

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



Secrétariat
d'État à l'Industrie

Le traitement du fer et du manganèse dans les eaux minérales

Note technique n° 14

Mars 1999

**DIVISION NATIONALE DES EAUX
MINÉRALES ET THERMALES**

**BUREAU DE RECHERCHES
GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES**

R É S U M É

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.

Les 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

A. GÉNÉRALITÉS	1
1. Point de vue réglementaire	1
2. Présence dans les eaux minérales	2
3. Normes	3
B. TRAITEMENT DU FER ET DU MANGANÈSE – APPROCHE THÉORIQUE	4
4. L'oxydation.....	4
4.1 Aération	4
4.2 Ozonation.....	5
5. Les catalyseurs	6
6. Pré-séparation	7
6.1 La décantation	7
6.2 La flottation.....	7
6.3 La filtration	7
7. Le traitement biologique	9
C. ENQUÊTE DE TERRAIN	10
D. SYNTHÈSE DES POINTS DE VUE ET DES PROBLÈMES RENCONTRÉS	11
8. Les espèces chimiques	11
8.1 Le fer	11
8.2 Le manganèse	11
8.3 L'ammonium	11
8.4 L'arsenic	12
9. Les procédés utilisés	12
9.1 L'aération.....	12
9.2 L'ozonation	13
9.3 Procédés biologiques.....	13
9.4 Les matériaux manganifères.....	14
10 Les eaux minérales plates et les eaux minérales gazeuses.....	16
10.1 Les eaux minérales plates.....	16
10.2 Les eaux minérales gazeuses	16
11 Conclusions générales.....	17

A. GÉNÉRALITÉS

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 28 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 (modifié par le décret n° 98-1090 du 4 décembre 1998) précise (articles 12 et 12 bis) :

« 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. 12 bis. – 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 du 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. »

2. PRÉSENCE DANS LES EAUX MINÉRALES

Le tableau 1, extrait du fichier des sources d'eau minérale de la DNEMT 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 Quezac (1,9 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.

Tableau 1 - Teneur en Fe et Mn de quelques eaux minérales

Dpts	Communes	Noms	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)
03	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	L'Emery	7,6	0,78
		Saint Jean Lachaud	2,7	0,95
12	Cransac	Geneviève	3,1	1,1
17	Rochefort	Empereur	6,7	0,12
20	Rapaggio	Sorgente Sottana	31,3	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 Généreuse	46	0,6
		Badoit Ouest	0,8	0,8
48	Quezac	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	Chabetout	10,1	0,3
	St Diery	Renlaigue	40	1,20
64	Salies de Béarn	Catherine de Bourbon	10,7	4,3
67	Preuschorf	Helions II	5,4	1,66
83	Le Luc	Sophie	0,014	0,4
974	Cilaos	Irénée	7,2	0,68

3. 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, ce qui est large.

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).

B. TRAITEMENT DU FER ET DU MANGANÈSE : APPROCHE THÉORIQUE

Il consiste en 3 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.

4. L'OXYDATION

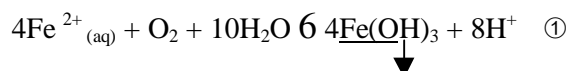
Dans les eaux naturelles, dont le pH est supérieur à 4, le fer dissous est nécessairement divalent et il suffit de l'oxyder en fer ferrique pour obtenir sa précipitation et sa séparation. Il en est de même pour le manganèse qui, de Mn (II) dissous passe à des oxydes de Mn (IV) solides. Cette oxydation 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 ClO₂, ou le permanganate).

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

4.1 Aération

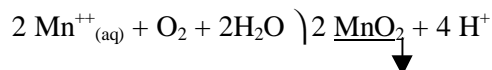
Cette étape constitue dans tous les cas le premier stade du traitement ; indépendamment de l'oxydation du fer et du manganèse dissous, elle permet également l'élimination éventuelle de H₂S, et d'apporter l'oxygène nécessaire à la nitrification éventuelle de l'ammonium.

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



La stœchiométrie 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 :



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 il faut un pH > 9 pour que le manganèse précipite en deux heures :

	pH	Temps d'oxydation
Fe	< 7	2 heures
	> 7,5	1/4 d'heure
Mn	< 9	> 4 heures
	> 9,5	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.
- La 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.
- L'injection d'air ou d'oxygène surpressé, permet de disperser le gaz sous pression dans la masse liquide.

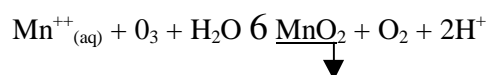
Une comparaison de la pulvérisation et de l'aération sous pression montre qu'à perte de charge égale, la longévité (en heures) et la capacité de rétention des filtres (en g de Fe/m²) sont plus faibles pour la deuxième méthode.

4.2 Ozonation

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 minutes) et la vitesse de traitement telle que l'ozone résiduel commence juste à apparaître dans l'eau (teneur < 0,1 mg/l d'O₃).

- 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'O₂ 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 ; de plus, 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), voir 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 MnO₄⁻ (créant une eau rose). Par ailleurs, l'ozonation appliquée à des eaux contenant des bromures peut entraîner la formation de bromates considérés comme 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.**

5. LES CATALYSEURS

On a observé un phénomène de catalyse sans apport extérieur, qui était du à la présence dans les filtres utilisés de dépôts antérieurs de MnO₂ ou de Fe(OH)₃ ; elle rend dans certains cas possible l'oxydation de MnO₂ dans des délais raisonnables et à un pH compatible avec les eaux naturelles (7.5).

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

- nodules polymétalliques
 - sable plus pyrolusite (MnO₂) pulvérisée
 - zéolite naturel (glauconite) ou sable vert
 - charbon de bois sulfoné
- A recouverts d'oxydes de manganèse par
procédés alternés au MnSO₄ et au KMnO₄

Ces filtres fonctionnent comme échangeurs d'électrons : MnO₂ oxyde Fe(II) et Mn(II) (précipités et retenus dans la masse filtrante) et est lui-même réduit à l'état de sesquioxyde Mn₂O₃.

La boue d'hydroxyde de fer peut également jouer un rôle catalytique.

6. PRÉ-SÉPARATION

Si l'eau est peu chargée, on réalise une filtration directe. Dans le cas contraire, la "pré-séparation" 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.

6.1 La décantation

La technique de décantation consiste parfois à faire circuler l'eau flocculée 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.

6.2 La flottation

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

Ces deux techniques, notamment la flottation, sont en réalité rarement utilisées en matière d'eau minérale.

6.3 La filtration

Cette étape suit l'étape éventuelle de décantation ou de flottation ; dans ce cas elle fixe les matières flocculées 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) du matériau lui-même qui se caractérise par la porosité entre les grains, l'aire spécifique, les propriétés électrocinétiques et de sorption de la surface des grains eux-mêmes.

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 constitué par du sable quartzeux (matériau le plus souvent utilisé).

- L'anthracite 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.

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, sans matière organique, à faibles teneurs en Fe et Mn.

- Sables manganisés.

On utilise du sable ordinaire ou plus couramment des sables verts ou zéolites.

- Zéolites ou sables verts : 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.

- Nodules polymétalliques.

L'utilisation de ces nodules repose sur deux observations :

1. Leur dimension varie du cm à la dizaine de cm et ils sont formés de couches successives d'oxyde de manganèse et de fer dont on connaît les propriétés catalytiques.
2. Ce matériau possède une structure poreuse très divisée, favorable aux réactions de surface.

Il n'existe pas à notre connaissance d'exploitation d'eau minérale utilisant de tels nodules polymétalliques.

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.

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.

7. LE TRAITEMENT BIOLOGIQUE

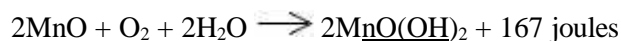
Les bactéries du fer et du manganèse sont ubiquistes et constituent entre autre une partie de la microflore normale des eaux souterraines.

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.

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 MnO^2 .

- Mise en œuvre.

En matière d'eaux potables, l'élimination biologique de Fe et Mn 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 qu'un procédé d'aération classique.

Le traitement biologique du manganèse est plus difficile et demande en particulier des délais d'ensemencement beaucoup plus longs (de l'ordre du mois).

C. ENQUÊTE DE TERRAIN

- Une enquête a été réalisée auprès d'un certain nombre d'exploitations ayant eu à affronter des difficultés particulières dans ce domaine.
- Il en est ressorti que, pour ce qui concerne les techniques d'élimination du fer et du manganèse, les eaux minérales, compte tenu des contraintes réglementaires imposées, constituent plus une somme de cas particuliers qu'un groupe d'eaux auquel on peut appliquer des principes généraux.
- Les problèmes rencontrés sont rendus encore plus complexes en cas de présence, en sus du fer et du manganèse, d'ammonium ou d'arsenic.

D. SYNTHÈSE DES POINTS DE VUE ET DES PROBLÈMES RENCONTRES

8. LES ESPÈCES CHIMIQUES

8.1 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).

8.2 Le manganèse

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

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

8.3 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 1 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.

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.

8.4 L'arsenic

L'arsenic est également souvent présent en concentrations notables dans les eaux minérales 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.

9. LES PROCÉDÉS UTILISÉS

9.1 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 le processus d'aération en accélère l'efficacité, elle impose également des contraintes en retour : à la fin de chaque cycle de filtration, nécessité 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 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 manganèse, sans injection d'air : 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 $Fe(OH)_3$.

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

9.2 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 de façon importante la composition chimique de l'eau avec parfois apparition de sous produits indésirables (bromates...);
- modification inévitable du microbisme naturel de l'eau minérale;
- élimination préalable obligatoire du fer et éventuellement de l'ammonium et stabilité de leur concentration résiduelle dans l'eau avant ozonation;
- injection de 4 à 5 fois la teneur théorique stœchiométrique (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.

9.3 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 du 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 ou de la biolite comme support, mais ont du être abandonnées après quelques semaines de fonctionnement pour les raisons suivantes :

Le traitement du fer et du manganèse dans les eaux minérales

- 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 permet 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 rapporte 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.

9.4 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 des 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.

Le traitement du fer et du manganèse dans les eaux minérales

2) 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

3) 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 (tableaux 2 et 3).

Tableau 2

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

Tableau 3

Caractéristiques	pH	Conductivité μS/cm	[CO ₂] mg/l	[HCO ₃ ⁻] mg/l	[Ca ²⁺] mg/l	[Mg ²⁺] mg/l	[Cl] mg/l
Avant filtration	5,9	1500	2270	1110	283	21,0	18,0
Après filtration	5,9	1490	2280	1110	283	21,0	18,0

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 (tableaux 4 et 5).

Tableau 4

	Eau brute	Eau traitée
Minéralisation totale	120 mg/l	120 mg/l
Arsenic	17µg/l	<5 µg/l

Tableau 5

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

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.

10. 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.

10.1 Les eaux minérales 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 processus 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 a priori pas différentes de celles utilisées pour les eaux gazeuses, si ce n'est que la gestion des risques microbiologiques, qui est un problème constant pour les eaux minérales, devra être encore beaucoup plus rigoureuse que pour les eaux gazeuses.

La présence d'ammonium pose toutefois des problèmes extrêmement difficile 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.

10.2 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

Le traitement du fer et du manganèse dans les eaux minérales

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.

11. 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 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, 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)

Le traitement du fer et du manganèse dans les eaux minérales

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.

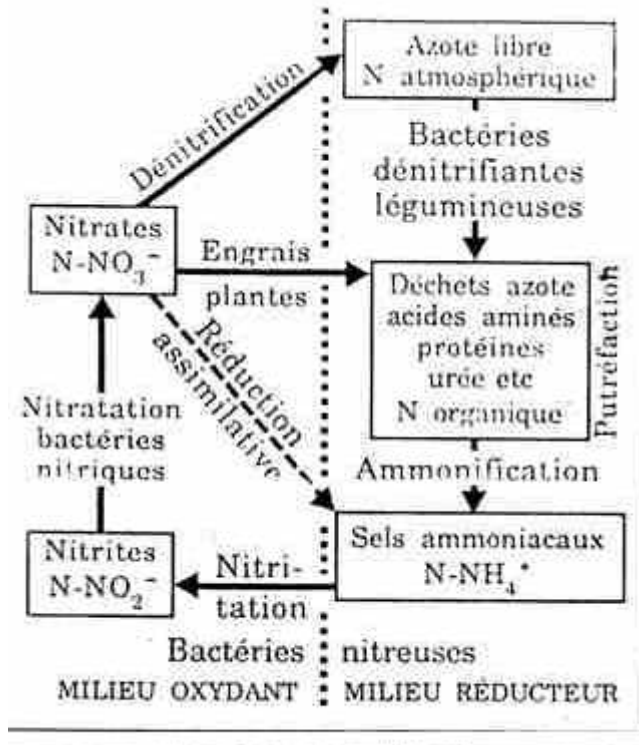


Figure 1: Le cycle de l'azote