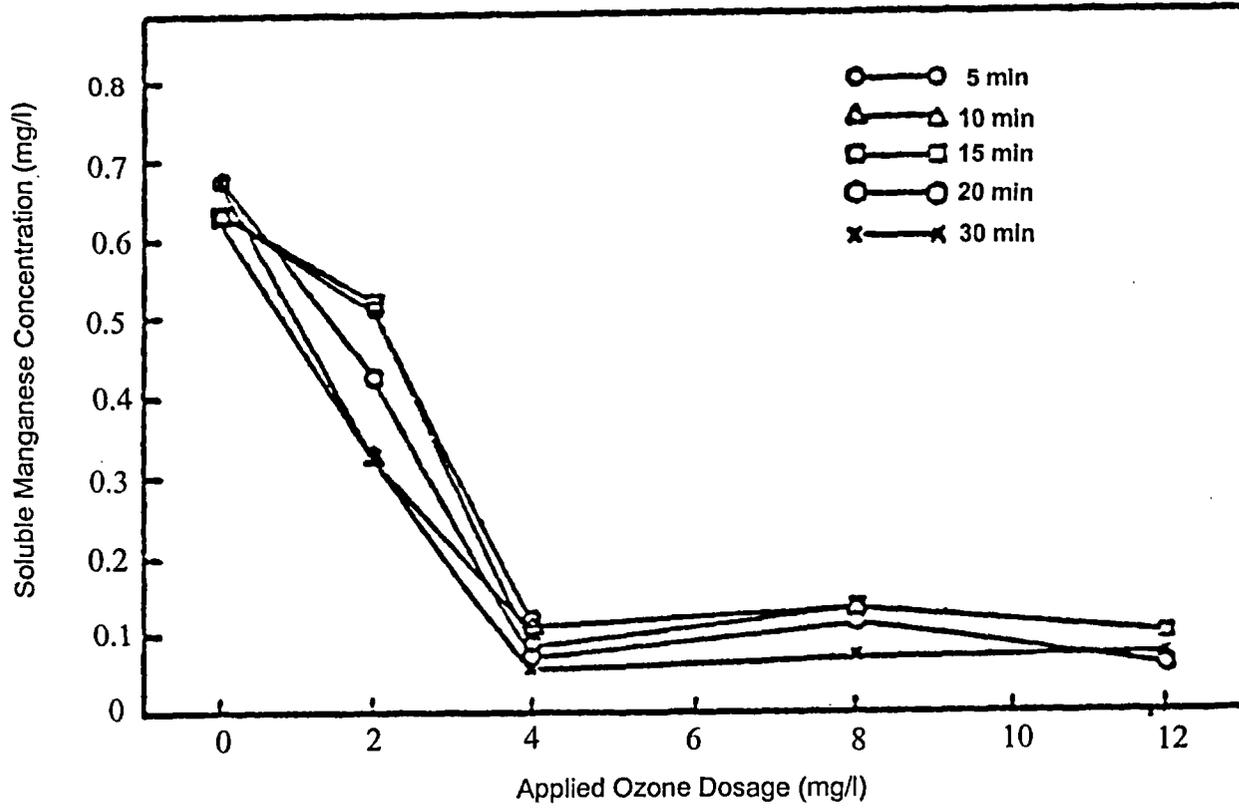


Fig. 6 – Exemple d'évolution du manganèse dans l'effluent en fonction du dosage d'ozone.

Pour exploiter cette propriété, on utilise maintenant des matériaux filtrants préconditionnés :

- nodules polymétalliques ;
 - sable plus pyrolusite (MnO_2) pulvérisée ;
 - zéolite naturelle (glaucosite) ou sable vert
 - charbon de bois sulfoné.
- } recouverts d'oxydes de manganèse par
} procédés alternés au $MnSO_4$ et au
} $KMnO_4$

Ces filtres fonctionnent comme échangeurs d'électrons : MnO_2 , oxyde $Fe(II)$ et $Mn(II)$ (précipités et retenus dans la masse filtrante) et est lui-même réduit à l'état de sesquioxyde Mn_2O_3 . La boue d'hydroxyde de fer peut également jouer un rôle catalytique.

2.2. PRÉSÉPARATION

Si l'eau est peu chargée, on réalise une filtration directe. Dans le cas contraire, la « préséparation » a pour but d'éviter un colmatage trop rapide des filtres, c'est-à-dire des cycles courts et des crevaisons brutales qui nécessiteraient une consommation élevée en eau de lavage.

2.2.1. La décantation

La technique de décantation consiste parfois à faire circuler l'eau floculée à travers un lit de boues, pulsé ou non, éventuellement surmonté par une garniture de plaques partiellement immergées dans le lit.

Il en existe différents types (rectangulaires, circulaires) ou plus perfectionnés (décantateurs lamellaires), qui permettent de multiplier dans un même équipement les surfaces de séparation eau/boue. On estime généralement que la décantation, qui est l'étape de clarification la plus couramment employée, est nécessaire pour des teneurs initiales en fer supérieures à 10 mg/l.

Pour les eaux à faible turbidité, douces et fortement colorées qui produisent des floccs légers, la décantation n'est pas applicable. C'est pour cette raison que la flottation à l'air dissous, qui était auparavant peu utilisée en Europe (sauf en Scandinavie), a suscité ces dernières années un intérêt considérable comme alternative à la sédimentation.

2.2.2. La flottation

La flottation consiste en l'adsorption de microbulles d'air de 40 à 50 µm de diamètre sur les particules. Les flocons ainsi lestés d'air remontent à la surface du bassin et peuvent être retirés par raclage mécanique.

La figure 7 est la schématisation idéale du flocon lesté d'air. Il obéit à la relation simplifiée :

$$\frac{e \text{ min}}{r} = \sqrt[3]{d \text{ flocc}^{-1}}$$

- avec : $e \text{ min}$ = épaisseur de la couche d'air pour laquelle la densité du flocc lesté d'air vaut 1 g/cm³
 $d \text{ flocc}$ = densité du flocc avant l'adsorption d'air
 r = rayon du flocc avant l'adsorption d'air.

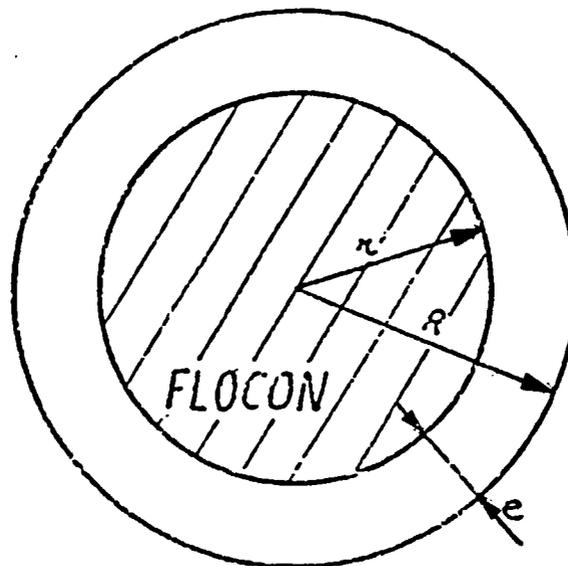


Fig. 7 – Schématisation idéale d'un floccon lesté d'air.

D'après la figure 7 qui l'illustre, on voit qu'il faut fixer d'autant plus d'air sur le flocc que celui-ci a une densité élevée et un grand rayon.

Cet air est fourni par un microbullage qui s'obtient par la détente (à pression atmosphérique) d'un flux d'eau pressurisé à environ 6 kg/cm², à l'entrée de l'appareil. Cette eau est en général une partie recyclée de l'eau traitée.

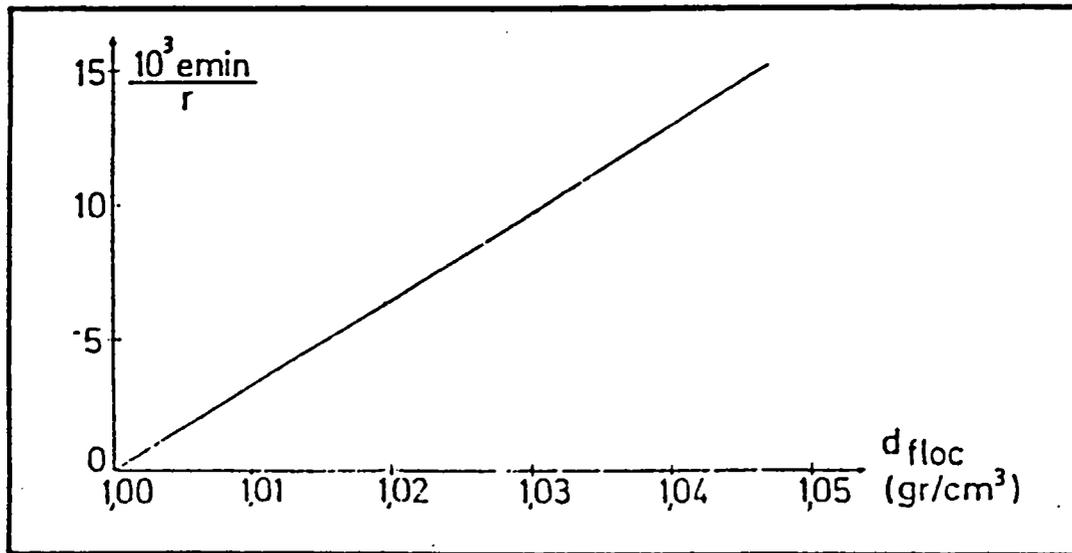


Fig. 8 – Evolution du rapport e_{min}/r en fonction de la densité du floc.

Les frais de la flottation sont plus élevés que ceux de la décantation. Toutefois, la flottation présente de nombreux avantages :

- l'eau traitée est de meilleure qualité ;
- les charges hydrauliques peuvent être élevées ; de ce fait, les installations sont plus petites ;
- le temps de contact est plus court ;
- elle peut être mise en route rapidement et fournit de l'eau de qualité convenable au bout de 45 minutes ;
- elle se prête au régime arrêt-démarrage car elle ne nécessite pas, comme dans le cas de la décantation verticale, de restabiliser un lit de boues ;
- la concentration en solides des boues est plus élevée (de 3 %) que celles produites par la décantation.

Ces deux techniques, notamment la flottation, sont en réalité rarement utilisées dans le traitement des eaux minérales.

2.2.3. La filtration

Cette étape suit l'étape éventuelle de décantation ou de flottation ; dans ce cas elle fixe les matières floculées qui n'ont pas été retenues.

L'efficacité de l'élimination du fer et du manganèse dépend de la technique de filtration, du type de répartition de la masse filtrante (homogène ou en bicouche) et du matériau lui-même, qui se caractérise par la porosité entre les grains, leur aire spécifique, les propriétés électrocinétiques et de sorption de leur surface.

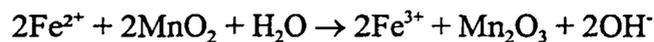
a) Matériaux traditionnels

- le sable. Les filtres à couche de sable homogène conviennent dans la majorité des cas, à condition de bien choisir la vitesse, la granulométrie et la hauteur de la couche. Ce type de filtre demande une faible charge hydraulique. Le sable est généralement constitué par du sable siliceux ;
- l'antracite peut également être utilisée ;
- des matériaux à forte surface spécifique : pouzzolane, schistes expansés ;
- certains de ces matériaux peuvent être utilisés en combinaison dans les filtres multicouche.

Des réalisations pour l'eau d'adduction publique ont utilisé la mousse de polystyrène.

b) Les matériaux manganisés

- rôle catalytique de MnO_2 . Comme on l'a vu dans le paragraphe sur la catalyse, MnO_2 a le rôle d'échangeur d'électron. Il oxyde $Fe(II)$ et $Mn(II)$ qui précipitent et sont retenus par la masse filtrante et est lui-même réduit à l'état de sesquioxyde Mn_2O_3 , selon par exemple :



Pour enrober les grains du filtre d'oxydes de manganèse, on fait passer une solution de $KMnO_4$ et des sels de manganèse. Par la suite, la régénération du MnO_2 épuisé se fait par le passage d'une solution de MnO_4^- ou ClO^- qui réoxyde Mn_2O_3 .

Ce type de filtre n'est utilisable que pour des eaux, dépourvues de matière organique, à faibles teneurs en Fe et Mn.

- sables manganisés. On utilise du sable ordinaire ou plus couramment des sables verts ou zéolites : il s'agit d'une combinaison de glauconite du New-Jersey, de $MnSO_4$ et de K_2SO_4 qui aboutit à la formation d'un lit filtrant de grains de sable contenant des oxydes de manganèse.

En utilisant un tel matériau, on arrive par exemple à réduire 1,7 mg/l de manganèse à moins de 0,1 mg/l à pH : 7,2. Il faut environ 3 g/l de $KMnO_4$ pour sa régénération.

- nodules polymétalliques. L'utilisation de ces nodules repose sur deux observations :
 - . leur dimension varie du centimètre à la dizaine de centimètres et ils sont formés de couches successives d'oxyde de manganèse et de fer dont on connaît les propriétés catalytiques ;
 - . ce matériau possède une structure poreuse très divisée, favorable aux réactions de surface.

Les « chances » que ce matériau a de fixer certains éléments sont d'autant plus grandes que ces éléments peuvent intervenir dans la composition et la formation du matériau naturel.

Des essais ont été réalisés qui comparent l'efficacité de trois types de matériau filtrant :

- nodules Walda : 40 cm³ qui correspondent à 40 g ; diamètre des particules de 1 à 2,5 mm ;
- pyrolusite : 40 cm³ qui correspondent à 40 g ; diamètre des particules de 5 à 10 µm ;
- sable manganisé : 40 cm³ qui correspondent à 64 g ; diamètre des particules de 1 à 1,5 mm.

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant. Ils montrent la supériorité des nodules, aussi bien vis-à-vis de la teneur en manganèse résiduelle, que de la rapidité de l'épuration.

Pour réactiver ce matériau, on le laisse au contact d'une solution de Mn²⁺. On observe alors que la concentration en Mn²⁺ décroît avec le temps.

Temps en mn	Nodules		Pyrolusite		Sable	
	[Mn ²⁺] en mg/l	Mn ²⁺ résiduel en %	[Mn ²⁺] en mg/l	Mn ²⁺ résiduel en %	[Mn ²⁺] en mg/l	Mn ²⁺ résiduel en %
0	8,50	100,0	8,00	100,0	9,60	100,0
5	5,60		7,72	96,4	9,00	93,7
10	4,05	65,9	7,68	96,2	8,60	89,6
15	2,70	47,6			8,30	86,5
25	1,30	31,8	7,50	93,7	7,40	77,1
35	0,70	15,3	4,6	57,5	7,30	76,0
45	0,50	8,2	3,00	37,5	6,70	69,8
60		5,9	2,45	30,6	6,70	69,8
75			1,60	20,0	6,40	66,7
90	0,15		1,35	16,9	6,30	65,6
120	0,10	1,8	0,90	11,2	5,70	59,4
150		1,2	0,25	3,1	5,20	54,2
180					5,15	53,6
250			0,35	4,4	4,80	50,0

Il n'existe pas, à notre connaissance, d'exploitation d'eau minérale ayant recours à ces nodules.

c) Répartition de la masse filtrante

Dans le cas le plus général, le sens de filtration est descendant. Selon le type de lavage adopté, on distingue trois types de filtration qui correspondent à des choix de granulométries différentes :

- la filtration sur couche de matériau homogène : le lavage de ce matériau est effectué à l'air et à l'eau, sans expansion hydraulique lors de la phase finale de rinçage. Il en résulte une homogénéité parfaite de la couche de filtration : la granulométrie du matériau filtrant est la même à la base et au sommet de la couche filtrante. Au cours du cycle de filtration, le front de filtration s'établit et progresse régulièrement, ce qui facilite la maîtrise du cycle de filtration ;
- filtration sur couche de matériau hétérogène. Lorsque le lavage s'effectue avec seulement de l'eau, ou comporte en phase finale un rinçage avec mise en expansion hydraulique du matériau, on observe un classement du matériau filtrant dont la couche n'est plus homogène. Les grains les plus gros sont à la base de filtre, alors que les grains les plus fins sont au sommet. Au cours du cycle de filtration, le matériau fin reçoit l'eau à épurer contenant toutes les matières à retenir, alors que le matériau le plus gros reçoit une eau plus propre : la maîtrise du cycle de filtration est alors plus difficile, les cycles sont plus courts, étant donné l'effet de tamisage que le matériau fin réalise à la surface du filtre ;
- filtration à plusieurs couches filtrantes : les observations précédentes ont conduit à mettre en œuvre une filtration comportant deux couches filtrantes (= filtration bicouche), voire plusieurs couches filtrantes (= filtration multicouche).

Pour éviter l'effet de tamisage provoqué par les grains de sable les plus fins dans une filtration sur couche hétérogène et favoriser la pénétration des impuretés dans toute la hauteur du filtre, on remplace une partie du sable fin par une couche de matériau plus léger et dont la taille effective est supérieure à celle du sable. Le choix de la granulométrie de chacune des deux couches doit être faite avec soin ; il est lié à la possibilité de les mettre en expansion de façon semblable avec le même débit d'eau de lavage, afin de pouvoir les reclasser à la fin de chaque lavage, avant remise en filtration.

Cette disposition permet d'obtenir une répartition des MES retenues : les plus grossières sont retenues dans la couche supérieure de grosse granulométrie, alors que la couche inférieure, de faible granulométrie, sert de finition et de sécurité.

On peut également réaliser une filtration sur trois ou plusieurs couches, qui améliore la pénétration en profondeur des impuretés, mais au prix de diverses sujétions de choix de matériaux et de technologie de lavage.

d) Lavage du milieu filtrant

Le lavage est une opération très importante : lorsqu'il est insuffisant, il entraîne le colmatage permanent de certaines zones, ne laissant à l'eau qu'un passage réduit ; la perte de charge s'accroît alors plus vite, la filtration devient localement plus rapide et moins efficace.

Pour laver le matériau filtrant, on le soumet à un courant d'eau, circulant de bas en haut, destiné à détacher les impuretés et à les entraîner ensuite dans une goulotte d'évacuation. Le matériau filtrant doit être simultanément agité dans le courant d'eau.

2.3. LE TRAITEMENT BIOLOGIQUE

Les bactéries du fer et du manganèse sont ubiquistes et constituent, entre autres, une partie de la microflore normale des eaux souterraines.

Les ferrobactéries

Les plus couramment rencontrées sont *Gallionella ferruginea* et *Leptothrix* :

- « *Gallionella ferruginea* » est une bactérie aérobie et autotrophe qui développe à partir d'une particule du terrain (grain de sable) de longs pédoncules filamenteux, torsadés ;
- « *Leptothrix* » (*ochracea* et *crassa*) : ce genre est aérobie, hétérotrophe, sous forme de cellules isolées ou en chaînes.

Les manganobactéries.

Les principales bactéries du manganèse sont :

- *Leptothrix echinata*
lopholes
- *Sphacrotilus discophorus*
- *Pseudomonas manganooxydans*
- *Metallogenium personatum*
symbolicum
- *Hyphomicrobium vulgaire*
- *Actinomycètes*

On trouve chez les bactéries du manganèse plus de bactéries hétérotrophes, qui utilisent du carbone d'origine organique.

La présence de fer et de manganèse, associée à des conditions favorables (pH, eh, O² ...) au développement de bactéries du fer et du manganèse, permet la multiplication de ces bactéries qui catalysent l'oxydation de ces deux métaux.

La plupart de ces bactéries sont autotrophes, c'est-à-dire qu'elles utilisent le gaz carbonique CO₂ ou les bicarbonates HCO₃ de l'eau, comme source de carbone.

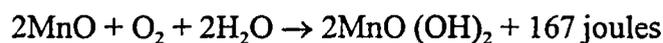
Les paramètres qui contrôlent la croissance bactérienne sont : la teneur en oxygène, le pH, la teneur en fer ferreux, en matières organiques et minérales (azote, phosphates, calcium ...), la présence ou non d'inhibiteurs. Ces bactéries se développent très bien dans les eaux acides 5,5 < pH < 7.

Le tableau suivant montre les conditions optimales de développement des bactéries responsables dans les trois processus qui nous intéressent :

	Potentiel redox en mV	Teneur en oxygène dissous en mg.l ⁻¹
Déferrisation	40 à 100	0,2 à 2
Démanganisation	100 à 200	
Nitrification	300 à 500	8 à 10

Mode d'action

- oxydation : les bactéries du fer et du manganèse catalysent par production d'enzymes spécifiques des réactions exothermiques d'oxydation qui alimentent leur métabolisme grâce à l'énergie libérée



L'oxydation du Fer par voie biologique est plus facile car elle libère 6 fois plus d'énergie que celle du manganèse.

- catalyse : les mécanismes possibles de la catalyse sont :

- . absorption de Fe et/ou Mn sur la surface externe de cellules bactériennes,
- . oxydation bactérienne de Fe et/ou Mn absorbé,
- . oxydation catalytique de Fe⁺⁺ ou Mn⁺⁺ en présence de MnO₂.

- mise en œuvre : en matière d'eaux potables, le traitement biologique s'effectue en général par filtration, le matériau filtrant servant de support aux bactéries et favorisant la formation d'une membrane biologique active à grande surface d'échange. A titre

d'exemple, la déferrisation biologique permet, entre deux lavages, de retenir jusqu'à 5 fois plus de fer que les procédés d'aération classiques.

Le traitement biologique du manganèse est plus difficile : il réclame un potentiel d'oxydoréduction plus élevé ; de plus le délai d'ensemencement des filtres est beaucoup plus long (de l'ordre du mois au moins).

Le traitement biologique d'eaux contenant du fer du manganèse est donc nécessairement constitué de deux étapes successives d'aération filtration.



3. Enquête de terrain

Les contacts et les discussions préliminaires à cette enquête ont permis d'aboutir à la constatation suivante : pour ce qui est de l'élimination du fer et du manganèse et des problèmes qui y sont liés (NH_4^+ et As), les eaux minérales constituent plus une somme de cas particuliers, qu'un groupe d'eaux obéissant à des principes généraux.

Il a donc fallu procéder à un choix : soit réaliser une enquête exhaustive, soit opérer une sélection. C'est cette dernière option qui a été retenue.

Il a donc été décidé de laisser de côté les entreprises spécialisées dans le traitement d'eau, pour se concentrer sur leurs clients et notamment les responsables techniques d'exploitations ayant été confrontés à des difficultés particulières de mise en œuvre des process qui leur étaient proposés, ainsi que ceux ayant adopté une démarche originale.

Par ailleurs, un ingénieur conseil (ABV technologie) indépendant des grands groupes spécialisés et un spécialiste de la question chez ANTEA ont été mis à contribution afin de recouper les informations obtenues.

3.1. PERSONNES RENCONTRÉES ET SITES CONCERNÉS

CGES : M. Jacques : Directeur Technique (eau minérale de la Vernière et eaux de sources du groupe)

DANONE : MM. Belley et Romanens (Badoit) - Mme Chouette et M. Morange
Direction Assurance qualité des sources françaises du groupe Danone (Arvie et Volvic)

PERRIER VITTEL : M. Croville : Responsable Ressources en eaux et procédés (Quézac)

ROXANE : M. Vinay - Responsable technique du groupe (Eau minérale de Chambon, Vals-les-Bains et eaux de sources du groupe)

ABV. Technologies : M. Audouard - Responsable technique et commercial

ANTEA : M. Iundt (Direction Sud-Est)

Au cours des contacts établis, il a également été décidé de ne pas rentrer dans le détail de l'analyse des process de traitement mis en place sur chacun des sites, qui n'était pas l'objet du présent support, mais plutôt de tenter d'analyser, de comprendre et de synthétiser les difficultés de mise en œuvre rencontrées, les avantages et inconvénients ou les limites des méthodes de traitement adoptées ou essayées.

3.2. SYNTHÈSE DES POINTS DE VUE ET DES PROBLÈMES RENCONTRÉS

3.2.1. Le fer

Dans les conditions imposées par la réglementation spécifique aux eaux minérales, le fer dissous est facilement éliminé par aération, par ozonation, par voie biologique, ou par catalyse (sables manganifères ou boues d'hydroxyde de fer).

3.2.2. Le manganèse

Il peut, en principe, être éliminé par aération mais l'opération est peu commode (cinétique lente donc installations volumineuses).

L'oxydation par l'ozone est efficace, son élimination par voie biologique également, de même que par voie catalytique.

3.2.3. L'ammonium

Bien que ne faisant pas partie initialement des objectifs de l'étude, l'ammonium a dû être intégré dans cette réflexion du fait de sa présence fréquente dans les eaux captées par forage profond (en milieu réducteur), du fait des problèmes particuliers qu'il pose aux exploitants et du fait des perturbations qu'il engendre dans la mise au point des process de traitement du fer et du manganèse.

Le schéma de la figure 9 résume le cycle de l'azote ; en transposant ce schéma aux eaux souterraines :

- les eaux captées en milieu aéré peu profond auront tendance à contenir de l'azote sous forme oxydée (soit nitrates soit nitrites soit les deux) ;
- les eaux captées par forage profond en milieu réducteur, contiendront le cas échéant de l'ammonium NH_4^+ dont la présence va générer un certain nombre de difficultés : si on ne l'élimine pas, il y aura risque d'apparition de nitrites dans l'eau une fois conditionnée (surtout pour les eaux plates du fait de l'oxygénation, inévitable dans la bouteille, liée au procédé de conditionnement). De plus, sa présence risque de perturber le bon fonctionnement des procédés mis en œuvre pour l'élimination du fer et du manganèse.

Les procédés d'élimination de l'ammonium sont peu nombreux :

- la chloration (les autres oxydants notamment l'ozone sont inefficaces) ;
- l'élimination biologique : nitrification (passage de NH_4^+ en NO_2^+) par des germes du genre nitrosomonas, et nitratisation (passage de NO_2^- en NO_3^-) par des germes du genre nitrobacter.

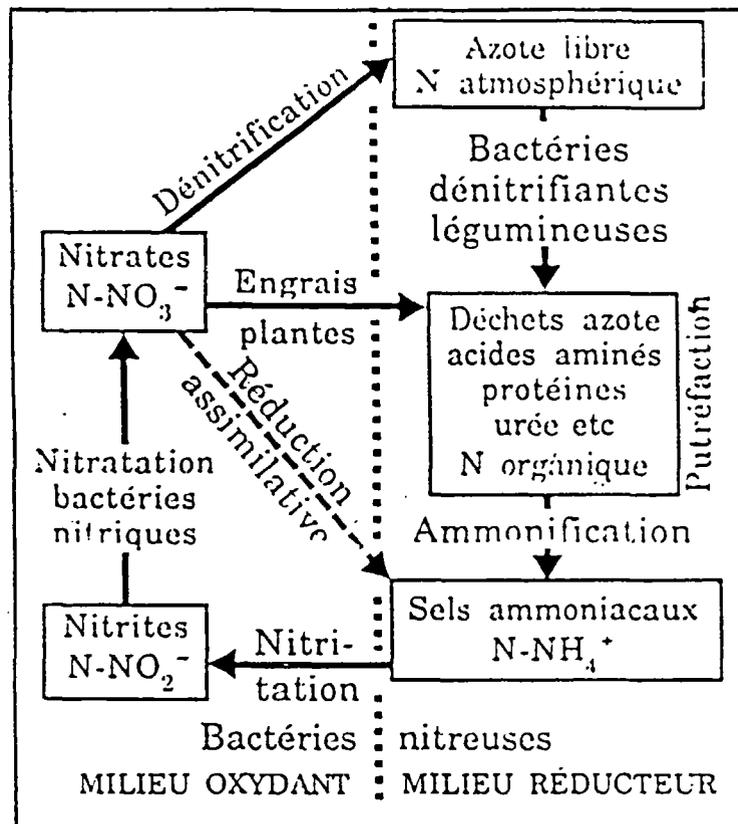


Fig. 9 – Cycle de l'azote.

Néanmoins, ces germes étant aérobies, ils ne seront pas présents naturellement dans l'eau profonde ; il faut donc recourir à desensemencements artificiels soit par des cultures de ces germes, soit par des boues de traitement activées.

On voit donc que la présence éventuelle d'ammonium, dans une eau minérale naturelle, va être source de difficultés, car aucune des techniques connue d'élimination n'est réellement envisageable dans le cadre de la réglementation actuelle.

3.2.4. L'arsenic

L'arsenic est également souvent présent en concentrations notables dans les eaux minérales, notamment celles captées en milieu volcanique, volcanosédimentaire ou cristallin.

Les expériences rapportées font état de deux constatations :

- en présence de fer, l'élimination de l'arsenic est aisément réalisée par aération : l'arsenic coprécipite avec le fer ;
- en l'absence de fer, son élimination est plus difficile ; néanmoins des expérimentations récentes montrent que la filtration sur sable manganifère donne de bons résultats.

3.3. LES PROCÉDÉS UTILISÉS

3.3.1. L'aération (saturation à l'air ou à l'oxygène)

Le procédé permet l'élimination du fer sans difficulté particulière ; la vitesse d'oxydation du fer permet le dimensionnement d'installations de taille raisonnable.

Généralement après quelques heures de fonctionnement de la filtration, on observe la mise en place spontanée d'un feutrage des filtres à sables qui contribue à accélérer considérablement la déferrisation (effet catalytique de la présence d'hydroxyde de fer ou action biologique des ferrobactéries).

L'oxydation du manganèse étant plus difficile, elle est le plus souvent incomplète, sauf à mettre en œuvre des temps de contact prohibitifs ; d'autre part, il faut le plus souvent procéder par étapes : première oxydation et filtration pour le fer, puis seconde oxydation et filtration pour le manganèse. Les remarques concernant l'effet d'accélération du feutrage du filtre valent également pour le manganèse.

En cas de présence simultanée de Fe^{++} et NH_4^+ , ou Fe^{++} , NH_4^+ et Mn^{++} , l'appoint biologique au niveau des filtrations permet théoriquement de procéder à l'élimination de ces constituants, mais outre la nécessité de procéder par étapes (Fe^{++} puis NH_4^+ puis Mn^{++}), la gestion de la qualité des eaux en sortie devient délicate.

Par ailleurs, si la mise en place de cet appoint biologique dans les processus d'aération en accélère l'efficacité, elle impose également des contraintes en retour : la fin de chaque cycle de filtration, nécessite de respecter un délai de "maturation" des filtres après lavage, avant que le process ne retrouve son efficacité. Ces délais, courts en présence de fer seul, sont plus longs en présence de NH_4^+ ou de Mn^{++} . Enfin la mise en place de cet appoint, si elle est bien commode dans des conditions de fonctionnement normales, a sa contrepartie en cas de pollution : la désinfection nécessaire des filtres implique d'attendre ensuite ou de provoquer leur réensemencement, et de respecter des délais de maturation pouvant atteindre plusieurs semaines, en cas de présence d'ammonium, avant d'observer la restauration de la transformation biologique de l'ammonium en nitrates, sans production de nitrites dans l'eau de sortie.

NB : Au cours de nos entretiens, il nous a été rapporté un exemple d'élimination du fer et du Mn, sans injection d'air à Saint-Alban (42) : l'eau brute partiellement dégazée passe par une cuve, où elle reste en contact pendant environ 1 h avec la boue de décantation de l'installation ; fer et manganèse précipiteraient par action catalytique de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Enfin, en cas de présence d'arsenic, l'aération permet également son élimination si du fer dissous est présent pour entraîner la coprécipitation de As.

3.3.2. L'ozonation

La mise en place de traitement à l'air ozoné est particulièrement efficace pour l'élimination de teneurs importantes en manganèse, en permettant de réduire les temps de contact à quelques minutes.

Elle impose néanmoins beaucoup de contraintes :

- risque non négligeable de modifier la composition chimique de l'eau ;
- élimination préalable obligatoire du fer et éventuellement de l'ammonium, et stabilisation de leur concentration résiduelle dans l'eau avant ozonation,
- injection de 4 à 5 fois la teneur théorique stoechiométrique (0,87 mg d'O₃ par mg de Mn) ;
- mise en place de dispositifs de purge de l'excès d'ozone, et de suivi de l'ozone résiduel dans l'eau traitée ;
- contrôle de l'excès d'ozone dans l'air rejeté à l'atmosphère.

D'une façon générale, cette technique, du fait de l'oxydant utilisé, implique une mise au point minutieuse, des conditions de fonctionnement aussi régulières que possible et une stabilisation parfaite de la qualité de l'eau avant traitement. Enfin, l'effet sur la flore banale de l'eau n'est jamais abordé.

3.3.3. Procédés biologiques

La constatation des effets spectaculaires de la mise en place spontanée de processus de déferrisation biologique a amené certains constructeurs à proposer, pour le traitement des eaux minérales, des installations biologiques dérivées de celles qui existent en matière d'eau potable. Les avantages théoriques de ce genre d'installations sont appréciables : compacité remarquable et possibilité théorique d'éliminer le fer, l'ammonium et le manganèse.

Trois installations pilotes ont ainsi été mises en place sur des exploitations d'eau gazeuse. Dans aucun des cas, l'expérience n'a été concluante.

Sur l'un des sites, un système de filtration à hydroanthracite a étéensemencé. L'installation a été démarrée à l'oxygène pur et fonctionnait de façon satisfaisante, jusqu'à l'apparition d'un processus de réduction bactérienne des sulfates dans le forage, et production d'H₂S. Il a donc fallu arrêter l'installation et tout désinfecter pour éliminer ce problème.

Après cette désinfection, la remise en route de l'installation biologique n'a jamais pu être obtenue ; l'exploitant a donc dû remettre en place une installation de déferrisation classique à l'air, en abandonnant finalement l'idée d'éliminer le manganèse.

Des tentatives analogues ont été réalisées sur deux autres sites, en utilisant de l'argile expansée comme support, ou de la biotite ; elles ont dû être abandonnées après quelques semaines de fonctionnement pour les raisons suivantes :

- la boue d'ensemencement a entraîné une multiplication de problèmes de qualité microbiologiques en sortie de traitement ;
- la nitrification complète de l'ammonium en nitrate n'ayant pas pu être atteinte, il y avait apparition de nitrites dans l'eau traitée.

Les exploitants, dans ces cas également, en sont revenus à une déferrisation classique par aération et filtration sur sable siliceux, avec même nettoyage et désinfection des installations tous les deux mois pour éviter que le « complément biologique » ne s'installe ; l'eau gazeuse est embouteillée avec ses concentrations en Mn et NH_4^+ originelles.

Ces deux expériences amènent à conclure qu'en matière d'eau minérale, la mise en place de procédés « volontaristes » de traitement biologique présente apparemment trop de risques :

- la compacité et la conception des installations ne permettent pas, en cas de dysfonctionnement, le retour aux procédés classiques d'oxydation ;
- les risques de qualité liés à la boue d'ensemencement sont importants ;
- ces installations sont trop délicates et trop vulnérables pour offrir toute garantie.

Il est de loin préférable de concevoir une installation d'oxydation classique, quitte à ce qu'au bout d'un certain temps de fonctionnement, la mise en place (spontanée ou non) d'un complément biologique, en améliorant le rendement de l'installation, la rende parfois apparemment surdimensionnée. Néanmoins, cela représente la solution la plus sécurisante : en cas de difficulté de fonctionnement du complément biologique, la continuité de l'exploitation peut être maintenue en remettant en fonctionnement l'ensemble de l'installation initiale.

NB : Il convient de signaler qu'apparemment, en milieu anaérobie (cas des eaux gazeuses ?), la bactérie autotrophe *Gallionella ferruginea*, l'une des deux espèces à la base de la déferrisation biologique, serait capable d'utiliser l'oxygène des nitrates en les réduisant en nitrites qui seraient à leur tour réduits par l'ion ferreux Fe^{2+} (s'il est présent) pour former de l'azote gazeux et du fer trivalent qui précipite.

Ce phénomène pourrait contribuer à expliquer l'apparition passagère de nitrites dans certaines eaux gazeuses embouteillées, notamment après des phases d'arrêt des installations de déferrisation classique.

Une autre observation rapportée, dans certaines eaux gazeuses, l'apparition de nitrites en été, sous l'influence des bactéries du fer présentes dans l'eau. Aucune explication n'est donnée, à notre connaissance.

3.3.4. Les matériaux manganifères

On dispose maintenant des résultats d'une expérimentation extrêmement intéressante réalisée et publiée par le groupe Danone sur une eau minérale gazeuse.

a) une série d'essais en laboratoire a permis de tester différents sables manganifères. Plusieurs conclusions principales en ont été tirées :

- faisabilité de l'élimination catalytique du fer et du manganèse ;
- variabilité des performances de ces sables en fonction de leur composition minéralogique, certains allant jusqu'à provoquer un abaissement excessif de la minéralisation de l'eau ;
- importance du contrôle de la constance de qualité minéralogique du sable utilisé ; dans une même carrière, sa composition peut être variable d'un endroit à l'autre, affectant ainsi son rendement.

b) des essais pilotes ont ensuite été réalisés avec deux sables différents sélectionnés pour leurs performances, en termes d'élimination du fer et du manganèse, sans affecter les caractéristiques principales de l'eau gazeuse utilisée et ont permis de définir les conditions optimales de fonctionnement :

- temps de contact 12' ;
- optimisation de la vitesse de filtration ;
- stérilisation thermique du lit filtrant permettant de maintenir un équilibre de la flore microbienne identique à l'entrée et en sortie ;
- optimisation de la régénération des filtres :
 - . phase de détassage du lit filtrant
 - . décapage du filtre à l'acide nitrique
 - . régénération au KMnO_4
 - . drainage et rinçage à l'eau de ville puis à l'eau minérale.

c) depuis avril 1997, cette installation fonctionne en vraie grandeur selon le schéma de principe suivant :

- décarbonatation et déferrisation préalable de l'eau par voie classique (aération) ;
- démanganisation : trois filtres à sable manganifère en série (volume 100 l de sable), dont deux sont en fonctionnement et le 3^{ème} en régénération ; permutation toutes les 48 h.

NB : Les rejets d'acide de régénération sont collectés par une entreprise spécialisée qui les recycle dans la production d'engrais.

Les caractéristiques de l'eau, avant et après traitement, sont les suivantes (tabl. 2 et 3) :

	Eau brute (mg/l)	Eau traitée (mg/l)
Minéralisation totale	1100	1100
CO ₂ libre	1800	1800
Fer	5,5	< 0,05
Manganèse	0,85	< 0,3

Tabl. 2 – Comparaison de l'eau avant et après traitement.

Caractéristiques	pH	Conductivité $\mu\text{S/cm}$	[CO ₂] ppm	[HCO ₃] ppm	[Ca ²⁺] ppm	[Mg ²⁺] ppm	[Cl] ppm
Avant filtration	5,9	1500	2270	1110	283	21,0	18,0
Après filtration	5,9	1490	2280	1110	283	21,0	18,0

Tabl. 3 - Comparaison des caractéristiques physico-chimiques avant et après filtration.

Une expérimentation a été réalisée, dans les mêmes conditions sur une eau plate contenant de l'arsenic, en l'absence de fer dissous, elle met en œuvre une procédure de régénération des sables en fin de cycle plus complexe, faisant appel à une injection de soude, un rinçage à l'eau minérale traitée et un nouveau lavage à l'acide avant rinçage final à l'eau minérale traitée.

Les résultats obtenus sont les suivants (tabl. 4 et 5).

	Eau brute	Eau traitée
Minéralisation totale	120 mg/l	120 mg/l
Arsenic	17 $\mu\text{g/l}$	<5 $\mu\text{g/l}$

Tabl. 4 - Comparaison de l'eau avant et après traitement.

Capacité spécifique en mg As fixé/l sable	6,8
Volume traité en vol. de lits (2 x 200 = 400 l)	450
Durée de cycle en jours	7,5

Tabl. 5 - Performances des filtres.

Il convient de noter également que lors de la mise en œuvre de ce procédé de l'eau gazeuse, on a constaté un abaissement de 70 à 80 % de la teneur de l'eau en U235.

Enfin cette technique prometteuse est également en cours de test par le groupe Nestlé sur le site de Quézac.

3.4. LES EAUX MINÉRALES PLATES ET LES EAUX MINÉRALES GAZEUSES

Les problèmes posés par l'existence de fer, de manganèse, d'ammonium ou d'arsenic, et la nécessité éventuelle de les éliminer, sont très différents suivant que l'on a à faire à une eau minérale plate (ou à une eau de source) ou à une eau minérale gazeuse.

3.4.1. Les eaux plates

Suivant leur profondeur de captage, les eaux minérales plates peuvent être issues d'un milieu oxydant ou réducteur.

La présence de Fe, Mn, NH_4 dissous ne sera donc pas systématique.

Par contre, si ces éléments sont présents, ils devront obligatoirement être éliminés, car l'aération liée au process de conditionnement de l'eau, va inévitablement engendrer des risques d'oxydation de ces espèces dans la bouteille.

Les techniques d'élimination de ces espèces ne seront à priori pas différentes de celles utilisées pour les eaux gazeuses, si ce n'est que la gestion des risques microbiologiques devra être beaucoup plus rigoureuse.

La présence d'ammonium pose toutefois des problèmes extrêmement difficiles à résoudre, au point que, selon certains industriels de la profession, l'absence d'ammonium est un des critères déterminants dans la recherche d'eau plate de qualité embouteillable.

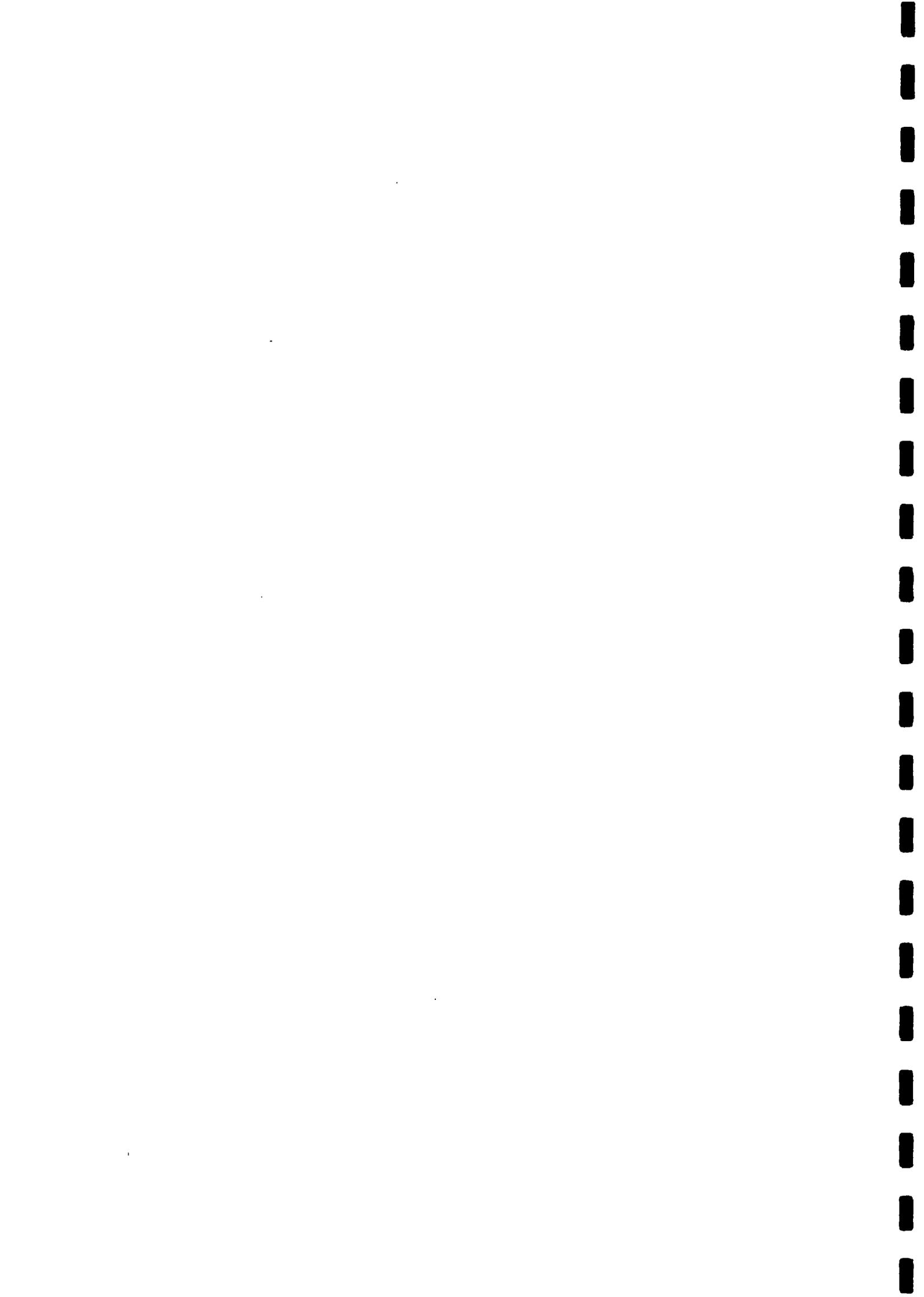
3.4.2. Les eaux minérales gazeuses

Les eaux minérales gazeuses étant généralement saturées en CO_2 , la présence de Fe^{++} , Mn^{++} et NH_4^+ sera beaucoup plus fréquente, à des teneurs pouvant être relativement importantes, mais les risques de problèmes induits au niveau de la bouteille sont en général plus faciles à maîtriser, du fait de la recarbonatation de l'eau après traitement éventuel.

Sur de nombreux sites, on se contente de déferriser en laissant Mn^{++} et NH_4^+ dissous.

Par contre, si Mn^{++} est présent à des concentrations élevées, des procédés spécifiques doivent être mis en œuvre (sables manganifères ou ozonation), après avoir éliminé le fer et éventuellement l'ammonium.

A noter que la saturation en gaz carbonique de l'eau dans la bouteille ne permet pas, non plus, d'exclure tout risque d'apparition ultérieure de nitrites.



4. Conclusions générales

La généralisation du recours au forage profond pour recapter les eaux minérales en s'affranchissant notamment des problèmes environnementaux, entraîne de plus en plus fréquemment la découverte d'eaux issues d'un milieu profond réducteur, et donc pouvant contenir du fer, du manganèse à l'état réduit, mais également de l'ammonium, que l'on va fréquemment devoir éliminer, soit sur la base de critères organoleptiques, soit pour se conformer à des normes de qualité chimique.

Ces problèmes ne sont pas nouveaux, en particulier dans le domaine des eaux potables, pour lesquels de nombreux procédés d'élimination de ces espèces ont été mis au point.

La réglementation spécifique des eaux minérales, en interdisant le recours à des moyens chimiques de traitement et obligeant au maintien de leur qualité microbiologique de ces eaux sans recours à des traitements de désinfection de l'eau, restreint considérablement le champ d'application de ces méthodes générales, en obligeant d'une façon quasi systématique à procéder, au préalable, à des essais sur installations pilotes avant de dimensionner les process de traitement en vraie grandeur. L'enquête réalisée a permis par ailleurs de montrer les points suivants :

- en matière de traitement d'élimination de Fe, Mn, NH_4^+ , chaque eau doit apparemment être considérée comme un cas particulier potentiel ;
- l'élimination du fer est généralement bien maîtrisée et ne pose pas de difficulté particulière ;
- l'élimination du manganèse peut parfois se faire par aération classique, cependant on est le plus souvent obligé de recourir soit à une ozonation, en sachant que d'une part les prescriptions ébauchées au niveau du projet de directive européenne semblent difficiles à respecter, et que, d'autre part, l'impact sur la flore banale de l'eau, bien qu'inévitable, est généralement passé sous silence.

A ces deux titres, la catalyse de la précipitation par utilisation de sables manganifères semble beaucoup plus respectueuse de l'eau et de l'esprit de la réglementation.

Quant aux procédés d'élimination biologique de ces espèces, les appréciations portées doivent être beaucoup plus nuancées : quand la participation biologique se met spontanément en place au niveau d'un process d'aération filtration classique, elle peut être bienvenue, en améliorant les rendements de l'installation, mais peut induire des difficultés particulières : outre une obligation d'être plus rigoureux en termes de gestion du risque microbien, elle n'est pas non plus exempte de risques en cas de présence d'ammonium. Les procédés de traitement biologique « volontariste » (mise en place d'une installation conçue à cet effet et activation par ensemencement bactérien), semblent trop risqués car trop difficilement maîtrisables en l'absence de possibilité de recours à des traitements chimiques d'appoint pour garantir la qualité de l'eau.

