



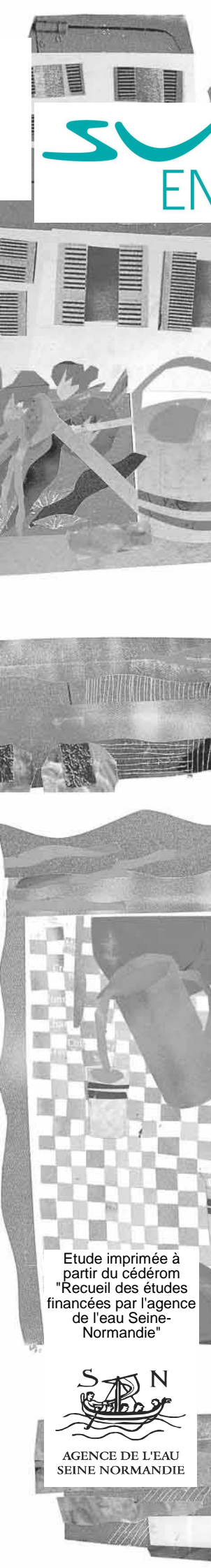
suez
ENVIRONNEMENT

Elimination catalytique du fer et du manganèse pour la production d'eau potable

Philippe CHARLES

Etude financée par l'Agence de l'Eau Seine Normandie

Octobre 2006



Etude imprimée à
partir du cédérom
"Recueil des études
financées par l'agence
de l'eau Seine-
Normandie"



AGENCE DE L'EAU
SEINE NORMANDIE



CIRSEE
suez
ENVIRONNEMENT

RESUME

Contexte

Les eaux souterraines peuvent être plus ou moins chargées en fer et en manganèse suivant la nature des terrains qui entourent les nappes.

La dissolution du manganèse ou du fer dans les eaux souterraines ou les eaux à caractère réducteur peut être effectuée soit à partir des roches et des sols profonds, soit à partir des horizons superficiels du sol, des litières végétales, des sédiments lacustres ou fluviaux; soit, quelquefois, à partir de pollutions diverses, de certains dépôts industriels (équipements de forages par exemple).

Les activités de l'Homme contribuent largement à l'apparition du caractère réducteur des eaux souterraines. Dans certains cas, la cause initiale est la pollution d'une rivière, l'infiltration d'effluents urbains après lagunage, la modification du régime d'un cours d'eau (barrages, canaux). Tous ces phénomènes peuvent entraîner des répercussions ultérieures sur les eaux sous-jacentes et les polluer en manganèse et/ou en fer.

Les concentrations en manganèse des eaux souterraines sont en moyenne 10 fois moins élevées que les concentrations en fer, alors que ce rapport est de l'ordre de 1/50 dans la croûte terrestre ; cette différence montre que Mn (II) a tendance à être plus stable que Fe (II) dans les eaux naturelles (certaines eaux souterraines ne contiennent d'ailleurs que du manganèse).

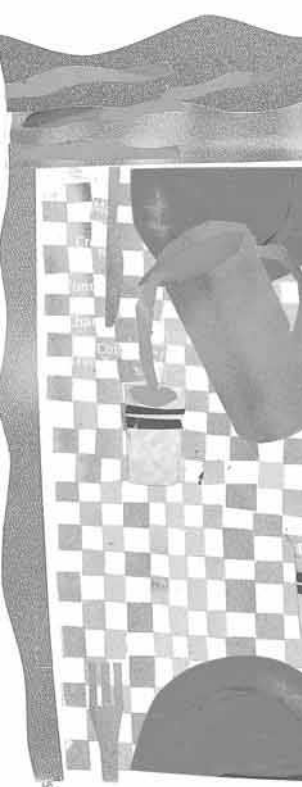
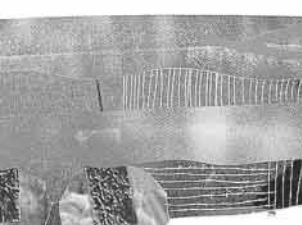
La présence du fer et/ou du manganèse dans les eaux souterraines entraîne de nombreux désagréments comme la dégradation de la qualité organoleptique et de la couleur des eaux (en présence de fer, coloration brunâtre et en présence de manganèse, noirâtre), la dégradation des ouvrages de distribution et de stockage de l'eau (corrosion, colmatage) ou encore la diminution de l'efficacité de la désinfection par consommation de l'oxydant. Il est donc nécessaire de traiter ces deux éléments. Il existe actuellement deux procédés conventionnels pour les éliminer : les procédés biologiques et les procédés physico-chimiques.

Objectifs

Les références de qualité fixées par le code de la santé publique sont les suivantes : $Fe^{2+} < 200 \mu g/l$ et $Mn^{2+} < 50 \mu g/l$. Afin d'éviter les problèmes potentiels liés à la présence de ces deux composés les distributeurs d'eau potable se fixent les objectifs suivants : $Fe^{2+} < 30 \mu g/l$ et $Mn^{2+} < 10 \mu g/l$. Une alternative aux procédés conventionnels biologiques et physico-chimiques actuellement disponibles est le traitement par voie catalytique. Ce procédé qui se développe depuis quelque années connaît déjà quelques applications industrielles.

Les objectifs de cette première phase de l'étude qui doit se poursuivre en 2007 par des essais sur sites en colonnes pilotes sont les suivants :

- Synthèse bibliographique des procédés conventionnels et catalytiques d'élimination du fer et du manganèse
- Synthèse des matériaux catalytiques disponibles dans le commerce
- Essais en batch de l'efficacité des matériaux catalytiques
- Essais en dynamique sur mini colonnes à l'échelle laboratoire
- Approche technico-économique



CONCLUSIONS

Six matériaux catalytiques commercialisés pour leur aptitude potentielle à éliminer le fer et le manganèse ont été testés dans cette étude : Greensand, Mangagran, Polarite, AquaMandix, Mangalit et sable manganisé. Il existe deux grands types de matériaux : les matériaux enrobés naturellement de MnO_2 et ceux enrobés artificiellement de MnO_2 . Concernant les propriétés physiques, mis à part le cas du Mangagran pour lequel le coefficient d'uniformité est très élevé, les autres matériaux restent très proche de ce qui est préconisé dans les normes. Un défilage de ces matériaux catalytiques par lavage à contre-courant est recommandé avant une utilisation industrielle. Les conditions opératoires des filtres (conditions de lavage, choix et protection des buselures...) devront être adaptées aux caractéristiques physiques de ces matériaux. Etant donné la densité de ces matériaux, les temps et les vitesses de lavage optimum avant mise en service devront être testés en essai pilote.

Les essais en batch mettent en évidence les résultats suivants :

- L'efficacité d'élimination du manganèse augmente avec le pH
- L'ordre décroissant de capacité limite de rétention du manganèse dans les 2 types d'eau testées (eau du réseau du Pecq dopée et eau de forage) est le suivant :

AquaMandix \approx Polarite > Mangagran > Greensand > Sable manganisé > Mangalit

Dans les conditions de ces essais, AquaMandix et Polarite ont une capacité limite de rétention voisine de 10 mg Mn^{2+} /g de matériau.

- Pour une eau contenant à la fois du fer et du manganèse, un relargage de manganèse en solution est observé avant son oxydation. En pratique il est donc recommandé d'aérer l'eau en amont des filtres catalytiques pour éliminer les précipités d'hydroxyde de fer par filtration.

Les essais effectués en dynamique sur mini colonne avec AquaMandix, Polarite et Mangagran donnent les principaux résultats suivants :

- Validation des paramètres opérationnels issus de la bibliographie : EBCT de 5 à 6 minutes, Vf de 8 à 10 m/h
- Résultats similaires à ceux obtenus en batch sur les capacités limites de rétention. Les essais batch sont donc recommandés pour caractériser les matériaux car ils sont plus rapides et moins coûteux.
- Les essais de régénération de la Polarite montrent qu'une régénération en continu par ajout de chlore pour assurer un résiduel de 0,2 à 0,3 mg/l après filtration permet de maintenir la capacité de rétention du manganèse constante dans le temps. Dans ce cas, une accumulation de précipité d'hydroxyde de manganèse en tête de colonne oblige à rétrolaver le filtre toutes les 48 heures. Inversement, une régénération discontinue au permanganate de potassium à différents temps de contact n'a pas été efficace dans les conditions testées.

La première approche économique faite dans cette étude montre que la filière catalytique est celle qui nécessite le coût d'investissement le plus faible par rapport aux procédés conventionnels pour des coûts de fonctionnement relativement proches.

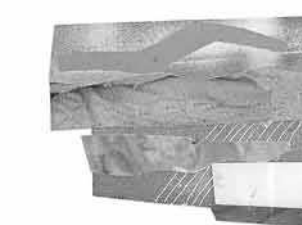
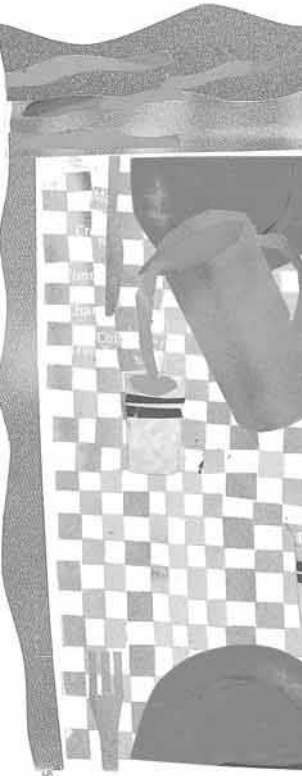
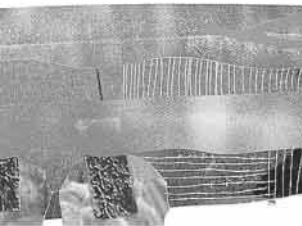
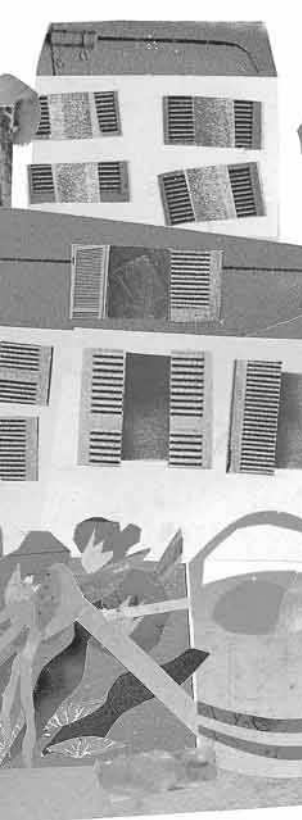
Ces résultats techniques et économiques devront être validés et enrichis par des essais pilote sur site ainsi que par une synthèse des retours d'expérience qui existent dans le groupe Suez Environnement sur ce procédé. Ces actions qui doivent aboutir à la rédaction d'une note de doctrine font l'objet de l'étude sur ce sujet pour l'année 2007.

MOTS CLES

Manganèse, démanganisation, fer, déferrisation, physico-chimique, biologique, catalytique, régénération, batch, mini colonne, coûts.

SOMMAIRE

1. Introduction	9
1.1 CONTEXTE DE L'ETUDE	9
1.2 OBJECTIFS	9
2. La Déferrisation et la Démanganisation : synthèse bibliographique	10
2.1 GENERALITES SUR LE FER ET LE MANGANESE	10
2.1.1 Etat du fer et du manganèse dans les eaux naturelles.....	10
2.1.2 Chimie du fer	11
2.1.2.1 <i>Stabilité du fer dans l'eau</i>	<i>11</i>
2.1.2.2 <i>Oxydation du fer ferreux par différents oxydants</i>	<i>11</i>
2.1.3 Chimie du manganèse.....	12
2.1.3.1 <i>Stabilité du manganèse dans l'eau.....</i>	<i>12</i>
2.1.3.2 <i>Oxydation du manganèse par différents oxydants</i>	<i>12</i>
2.2 PROCEDES CONVENTIONNELS DE DEFERRISATION ET DE DEMANGANISATION 13	13
2.2.1 Procédé physico-chimique	13
2.2.2 Procédé biologique.....	14
2.2.3 Comparaison des traitements de déferrisation et de démanganisation.....	15
2.3 PROCEDE CATALYTIQUE D'ELIMINATION DU FER ET DU MANGANESE	16
2.3.1 Principe	16
2.3.2 Propriétés des matériaux catalytiques.....	17
2.3.2.1 <i>Capacité d'adsorption</i>	<i>17</i>
2.3.2.2 <i>Effet du pH sur l'élimination du fer et du manganèse</i>	<i>18</i>
2.3.2.3 <i>Compétition Cl_2 et $KMnO_4$ pour la régénération du matériau.....</i>	<i>18</i>
3. Procédé catalytique : matériels et méthodes	20
3.1 PRESENTATION DES MATERIAUX A TESTER	20
3.2 PARAMETRES DE QUALITE DES EAUX ETUDIEES	20
3.3 METHODES DE DOSAGE DU FER ET DU MANGANESE	22
3.3.1 Dosage du fer ferreux (Fe^{2+})	22
3.3.2 Dosage du manganèse dissous (Mn^{2+}).....	22
3.4 DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LES ESSAIS EN DYNAMIQUE	23
4. Procédé catalytique : résultats	24
4.1 CARACTERISATION DES MATERIAUX CATALYTIQUES	24
4.1.1 Granulométrie, friabilité et surface spécifique.....	24
4.1.2 Composition chimique	26
4.2 RESULTATS DES ESSAIS EN BATCH	28
4.2.1 Le manganèse.....	28
4.2.1.1 <i>Capacité limite de rétention du manganèse.....</i>	<i>28</i>
4.2.1.2 <i>Cinétique d'oxydation du manganèse par des oxydants forts sur l'eau du réseau du Pecq.....</i>	<i>30</i>
4.2.1.3 <i>Cinétique d'oxydation du manganèse par les matériaux catalytiques dans l'eau du réseau du Pecq</i>	<i>31</i>
4.2.1.4 <i>Cinétique d'oxydation du manganèse par les matériaux catalytiques dans l'eau de forage non dopée</i>	<i>32</i>



4.2.1.5	<i>Effet de la concentration initiale en manganèse sur la cinétique d'élimination par les matériaux catalytiques</i>	33
4.2.1.6	<i>Conclusion des essais en batch d'élimination du manganèse</i>	35
4.2.2	Le fer	35
4.2.2.1	<i>Cinétique d'oxydation par l'oxygène.....</i>	35
4.2.2.2	<i>Cinétique d'oxydation du fer par les matériaux catalytiques dans l'eau du réseau du Pecq ..</i>	36
4.2.2.3	<i>Cinétique d'oxydation du fer par les matériaux catalytiques dans l'eau de forage.....</i>	37
4.2.2.4	<i>Conclusion des essais en batch d'élimination du fer.....</i>	38
4.3	PRESENTATION ET ANALYSE DES RESULTATS DES ESSAIS EN DYNAMIQUE SUR MINI-COLONNES	39
4.3.1	Etude de l'influence du temps de contact sur l'efficacité des matériaux catalytiques.....	39
4.3.1.1	<i>Temps de contact de 1 minute</i>	39
4.3.1.2	<i>Temps de contact de 5 minutes</i>	41
4.3.2	Essais de régénération	43
4.3.2.1	<i>Régénération de la Polarite en discontinue au permanganate de potassium</i>	43
4.3.2.2	<i>Régénération de la Polarite en continu à l'eau de Javel.....</i>	44
4.3.3	Conclusion des essais en mini-colonnes	46
5.	Approche technico-économique du procédé	47
5.1	COMPARAISON TECHNIQUE DES DIFFERENTS PROCEDES	47
5.2	COUTS DE LA DEFERRISATION ET DE LA DEMANGANISATION BIOLOGIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE.....	47
5.3	CAS PARTICULIER DE LA REHABILITATION D'UNE USINE	49
6.	Conclusion	53
7.	Bibliographie	54

ANNEXES

Annexe 1 : Cinétique d'oxydation du manganèse par différents oxydants : O ₂ , eau de Javel, KMnO ₄	57
Annexe 2 : Cinétique d'oxydation du manganèse sur l'eau du réseau et de forage	58
Annexe 3 : Cinétique d'oxydation d'un mélange Fer / Manganèse sur l'eau du réseau du Pecq.....	60

Table des illustrations

Figures

Figure 1: Diagramme de stabilité comparé du fer et du manganèse dans l'eau à 25°C (P. Mouchet, formation APTEN, 2004).....	10
Figure 2: Diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau à 25°C (P. Mouchet, formation APTEN, 2004).....	11
Figure 3: Diagramme E-pH de Pourbaix du manganèse dans l'eau à 25°C ; zone ABCD = zone de pH des eaux souterraines (P. MOUCHET, formation APTEN, 2004).....	12
Figure 4: Photo du pilote pour les essais en dynamique sur mini-colonnes.....	23
Figure 5: Surface spécifique des matériaux catalytiques en fonction de leurs tailles effectives.....	26
Figure 6: Allure des cinétiques d'oxydation du manganèse par les matériaux catalytique en fonction du pH.....	31
Figure 7: Cinétique d'oxydation du manganèse par les matériaux catalytiques sur l'eau de forage non dopée.....	33
Figure 8: Influence de la concentration initiale en Mn^{2+} sur son oxydation par la Polarite (pH 7,5).....	34
Figure 9 : Pourcentage de Mn^{2+} éliminé après 2h de temps de contact en fonction de la concentration initiale en Mn^{2+} (pH 7,5).....	34
Figure 10: Cinétique d'oxydation du fer par l'oxygène à différents pH.....	36
Figure 11: Cinétique d'oxydation du fer par les matériaux catalytiques au pH de l'eau du réseau.....	36
Figure 12: Cinétique d'oxydation du fer par les matériaux catalytiques et évolution de la concentration en manganèse.....	38
Figure 13: Courbes de percée en manganèse pour un temps de contact de 1 minutes.....	40
Figure 14 : Courbes de percée en manganèse pour un temps de contact de 5 minutes.....	42
Figure 15: Essais de régénération en discontinu de la Polarite par le permanganate de potassium.....	44
Figure 16: Concentration en chlore libre résiduel aux différents niveaux de prélèvement dans la colonne pendant les essais de régénération de la Polarite en continu.....	45
Figure 17: Evolution du pH et du potentiel RedOx en fonction du résiduel de chlore libre.....	45
Figure 18: Concentration en manganèse aux différents niveaux de prélèvement dans la colonne pendant les essais de régénération de la Polarite en continu.....	46
Figure 19: Evolution du coût suivant les débits et les filières utilisées (base de données CIRSEE).....	47
Figure 20 : Coûts engendrés par l'application de chacun des systèmes pour la réhabilitation de l'usine (Base de données CIRSEE).....	50

Tableaux

Tableau 1: Réactions d'oxydation de Fe^{2+} par divers oxydants et taux de traitements théoriques pour oxyder 1mg/l Fe^{2+} dans de l'eau ultra-pure.....	11
Tableau 2: Réactions de Mn^{2+} avec différents oxydants et taux de traitements théoriques pour oxyder 1mg/l Mn^{2+} dans de l'eau ultra-pure.....	12
Tableau 3: Conditions optimales de développement des bactéries du fer et du manganèse.....	15
Tableau 4: Comparaison des filières de traitement de déferrisation et de démanganisation.....	16
Tableau 5: Nom des sociétés et des matériaux de filtration catalytique du fer et du manganèse.....	20
Tableau 6: Données fournisseurs des différents matériaux.....	21
Tableau 7: Caractéristiques de l'eau du réseau de distribution du Pecq et de l'eau brute d'un forage du CRY.....	21
Tableau 8: Comparaison des friabilités et Granulométries des sables verts manganisés et du sable manganisé en usine avec la norme NF EN 12911.....	24

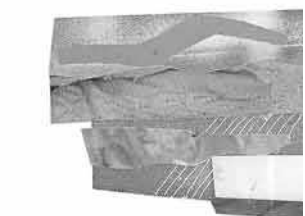
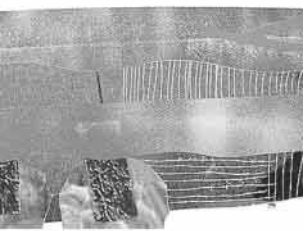
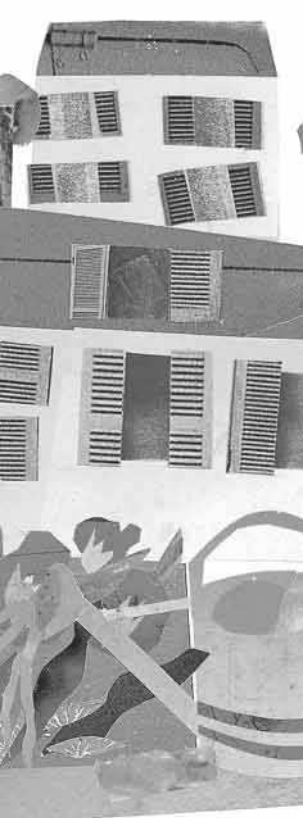


Tableau 9: Comparaison des friabilités et granulométries des minerais naturels de dioxyde de manganèse avec le projet de norme NF EN 13752 (mesures CIRSEE)	25
Tableau 10: Surfaces spécifiques des 6 matériaux testés	25
Tableau 11: Composition chimique des minerais naturels de dioxyde de manganèse.....	27
Tableau 12: Masses volumiques des matériaux catalytiques étudiés (mesures CIRSEE).....	27
Tableau 13: Capacités limites de rétention du manganèse sur l'eau du réseau du Pecq et l'eau brute de forage (mg Mn ²⁺ /g matériau)	28
Tableau 14: Capacités limites de rétention du manganèse sur l'eau du réseau du Pecq et l'eau brute de forage (mg Mn ²⁺ /m ² matériau)	29
Tableau 15: Quantité de matériau nécessaire pour éliminer 1 kg de manganèse dans l'eau du réseau.....	29
Tableau 16: Quantité de matériau nécessaire pour éliminer 1 kg de manganèse dans l'eau de forage.....	29
Tableau 17: Vitesse initiale d'élimination du manganèse par chacun des matériaux à différents pH de l'eau du réseau et de l'eau de forage.....	32
Tableau 18 : Pourcentage d'élimination du manganèse naturellement présent dans l'eau de forage par les matériaux catalytiques après 2h de temps de contact.....	33
Tableau 19: Vitesse initiale d'oxydation du manganèse par les matériaux catalytique sur l'eau du réseau en fonction de la concentration initiale en Mn ²⁺ (résultats en mg/l/min)	34
Tableau 20: Vitesse initiale d'oxydation du fer par les matériaux catalytiques au pH de l'eau du réseau (7,55).....	37
Tableau 21: Capacités limites obtenues aux différents points de prélèvement de la colonne pour un temps de contact de 1 minute.....	41
Tableau 22: Capacités limites de rétention du manganèse en essai dynamique avec pour un temps de contact de 4 - 5 minutes.....	43
Tableau 23: Conditions des 3 essais de régénération en discontinu de la Polarite par le permanganate de potassium	44
Tableau 24: Débits usuels de déferrisation et démantanisation (données internes au CIRSEE)	47
Tableau 25: Avantages et inconvénients de chacune des filières	48
Tableau 26: Pourcentage d'augmentation des coûts d'investissement des procédés conventionnels pour passer d'un débit de 50 à 100 m ³ /h.....	49
Tableau 27: Récapitulatif des Opex et des Capex de chacun des systèmes.....	51
Tableau 28: Comparaison des coûts et des procédés pour chacun des quatre systèmes étudiés	52

Table des abréviations

AWWA	American Water Works Association
AFNOR	Association Française de Normalisation
CIRSEE	Centre Internationale de Recherche Sur l'Eau et l'Environnement
CRY	Centre Régional des Yvelines
CAG	Charbon actif en Grain
COD	Carbone Organique Dissous
CU	Coefficient d'Uniformité
Eh	Potentiel d'Oxydo-Réduction
NFU	Nephelometric formazine unit (unité de turbidité)
pH	Potentiel Hydrogène
TE	Taille Effective
TAC	Titre Alcalimétrique Complet
TH	Titre Hydrotimétrique (dureté de l'eau)
°C	Degré Celsius
°f	Degré Français ; $1\text{ }^{\circ}\text{f} = 0,2\text{ meq/l} = 10\text{ mg CaCO}_3/\text{l}$
O ₂	Oxygène
O ₃	Ozone
Cl ₂	Chlore
ClO ₂	Dioxyde de Chlore
KMnO ₄	Permanganate de Potassium
CAPEX	CApital EXPenditure = coût d'investissement
OPEX	OPeration EXPenditure = coût d'exploitation
GC	Génie Civil



1. Introduction

1.1 CONTEXTE DE L'ETUDE

Les eaux souterraines peuvent être plus ou moins chargées en fer et en manganèse suivant la nature des terrains qui entourent les nappes.

La dissolution du manganèse ou du fer dans les eaux souterraines ou les eaux à caractère réducteur peut être effectuée soit à partir des roches et des sols profonds, soit à partir des horizons superficiels du sol, des litières végétales, des sédiments lacustres ou fluviaux; soit, quelquefois, à partir de pollutions diverses, de certains dépôts industriels (équipements de forages par exemple).

Les activités de l'Homme contribuent largement à l'apparition du caractère réducteur des eaux souterraines. Dans certains cas, la cause initiale est la pollution d'une rivière, l'infiltration d'effluents urbains après lagunage, la modification du régime d'un cours d'eau (barrages, canaux). Tous ces phénomènes peuvent entraîner des répercussions ultérieures sur les eaux sous-jacentes et les polluer en manganèse et/ou en fer.

Naturellement, les concentrations en manganèse des eaux souterraines sont en moyenne 10 fois moins élevées que les concentrations en fer, alors que ce rapport est de l'ordre de 1/50 dans la croûte terrestre. La présence du fer et/ou du manganèse dans les eaux souterraines entraîne de nombreux désagréments comme la dégradation de la qualité organoleptique et de la couleur des eaux (en présence de fer, coloration brunâtre et en présence de manganèse, noirâtre), la dégradation des ouvrages de distribution et de stockage de l'eau (corrosion, colmatage) ou encore la diminution de l'efficacité de la désinfection par consommation de l'oxydant. Il est donc nécessaire de traiter ces deux éléments. Il existe actuellement deux procédés conventionnels pour les éliminer : les procédés biologiques et les procédés physico-chimiques.

1.2 OBJECTIFS

Les références de qualité fixées par le code de la santé publique sont les suivantes : $Fe^{2+} < 200 \mu g/l$ et $Mn^{2+} < 50 \mu g/l$. Afin d'éviter les problèmes potentiels liés à la présence de ces deux composés les distributeurs d'eau potable se fixent les objectifs suivants : $Fe^{2+} < 30 \mu g/l$ et $Mn^{2+} < 10 \mu g/l$. Une alternative aux procédés conventionnels biologiques et physico-chimiques actuellement disponibles est le traitement par voie catalytique. Ce procédé qui se développe depuis quelque années connaît déjà quelques applications industrielles.

Les objectifs de cette première phase de l'étude qui doit se poursuivre en 2007 par des essais sur sites en colonnes pilotes sont les suivants :

- Synthèse bibliographique des procédés conventionnels et catalytiques d'élimination du fer et du manganèse
- Synthèse des matériaux catalytiques disponibles dans le commerce
- Essais en batch de l'efficacité des matériaux catalytiques
- Essais en dynamique sur mini colonnes à l'échelle laboratoire de l'efficacité des matériaux catalytiques
- Premières recommandations pour une mise en œuvre industrielle
- Approche technico-économique

2. La Déferrisation et la Démanganisation : synthèse bibliographique

2.1 GENERALITES SUR LE FER ET LE MANGANESE

2.1.1 Etat du fer et du manganèse dans les eaux naturelles

Le fer et le manganèse sont présents principalement dans les eaux souterraines mais également dans certaines eaux superficielles. La solubilité de ces deux éléments dépend de nombreux paramètres comme le pH, la turbidité ou encore la teneur en oxygène dissous de l'eau.

Le fer est plus abondant que le manganèse dans la nature car il représente environ 5 % de la croûte terrestre alors que le manganèse n'en représente que 0,1 %. Cependant ces deux éléments sont des oligo-éléments indispensables à la vie organique. Dans les eaux naturelles, les concentrations usuellement rencontrées en fer et en manganèse sont dans un rapport 5 mg de fer pour 1 mg de manganèse.

Le fer comme le manganèse se retrouvent sous différents états d'oxydation (de 0 à + 6 pour le fer et de + 2 à + 7 pour le manganèse) et donne naissance à diverses formes minéralogiques. Les formes du manganèse intervenant dans la démanganisation catalytique sont principalement le dioxyde de manganèse MnO_2 (état d'oxydation + 4) et Mn_2O_3 (état d'oxydation + 3) et pour la déferrisation, la forme du fer est Fe_2O_3 et $Fe(OH)_3$ (état d'oxydation + 3).

Il est important également de noter que le fer sous sa forme Fe^{2+} est beaucoup moins stable dans les eaux que le manganèse soluble Mn^{2+} car il est rapidement oxydé par l'oxygène dissous en $Fe(OH)_3$. Le diagramme de Pourbaix combiné du fer et du manganèse représenté sur la *figure 1* montre ce phénomène. Quel que soit le pH des eaux souterraines, le Mn^{2+} sera stable alors que Fe^{2+} pourra s'oxyder en Fe^{3+} .

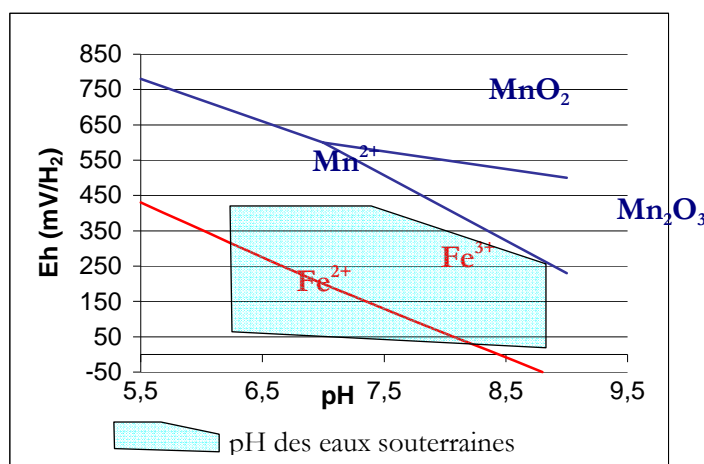


Figure 1: Diagramme de stabilité comparé du fer et du manganèse dans l'eau à 25°C (P. Mouchet, formation APTEN, 2004)

2.1.2 Chimie du fer

Dans les eaux naturelles, la présence de fer (II) se retrouve dans des conditions plus réductrices que le fer (III). Lorsque du fer (II) est présent dans une eau, il est nécessaire de l'oxyder en fer (III) grâce à divers oxydants tels que l'oxygène, le chlore ou le permanganate de potassium pour ensuite l'éliminer facilement par précipitation et filtration.

2.1.2.1 Stabilité du fer dans l'eau

La stabilité du fer dans l'eau dépend du pH et du potentiel redox de l'eau. Le diagramme de Pourbaix du fer (figure 2) montre qu'aux pH des eaux souterraines (partie hachurée du diagramme), il faut transformer le fer (II) en fer (III) par un traitement d'oxydation (aération généralement suffisante) afin de se trouver dans le domaine de stabilité de $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ qu'il sera aisé d'éliminer par filtration.

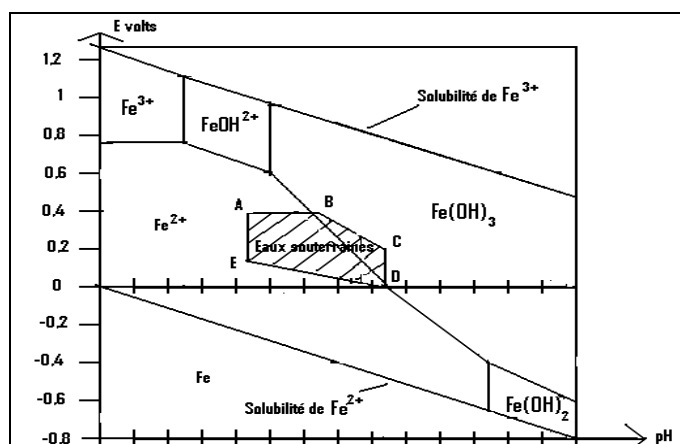


Figure 2: Diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau à 25°C (P. Mouchet, formation APTEN, 2004)

2.1.2.2 Oxydation du fer ferreux par différents oxydants

L'oxydation du fer ferreux en fer ferrique est généralement réalisée par une simple aération mais également parfois par l'ajout d'oxydants forts. Le tableau 1 récapitule les réactions d'oxydation ainsi que les taux de traitements théoriques à appliquer pour éliminer le fer (II). Il est intéressant de noter que les réactions d'oxydation du fer sont rapides voir immédiates en particulier avec l'oxygène dissous dans l'eau.

Tableau 1: Réactions d'oxydation de Fe^{2+} par divers oxydants et taux de traitements théoriques pour oxyder 1mg/l Fe^{2+} dans de l'eau ultra-pure

Oxydant	Réaction	Taux de traitement théorique
O_2	$4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 8 \text{H}^+$	0,14 mg O_2 /mg Fe
Cl_2	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 2 \text{Cl}^- + 6 \text{H}^+$	0,63 mg Cl_2 /mg Fe
KMnO_4	$3 \text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{OH}^- \rightarrow 3 \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + 5 \text{MnO}_{2(s)}$	0,94 mg KMnO_4 /mg Fe
ClO_2	$\text{Fe}^{2+} + \text{ClO}_2 + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + \text{ClO}_2^-$	1,21 mg ClO_2 /mg Fe
O_3	$2 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_{3(aq)} + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_{3(s)} + \text{O}_{2(aq)} + 4 \text{H}^+$	0,43 mg O_3 /mg Fe

2.1.3 Chimie du manganèse

2.1.3.1 Stabilité du manganèse dans l'eau

Le manganèse est très stable aux pH des eaux naturelles, il est peu probable sans ajout d'oxydant fort que Mn^{2+} se transforme en MnO_2 à ces pH sauf si celui-ci est très basique. En effet, à pH basique, Mn^{2+} se transforme en $MnCO_3$ insoluble qui ne peut s'oxyder ou que très difficilement en MnO_2 . Cela est notamment visible sur la *figure 3* qui représente le digramme de Pourbaix du manganèse dans l'eau à 25°C.

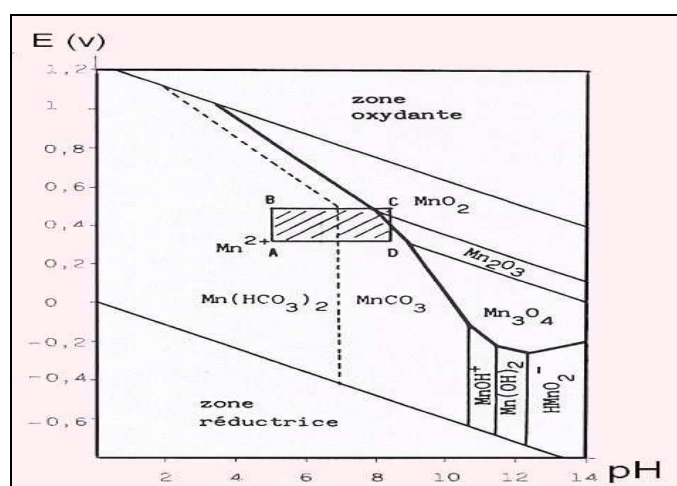


Figure 3: Diagramme E-pH de Pourbaix du manganèse dans l'eau à 25°C ; zone ABCD = zone de pH des eaux souterraines (P. MOUCHET, formation APTEN, 2004)

2.1.3.2 Oxydation du manganèse par différents oxydants

Mn^{2+} étant stable dans l'eau, une simple aération est insuffisante pour oxyder le manganèse soluble de l'eau à potabiliser même si les conditions stœchiométriques sont respectées. C'est pourquoi l'injection d'oxydants forts est recommandée. Le *tableau 2* récapitule les différents oxydants pouvant être utilisés ainsi que les doses à introduire dans le milieu.

Tableau 2: Réactions de Mn^{2+} avec différents oxydants et taux de traitements théoriques pour oxyder 1mg/l Mn^{2+} dans de l'eau ultra-pure

Oxydant	Réaction	Taux de traitement théorique
O_2	$2 Mn^{2+} + O_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 MnO_{2(s)} + 4 H^+$	0,29 mg O_2 /mg Mn
Cl_2	$Mn^{2+} + Cl_2 + 2 H_2O \rightarrow MnO_{2(s)} + 2 Cl^- + 4 H^+$	1,30 mg Cl_2 /mg Mn
$KMnO_4$	$3 Mn^{2+} + 2 MnO_4^- + 2 H_2O \rightarrow 5 MnO_{2(s)} + 4 H^+$	1,92 mg $KMnO_4$ /mg Mn
ClO_2	$Mn^{2+} + 2 ClO_2 + 2 H_2O \rightarrow MnO_{2(s)} + 2 ClO_2^- + 12 H^+$	2,45 mg ClO_2 /mg Mn
O_3	$Mn^{2+} + O_{3(aq)} + H_2O \rightarrow MnO_{2(s)} + O_{2(aq)} + 2 H^+$	0,88 mg O_3 /mg Mn

Les doses théoriques et réelles d'oxydants à injecter peuvent varier suivant la qualité des eaux brutes, c'est pourquoi il est nécessaire de réaliser au préalable des essais en laboratoires pour connaître les doses réelles à ajouter.

D'après Knocke & al (1991), les cinétiques d'oxydation du manganèse par des oxydants plus forts que l'oxygène sont rapides exceptées à basse température. Elles dépendent de la concentration en Mn^{2+} du milieu, du pH, de la température et de la présence de matière organique. Par exemple, dans le cas de l'utilisation de permanganate de potassium, pour une eau à 25°C, un pH neutre et un COD inférieur à 1mg/l, la réaction est instantanée et totale.

2.2 PROCÉDES CONVENTIONNELS DE DEFERRISATION ET DE DEMANGANISATION

Les procédés conventionnels de déferrisation et de démantanisation consistent à faire passer le fer et le manganèse d'une forme dissoute, Fe^{2+} ou Mn^{2+} , à une forme oxydée insoluble grâce à une réaction d'oxydo-réduction (voie physico-chimique) ou par oxydation biologique (voie biologique) qui sera éliminée par filtration sur lit granulaire. Cette filtration permet à l'eau brute de percoler à travers un lit filtrant constitué d'un ou plusieurs matériau(x) granulaire(s), les hydroxydes sont alors retenus dans les espaces intergranulaires, sur la plus grande partie de la hauteur de couche.

2.2.1 Procédé physico-chimique

Le principe fondamental de l'élimination physico-chimique du fer et du manganèse repose sur une réaction d'oxydo-réduction entre le fer (II) ou le manganèse (II) et un oxydant plus ou moins fort. Les réactions sont alors les suivantes :

- $Fe^{2+} + \text{oxydant} \rightarrow Fe^{III}(OH)_{3(s)} + \text{réducteur}$
- $Mn^{2+} + \text{oxydant} \rightarrow Mn^{IV}O_{2(s)} + \text{réducteur}$

Les oxydants utilisés peuvent être l'oxygène (une aération suffit alors pour éliminer le fer), le permanganate de potassium, le chlore, le dioxyde de chlore ou encore l'ozone. Les précipités formés lors de l'oxydation sont ensuite éliminés par une filtration sur sable ou sur milieu bicouche.

Dans le cas de l'aération par exemple, et donc de l'oxydation du fer et du manganèse par l'oxygène dissous, des études ont permis de déterminer en batch les cinétiques d'oxydation. Les équations sont les suivantes :

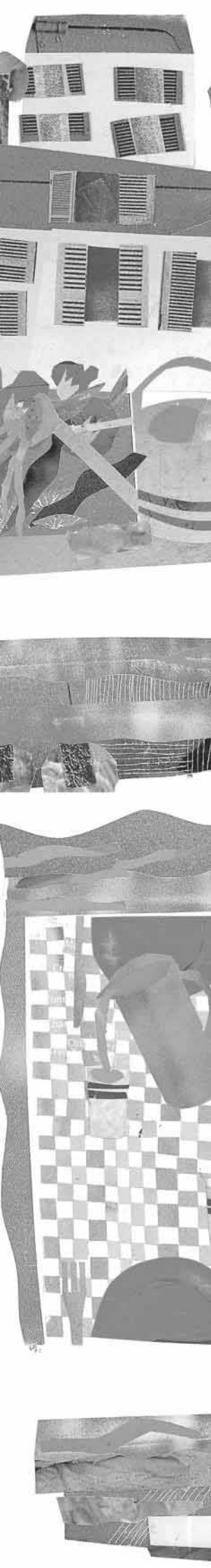
- Fer (Stumm & Lee, 1961)

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K.[Fe^{II}].[O_2].[OH^-]^2$$

qui peut être simplifiée en :

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K_1.[Fe^{2+}] \text{ avec } K_1 = K.[O_2].[OH^-]^2 = k.\frac{P_{O_2}}{H}.[OH^-]^2$$

H, la constante de Henry ($P = H.c$) ; K_1 en min^{-1} et K en $L^2.mole^{-2}.atm^{-1}.min^{-1}$



- **Manganèse (Morgan, 1964)**

$$-\frac{d[Mn^{2+}]}{dt} = K_1 \cdot [Mn^{II}] + K_2 \cdot [O_2] \cdot [OH^-]^2 \cdot [Mn^{II}] \cdot [MnO_2]$$

Il faut néanmoins rappeler que compte tenu de la stabilité du manganèse dans l'eau, une simple oxydation par l'oxygène ne suffira pas à oxyder Mn^{2+} en MnO_2 , il sera toujours nécessaire d'ajouter un oxydant fort alors que pour le fer, cet ajout n'est pas toujours nécessaire car l'oxydation du fer par O_2 est rapide.

Toutes ces réactions d'oxydation dépendent des conditions de pH, de TAC, de température, de la présence ou non de matière organique ; il suffit parfois que l'un des paramètres ne soit pas respecté pour que l'oxydation soit modifiée. Les doses théoriques d'oxydant à injecter sont parfois différentes des doses réelles, c'est pourquoi la réalisation d'essais pilotes est nécessaire avant toute mise en oeuvre de ce procédé.

La mise en oeuvre de ce procédé comporte plusieurs étapes :

- l'aération : elle permet l'oxydation de Fe^{II} et l'accélération de l'oxydation du Manganèse II qui ne commence qu'une fois le fer éliminé.
- l'injection d'oxydant : elle doit obligatoirement être réalisée après l'aération pour limiter la dose à injecter. Usuellement pour une eau contenant du fer et du manganèse, le chlore et le permanganate de potassium sont les plus utilisés car les plus simples à mettre en oeuvre. Ainsi Mn^{2+} est transformé en MnO_2 et Fe^{2+} en $Fe(OH)_3$.
- la filtration : filtration sur filtre à sable ou sur filtre bicouche. Il existe deux types de filtration, la filtration sous pression et la filtration gravitaire. Suivant les débits à traiter et le cahier des charges l'une ou l'autre des filtrations sera préconisée.

2.2.2 Procédé biologique

La mise en évidence de ce procédé fut faite par l'observation de microorganismes lors de l'analyse de boues prélevées sur une installation de déferrisation physico-chimique fonctionnant correctement sans que les conditions optimales soient réunies.

La déferrisation ou la démanganisation biologique est un phénomène en milieu aérobie, qui induit une oxydation du fer ou du manganèse permettant de combiner les phases d'oxydation et de filtration dans un seul appareil.

Les bactéries du fer et du manganèse permettent l'oxydation du fer (II) en précipité de fer (III) et l'oxydation du manganèse (II) en oxydes de manganèse insolubles.

Suivant les conditions de pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la présence ou non d'oxygène dissous, les bactéries se développent plus ou moins bien. Certaines bactéries (telles *Leptothrix*, *Siderocapsa*, *Gallionella*) sont même capables d'oxyder indifféremment le fer et le manganèse, mais dans des conditions de milieu différentes. Le *tableau 3* donne les conditions optimales de développement des bactéries du fer et du manganèse.

Tableau 3: Conditions optimales de développement des bactéries du fer et du manganèse

	Fer	Manganèse
Teneur en oxygène dissous	0,2 à 3 mg/l	50 - 90 % de la saturation
Potentiel d'oxydo-réduction (redox)	100 à 600 mV	> 300 mV
pH	5,5 à 7,2	> 7,5

Le *tableau 3* montre que les domaines respectifs d'activité des bactéries du fer et du manganèse sont bien distincts, il est donc difficile de traiter simultanément le fer et le manganèse dans un même filtre.

Il faut néanmoins savoir que lors de la filtration biologique, le matériau (sable) doit au préalable êtreensemencé de façon naturelle ou artificielle. En effet, le développement des bactéries est plus ou moins long selon les espèces. Le temps de maturation peut être compris entre zéro et deux mois, c'est pourquoi il faut un minimum de deux semaines pour amorcer la démanganisation et la déferrisation et environ deux mois pour atteindre la maturation des filtres et donc avoir un fonctionnement optimal.

La déferrisation biologique est le traitement de choix des eaux à pH acide, neutre ou très faiblement alcalin, riches en fer et éventuellement en silice, mais dépourvues d'acides humiques et d'éléments toxiques tels que H₂S (qui peut toutefois être éliminé par une aération ouverte) et métaux lourds. Alors que la démanganisation biologique s'applique plutôt aux eaux de pH basique.

Il existe deux types de déferrisation et de démanganisation biologiques, les **installations sous pression** et les **installations gravitaires**. En France, les installations sous pression (injection d'air si nécessaire + filtre à sable sous pression) sont les plus utilisées comme dans le cas du procédé physico-chimique car les débits à traiter sont rarement élevés. L'utilisation de station gravitaire (aération intensive + filtre à sable gravitaire) est préconisée pour les débits élevés ou lorsque le cahier des charges le prévoit.

Le procédé biologique est très utilisé et présente de nombreux avantages par rapport au procédé physico-chimique. En démanganisation ou déferrisation biologique, les lignes de traitement sont simplifiées, la tour d'oxydation et le bassin de contact entre l'aération et la filtration sont supprimés, tout comme l'ajout d'oxydant fort. De plus, les vitesses de filtrations sont très élevées entre 20 et 40 m/h et les pertes de charges modérées. La qualité des eaux et des boues en sortie de filtres est excellente. De même les capacités de rétention du manganèse et du fer sont élevées entre deux lavages (cinq à dix fois plus élevées qu'en physico-chimique). Enfin, le coût de ce type de station est moindre, il représente 60 % du prix d'une station physico-chimique. Cependant, en présence simultanée de fer et de manganèse, l'inconvénient est la nécessité d'avoir deux étages de filtration.

2.2.3 Comparaison des traitements de déferrisation et de démanganisation

Le *tableau 4* permet de comparer le procédé biologique et le procédé physico-chimique.

Tableau 4: Comparaison des filières de traitement de déferrisation et de démanganisation

Comparaison des filières	Physico-chimique	Biologique
Paramètre	Déferrisation	
Vitesse de filtration (m/h)	5 à 15	20 à 40
Masse de fer retenu (kg/m²)	0,2 à 1	1 à 5
Complexation du fer	oxydant nécessaire	ne perturbe pas
Aération	saturation O ₂	ménagée
Forte teneur en fer	décantation avant filtration (> 10 mg/L)	filtration seulement (25 - 30 mg/l)
Elimination du manganèse	en parallèle avec oxydant fort	Nécessite un 2 ^{em} étage de filtration
	Démanganisation	
Vitesse de filtration (m/h)	5 à 15	10 à 20
Masse de Mn retenue (kg/m²)	0,2 à 0,4	1
Aération	insuffisant	50 - 90 % de saturation
Réactif utilisé	oxydant fort	air
Elimination du fer	en parallèle avec oxydant fort	Lors du 1 ^{er} étage de filtration

Le *tableau 4* montre que dans un cas comme dans l'autre, la filière biologique est recommandée car elle permet des vitesses de filtration importantes ainsi qu'une rétention du fer et du manganèse élevée. Cependant, lors de la présence simultanée de fer et de manganèse, deux étages de filtration sont nécessaires, une combinaison biologique – biologique ou biologique – physico-chimique peut être envisagé.

2.3 PROCÉDE CATALYTIQUE D'ÉLIMINATION DU FER ET DU MANGANESE

2.3.1 Principe

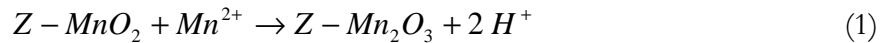
Le procédé catalytique repose sur un phénomène d'adsorption / oxydation du manganèse ou du fer à la surface d'un matériau spécifique de filtration qui permet à l'eau de percoler à travers le lit de matériau. En effet, le matériau filtrant joue à la fois le rôle d'échangeur d'électrons (donc d'oxydant) et / ou de matériau adsorbant. Tous les matériaux utilisables pour la filtration catalytique sont des matériaux (de type sable, anthracite ou zéolite) recouvert de façon artificielle ou naturelle de dioxyde de manganèse (MnO₂) et se présente sous la forme Z-MnO₂ ou Z représente le matériau. Le matériau catalytique permet l'oxydation des ions Mn²⁺ ou Fe²⁺ en oxydes de fer ou de manganèse et la réaction s'effectue en trois étapes dans un filtre contenant le matériau :

- Adsorption de Mn²⁺ ou Fe²⁺ à la surface du matériau
- Oxydation de Mn²⁺ en oxyde de manganèse ou de Fe²⁺ en oxyde de fer et réduction du matériau
- Précipitation des oxydes de fer et / ou de manganèse à la surface du matériau

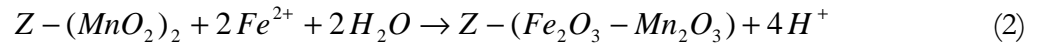
Les vitesses de filtration recommandées sont modérées, comprises entre les vitesses de filtration du procédé physico-chimique et celles du procédé biologique. Elles sont comprises entre 5 et 20 m/h.

Le MnO₂ a donc la propriété d'oxyder les ions ferreux et les ions manganoux, les réactions d'oxydation sont les suivantes :

- **Ions manganoux :**

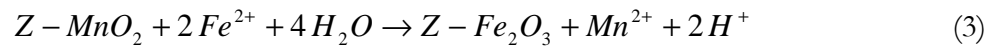


- **Ions ferreux :**



L'équation (1) montre l'oxydation de Mn^{2+} et la réduction de MnO_2 en Mn_2O_3 . De même, l'équation (2) montre l'oxydation de Fe^{2+} en Fe_2O_3 et la réduction de MnO_2 en manganèse Mn_2O_3 .

Cependant, lors de l'oxydation du fer ferreux par ces matériaux, il est nécessaire de faire attention à ce qu'un relargage de Mn^{2+} en solution soit évité. En effet, il faut que le pH soit suffisamment alcalin ($pH > 7,5 - 8$) pour que le fer (II) soit précipité par les matériaux, sinon, la réaction (2) se transforme en :



A $pH < 7,5$, l'apparition de manganèse dissous dans l'eau traitée est donc inévitable. Il est donc indispensable dans le cas de pH faible d'utiliser un oxydant fort en amont ou d'ajuster le pH pour se situer dans une zone où il sera supérieur à 7,5 afin d'éviter tout relargage de manganèse en solution.

Si aucun oxydant n'est ajouté, la colonne de filtration finit par se saturer en oxydes, il devient donc nécessaire de la régénérer. Cette étape du procédé sera détaillée ci-après.

Dans tous les cas, après chaque cycle, des rétrolavages doivent être réalisés afin d'éliminer les matières en suspension ou toutes substances pouvant colmater le filtre. Les vitesses de rétrolavages sont généralement importantes, de l'ordre de 30 à 40 m/h.

2.3.2 Propriétés des matériaux catalytiques

2.3.2.1 Capacité d'adsorption

L'élimination du manganèse et / ou du fer par les matériaux catalytiques est fonction à la fois du pH et de la surface libre du média.

Knocke & al (1990) ont montré que l'état d'oxydation des oxydes de manganèse recouvrant le média était compris entre + 3,3 et + 3,6. Le manganèse ne s'oxyde pas uniquement en MnO_2 mais en différentes sortes d'oxydes de manganèse.

Les caractéristiques physiques du média (sable ou zéolite) ne sont pas altérées par la présence d'une fine couche d'oxyde de manganèse à leur surface : taille effective, densité ainsi que coefficient d'uniformité ne sont pas modifiés. Ainsi, ils peuvent être utilisés pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine (Normes PR NF EN 13752, NF EN 12911).

2.3.2.2 Effet du pH sur l'élimination du fer et du manganèse

Les observations de Knocke & al (1990) ont montré qu'à pH > 6,5, les sites d'adsorption augmentent et l'élimination du manganèse ou du fer est améliorée.

En effet, lorsque le pH augmente, le matériau largue des ions H⁺ situés à sa surface ce qui rend disponible des sites qui serviront à l'adsorption du manganèse et / ou du fer et inversement à pH acide. Il est donc nécessaire de déterminer la zone de pH optimale où ce procédé est applicable. Des essais ont montré que la zone de pH optimal est supérieure à 6,5 (Knocke & al., 1990).

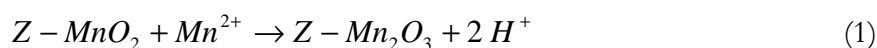
2.3.2.3 Compétition Cl₂ et KMnO₄ pour la régénération du matériau

L'épuisement du média est observé lorsque la concentration en manganèse et / ou en fer soluble augmente dans l'effluent. Celui-ci est alors saturé en oxydes, tous les sites d'adsorption sont occupés, c'est pourquoi il est nécessaire de le régénérer ainsi les oxydes de manganèse formé se transforment à nouveau en MnO₂.

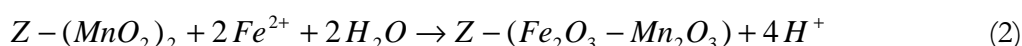
Deux oxydants forts peuvent être utilisés pour la régénération, le chlore (sous forme d'eau de Javel) et le permanganate de potassium (KMnO₄). Suivant l'oxydant utilisé, les effets ne seront pas les mêmes. En effet, l'ajout de permanganate permettra en plus de régénérer le matériau, d'augmenter sa surface d'échange par la production de plus de MnO₂ alors que le chlore permet uniquement la régénération du matériau.

Les réactions d'oxydation du fer et du manganèse par les matériaux sont rappelées :

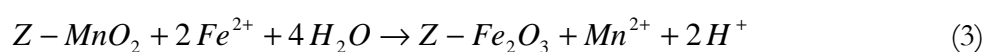
- Ions manganoux :



- Ions ferreux :

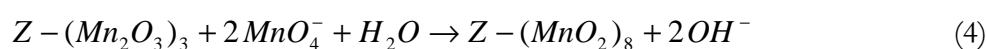


- Relargage de manganèse :

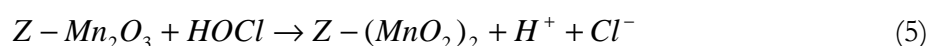


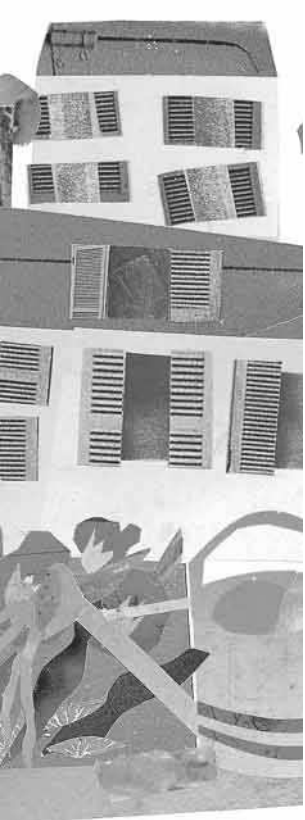
Les équations (1), (2) et (3) montrent que MnO₂ participe à l'oxydation du fer et du manganèse, celui-ci se transforme en oxyde de manganèse, Mn₂O₃ généralement, qui, contrairement à MnO₂ n'a pas de propriétés oxydantes mais conserve néanmoins le rôle de catalyseur et d'adsorbant. Le matériau se sature et, il devient nécessaire de le régénérer, les réactions observées lors de la régénération sont les suivantes :

- Permanganate de potassium :



- Chlore :





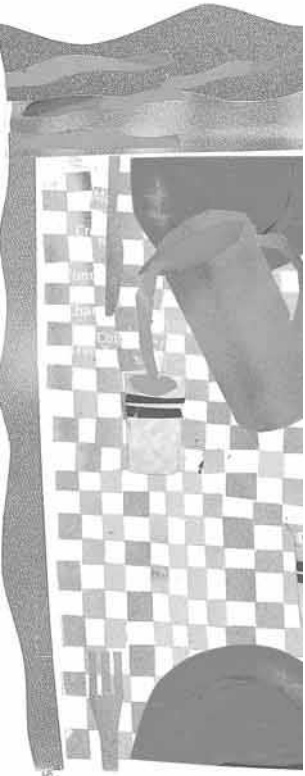
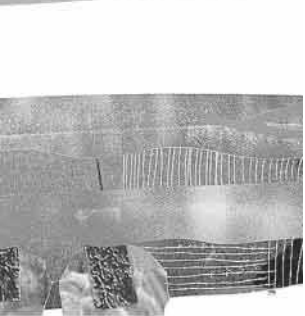
En réalisant la somme (1) + (4), l'équation retrouvée est la même que celle qui exprime l'oxydation directe du Mn^{2+} par le permanganate de potassium. MnO_2 sert donc de « réacteur » à la réaction c'est-à-dire de catalyseur.

Les régénérations peuvent être réalisées de deux façons, continues ou intermittentes.

Dans le cas des régénérations continues, l'injection de permanganate ou de chlore permet, si le réactif est dosé par défaut, au MnO_2 d'oxyder le manganèse ou le fer dissous restant et, s'il est dosé en excès de régénérer le matériau. Cependant avec ce type de régénération, les vitesses de filtration sont plus lentes étant donné qu'une partie du manganèse et du fer est oxydé avant l'entrée du filtre. Celui-ci sert surtout de zone tampon et d'oxydant au manganèse et / ou fer restant en solution. La régénération continue est principalement utilisée pour des eaux contenant du fer en concentration élevée avec ou sans manganèse.

Concernant les régénérations intermittentes, il faut savoir que les injections d'oxydants ont lieu dès lors qu'une fuite en manganèse ou en fer est observée et qu'elles permettent uniquement la régénération du matériau. Cependant après cette régénération des rétrolavages importants sont nécessaires pour éliminer l'oxydant en excès. Ce procédé permet d'augmenter la durée de vie des filtres car le haut du lit est plus lentement dégradé par les débits importants de lavage et la régénération des filtres est plus efficace. La régénération intermittente est utilisée pour des eaux contenant uniquement du manganèse ou des eaux contenant du manganèse et très peu de fer.

Suivant les caractéristiques de l'eau brute, l'une ou l'autre des régénérations sera choisie, c'est pourquoi connaître en premier lieu les caractéristiques de l'eau brute est essentiel avant de réaliser des essais qu'ils soient en batch ou sur pilote.



3. Procédé catalytique : matériels et méthodes

3.1 PRESENTATION DES MATERIAUX A TESTER

Suite à l'étude bibliographique, les matériaux à testés ont été sélectionnés parmi ceux qui étaient disponibles dans le commerce en quantité industrielle. Ces différents matériaux ainsi que le nom des sociétés qui les commercialisent sont présentés dans le *tableau 5*.

Tableau 5: Nom des sociétés et des matériaux de filtration catalytique du fer et du manganèse

Nom des sociétés	Nom du matériau	Type de matériau
Minerais de la Méditerranée	Mangagran A2005	MnO ₂ naturel
Eurochlore	Aqua-Mandix	MnO ₂ naturel
CAS	Polarite	MnO ₂ naturel
Inversand company	Greensand	Zéolite recouverte naturellement de MnO ₂
Zeochem	Mangalit	Zéolite recouverte artificiellement de MnO ₂
Usine eau potable	Sable manganisé	Sable enrobé naturellement de MnO ₂

Cette liste montre qu'il existe trois grandes familles de matériaux :

- ▶ Les minerais naturels de dioxyde de manganèse
- ▶ Les zéolites recouvertes naturellement de dioxyde de manganèse
- ▶ Les zéolites recouvertes artificiellement de dioxyde de manganèse

Le sable enrobé naturellement de dioxyde de manganèse provient d'une usine de production d'eau potable qui traite une eau chargée en manganèse avec une étape de pré ozonation avant filtration sur sable. Ce matériau a été sélectionné comme une alternative économique potentielle aux autres matériaux vendus spécifiquement pour cette application.

Le *tableau 6* fournit en complément les caractéristiques des différents matériaux données par les fournisseurs.

Les résultats obtenus montrent que les informations disponibles auprès des sociétés qui commercialisent ces matériaux catalytiques sont souvent très parcellaires.

3.2 PARAMETRES DE QUALITE DES EAUX ETUDIEES

Les eaux utilisées pour tester les différents matériaux catalytiques sont l'eau du réseau de distribution du Pecq et l'eau d'un forage du Centre Régional des Yvelines (CRY). Les caractéristiques de ces deux eaux sont fournies dans le *tableau 7*.

Il faut noter que l'eau brute de forage à un TAC et un TH très élevés, l'eau de ce forage est dure et très minéralisée.

Les dopages en fer et en manganèse effectués sur l'eau du réseau du Pecq sont réalisés respectivement à partir de sulfate de fer et de sulfate de manganèse.

Les prélèvements d'eau lors des différentes expériences sont réalisés avec une seringue reliée à un filtre de porosité 0,45 µm. Ainsi, la majorité des précipités formés est éliminée, il ne reste en solution que Mn²⁺ et Fe²⁺ dissous.

Tableau 6: Données fournisseurs des différents matériaux

Nom du Produit	Mangagran A2005	Aqua-Mandix	Greensand	Polarite	Sable Manganisé	Mangalit
Composition	Dioxyde de manganèse	Minerai naturel	MnO ₂ déposé sur zéolite (glauconite)	MnO ₂ naturel	Sable enrobé naturellement de MnO ₂	MnO ₂ déposé artificiellement sur zéolite
		10 à 30% Aqua-Mandix	60 % greensand	20 % polarite		
		70 à 90% Sable	40 % sable ou anthracite	80 % sable		
Friabilité (qualité)	Très bon	Très bon	Très bon	Très bon	Très bon	Très bon
Densité du lit kg/m ³	1900	2000	1426	1900 - 2000		1000
Taille effective des particules mm	0,93	0,37	0,28	0,41	1,35	0,8
Coefficient d'uniformité mm	2,67	1,66	1,66	1,35	1,6	1,75
pH optimum			6,2 à 8,5	6,8 - 8,5		7,1 - 8,5
Température maximum °C			27			
Pression maximum bar			0,6 à 0,7			
Vitesse de rétrolavage m/h			30 m/h à 13°C	< 25		
Vitesse de filtration m/h			5 à 12	10		
Hauteur du lit m	0,8 -1	0,8 à 1,2	0,6			
Temps de contact			15 à 20 min pour l'oxydant	6 min		
O ₂ dissous				> 60 % de la saturation		
Conditionnement		Sac de 25 kg	Sac de 38,25 kg	Sac de 25 kg		
Prix €/t	1500	1000	16,5	962,5		
Société	Minerais de la Méditerranée	Eurochlore	Inversand Company	CAS	Usine eau potable Budapest	Zeochem

Tableau 7: Caractéristiques de l'eau du réseau de distribution du Pecq et de l'eau brute d'un forage du CRY

	Eau du réseau de distribution du Pecq	Eau brute de forage	Unités
Chlore résiduel libre	390		µg/l Cl ₂
Redox	508	350	mV
Turbidité	< 0,2	1,13	NFU
pH	7,55	7,36	
O ₂ dissous	11,15	3,2	mg/l O ₂
Température	12,9	13,7	°C
TAC	19,5	26,5	°f
TA	0	0	°f
TH	27,3	40,4	°f
Fer	< 10	200	µg/l
Manganèse	< 1	700	µg/l
Silice	8,6	12,8	mg/l SiO ₂

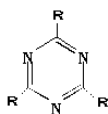
3.3 METHODES DE DOSAGE DU FER ET DU MANGANESE

Les méthodes utilisées sont des méthodes de terrain dans le but de les tester avant mise en œuvre sur site au cours de l'étude pilote.

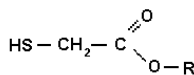
3.3.1 Dosage du fer ferreux (Fe^{2+})

Pour doser le fer, et plus particulièrement le fer dissous, le Kit Spectroquant (référence 1.14761.0001) de la marque Merck est utilisé puis les échantillons sont analysés sur un spectrophotomètre NOVA 60. Ce spectrophotomètre convertit directement l'absorbance de l'échantillon en concentration en Fe^{2+} (mg/l).

Le principe de ce dosage est la formation d'un complexe rouge violet formé par les ions



fer et un dérivé de triazine évoluant dans un milieu tamponné au thioglycolate



de formule . Ces réactifs sont présents dans les kits déjà prêts, il suffit

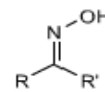
d'ajouter à une prise d'échantillon de 5 ml, 3 gouttes du kit, d'agiter et de laisser réagir durant trois minutes et ensuite d'analyser sur le spectrophotomètre NOVA 60. La concentration en fer dissous du milieu est alors directement connue en mg/l.

La gamme de détection de ce kit est comprise entre 0,001 mg Fe^{2+} /l et 5 mg Fe^{2+} /l et l'écart-type de la mesure est de $\pm 5\%$.

3.3.2 Dosage du manganèse dissous (Mn^{2+})

Pour doser le manganèse, et plus particulièrement les ions Mn^{2+} , le Kit Spectroquant (référence 1.14770.0001) de la marque Merck est utilisé puis les échantillons sont analysés sur un spectrophotomètre NOVA 60. Ce spectrophotomètre fait directement la conversion de l'absorbance de l'échantillon en concentration en Mn^{2+} (mg/l).

Le principe de ce dosage est la formation d'un complexe rouge-brun formé par les ions Mn^{2+} et un oxime. Un oxime est un composé organique azoté dont l'un des atomes de



carbone possède un groupement oxime défini par la séquence suivante et est synthétisé grâce à une hydroxylamine. Cet oxime est présent dans les réactifs du kit. Ce dosage se réalise en trois étapes. Il faut tout d'abord introduire à une prise de prélèvement de 5ml, 4 gouttes du premier réactif puis 2 gouttes du second, laisser réagir deux minutes et enfin introduire 2 gouttes du troisième et attendre deux minutes. Ensuite analyser l'échantillon grâce au spectrophotomètre NOVA 60.

La gamme de détection de ce kit est comprise entre 0,01 mg Mn^{2+} /l et 10 mg Mn^{2+} /l et l'écart-type de la mesure est de $\pm 4\%$.

3.4 DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LES ESSAIS EN DYNAMIQUE

Des mini-colonnes de 50 cm de haut et de 3 cm de diamètre sont utilisées pour réaliser les essais en dynamique. Ces colonnes sont alimentées par l'eau du réseau du Pecq dopée en manganèse à 5 mg/l de Mn^{2+} à partir de sulfate de manganèse en poudre. Trois pompes péristaltiques Masterflex dont la plage de débit est de 0 à 4,8 l/h permettent d'alimenter les colonnes. Trois colonnes identiques sont disponibles.

Afin de suivre le front d'adsorption du manganèse par le matériau catalytique étudié, 5 points de prélèvement sont disposées le long de chaque colonne. Il est alors possible de tracer la courbe de percée en manganèse en chacun des points. Suite aux résultats obtenus, les capacités limites sont calculées grâce à la méthode des trapèzes pour chacune des prises de prélèvements. Ainsi, les valeurs peuvent être comparées aux valeurs obtenues dans les essais en batch.

Il faut noter qu'il existe dans ces essais une variabilité des conditions de fonctionnement essentiellement due aux points suivants :

- Difficulté de maintenir le débit des 3 pompes péristaltiques constant et égal au point de consigne
- Précision de la hauteur des piquages pour prélèvement
- Précision sur la hauteur de matériau dans chaque colonne

La gamme de variation de la vitesse de filtration, du temps de contact et du taux de travail en fonction du point de prélèvement sera présentée pour chaque essai dans le chapitre consacré aux résultats.

Une photo du montage expérimental utilisé est présentée sur la *figure 4*.

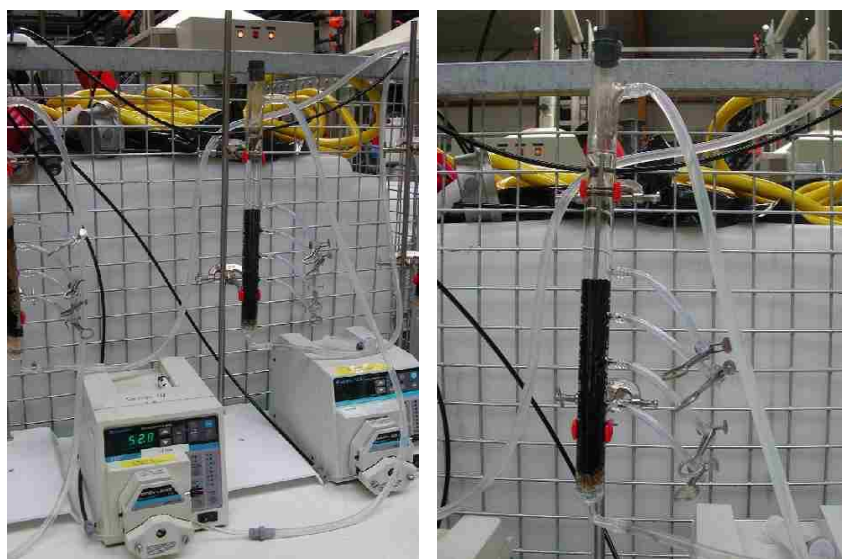


Figure 4: Photo du pilote pour les essais en dynamique sur mini-colonnes

4. Procédé catalytique : résultats

4.1 CARACTERISATION DES MATERIAUX CATALYTIQUES

4.1.1 Granulométrie, friabilité et surface spécifique

Il existe deux normes relatives à l'utilisation des matériaux catalytiques à base d'oxyde de manganèse pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine :

- La norme NF EN 12911 pour les matériaux du type sable vert manganisé
- Le projet de norme PR NF EN 13752 pour le dioxyde de manganèse

Les *tableau 8 et 9* présentent les données indiquées dans les normes pour les paramètres friabilité et granulométrie en comparaison avec les résultats obtenus après analyse des matériaux testés dans cette étude.

Rappels :

- La taille effective, $TE = d_{10}$, correspond à l'ouverture de maille théorique par laquelle 10% (m/m) des grains passent. La taille effective, doit être choisie en fonction de l'application envisagée
- Le coefficient d'uniformité, CU, est le rapport de l'ouverture de maille de tamis qui permet le passage de 60% (m/m) des grains, à l'ouverture de maille de tamis permettant le passage de 10% (m/m) des grains : $CU = d_{60}/d_{10}$. Plus la valeur de CU se rapproche de 1, meilleure est l'homogénéité obtenue pour le lit filtrant, ce qui permet de réduire les pertes de charge et d'obtenir une rétention en profondeur des substances à filtrer

Tableau 8: Comparaison des friabilités et Granulométries des sables verts manganisés et du sable manganisé en usine avec la norme NF EN 12911

Paramètres		NF EN 12911	Greensand	Mangalit	Sable manganisé en usine
Friabilité	Pertes à 750 coups %	6 à 10 %	7,9	1,9	0,7
	Pertes à 1500 coups %	15 à 20 %	10,9	4,1	2,4
Granulométrie	Taille effective mm	0,33	0,28	0,8	1,35
	Coefficient d'uniformité	< 1,6	1,66	1,75	1,6

Tableau 9: Comparaison des friabilités et granulométries des minerais naturels de dioxyde de manganèse avec le projet de norme NF EN 13752 (mesures CIRSEE)

Paramètres		NF EN 13752		Mangagran	Aqua-Mandix	Polarite
Friabilité	Pertes à 750 coups %	6 à 10 %		0,2	3,4	0,4
	Pertes à 1500 coups %	15 à 20 %		0,6	6,5	0,1
Granulométrie	Taille effective mm	0,355 à 0,850	0,50 à 1	0,93	0,37	0,41
	Coefficient d'uniformité	< 1,6		2,67	1,66	1,35

Pour le paramètre friabilité, l'ensemble des matériaux est dans son domaine d'application optimal. Les deux matériaux les moins friables sont deux minerais naturels de dioxyde de manganèse, le Mangagran et la Polarite.

Concernant la granulométrie des minerais naturels de dioxyde de manganèse l'Aqua-Mandix et la Polarite ont une taille effective 2 à 3 fois plus petite que celle du Mangagran. En revanche, seule la Polarite a un coefficient d'uniformité conforme au projet de norme.

Concernant la granulométrie des sables verts manganisés, les caractéristiques du Greensand respectent les valeurs de la norme, excepté un coefficient d'uniformité très légèrement supérieur.

Au contraire, la Mangalit présente une taille effective deux à trois fois supérieure à celle préconisée et son coefficient d'uniformité est plus élevé.

Le Sable Manganisé en usine a une taille effective en accord avec une filtration sur sable conventionnelle, c'est à dire nettement supérieure à la norme, et un coefficient d'uniformité à la limite supérieure de la norme.

Des mesures de surface spécifique ont été réalisées par la méthode BET [Brunauer, et al., 1938] pour chacun des six matériaux testés. Les résultats obtenus sont présentés dans le *tableau 10*.

Tableau 10: Surfaces spécifiques des 6 matériaux testés

Origine	Matériaux	Surface spécifiques (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)
Sables verts manganisés	Greensand	57,66 ± 0,34	0,0057
	Mangalit	31,46 ± 0,19	0,0029
Minerais naturels de MnO ₂	AquaMandix	30,03 ± 0,22	0,0036
	Polarite	11,59 ± 0,09	0,0016
	Mangagran	6,32 ± 0,03	0,0007
Usine	Sable manganisé	2,00 ± 0,01	0,0001

Ces résultats montrent que la surface spécifique des sables verts manganisés, en particulier celle du Greensand, est supérieure à celle des minerais naturels de dioxyde de manganèse, en particulier celle du Mangagran. Une distinction dans la structure doit être faite entre les sables verts manganisés et le sable manganisé en usine. En effet, les sables verts manganisés ont un squelette à base d'argile, la zéolite, qui possède une structure en feuillets de silicate d'aluminium. Cette particularité confère aux sables verts manganisés une surface à l'intérieur des grains, entre les feuillets, en plus de la surface externe. Au

contraire, le sable manganisé en usine est constitué de grain de silice, dont la surface est uniquement externe au grain. Ceci explique que le sable manganisé en usine possède la plus petite surface spécifique.

La *figure 5* présente la surface spécifique des matériaux catalytiques en fonction de leurs tailles effectives.

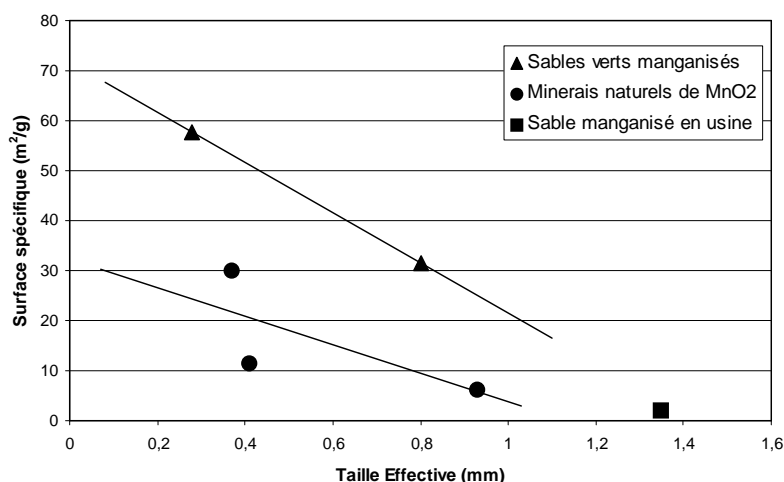


Figure 5: Surface spécifique des matériaux catalytiques en fonction de leurs tailles effectives

Ces résultats permettent d'énoncer les conclusions et hypothèses suivantes :

- Plus la taille effective est importante, plus la surface spécifique est faible.
- A taille effective égale, les sables verts manganisés ont une surface spécifique plus importante que celle des minerais naturels de dioxyde de manganèse.

Ces résultats peuvent s'expliquer par la structure en feuillet des zéolites qui constituent la base des sables verts manganisés. Le dépôt de surface de dioxyde de manganèse semble ne pas obstruer totalement l'accès à cette surface interne. Ceci expliquerait que pour une même taille effective la surface spécifique des sables verts manganisés soit plus importante que celle des minerais naturels de dioxyde de manganèse.

En conclusion, ces résultats montrent que mis à part le cas du Mangagran où le coefficient d'uniformité est très élevé, celui des autres matériaux est très proche de ce qui est préconisé dans les normes. Il sera cependant nécessaire pour chacun des matériaux de les définir par lavage à contre-courant avant toute mise en route d'un filtre afin d'être certain que les normes soient respectées. Il faut également noter que la taille effective des matériaux catalytiques est plus faible que celle des matériaux classiques. Lors de la mise en place industrielle, il faudra tenir compte de cette taille afin de ne pas avoir de problèmes de colmatages des buselures des filtres. Etant donné la densité de ces matériaux, les temps et les vitesses de lavage optimum avant mise en service devront être testés en essai pilote.

4.1.2 Composition chimique

Une analyse de la composition chimique des trois matériaux sélectionnés, suite aux essais en batch, pour faire les essais en mini colonne est faite par le CIRSEE. Ces trois

matériaux sont les minerais naturels de dioxyde de manganèse : Mangagran, Polarite et Aqua-Mandix.

Le projet de norme européenne PR NF EN 13752 fournit les caractéristiques et notamment la composition chimique que doivent avoir les matériaux enrobés naturellement ou artificiellement de dioxyde de manganèse. Le *tableau 11* présente cette composition ainsi que les données mesurées par le CIRSEE.

Tableau 11: Composition chimique des minerais naturels de dioxyde de manganèse

Paramètres	Unités	Aqua-Mandix	Mangagran	Polarite	normes min (%)	normes max (%)
Matières sèches à 105°C	%	97	99,4	99,5		
Calcium exprimé en CaO	% MS	0,118	0,173	0,203	0	5
Magnésium exprimé en MgO	% MS	0,152	0,093	0,27	0	5
Fer	% MS	11,02	0,38	3,1	5	15
Manganèse	% MS	39,2	62,8	51,75	52	78
Silicium exprimé en SiO ₂	% MS	0,904	0,29	0,57	2	10

En comparant les valeurs obtenues avec celles préconisées dans le projet de norme PR NF EN 13752, il est à signaler que certains paramètres ne respectent pas la norme. En particulier, pour les trois matériaux analysés, la teneur en silicium est inférieure à la valeur limite inférieure des normes, ce qui signifie que ces matériaux ne sont pas à base de sable mais principalement à base de manganèse.

Concernant la teneur en manganèse, celle de l'Aqua-Mandix est plus faible que la limite inférieure du projet de norme. Cela signifie que ce matériau n'est pas formé uniquement à base d'oxydes de manganèse mais de divers oxydes tels des oxydes de fer. En effet, bien que sa teneur en fer soit dans les limites de la norme, elle est relativement élevée en comparaison avec les deux autres matériaux pour lesquelles la teneur est inférieure à la plage préconisée de la norme.

En conclusion, les teneurs en fer et manganèse sont variables suivant les matériaux utilisés et de manière générale, leur taux en silice est nettement inférieur à la norme. Concernant le calcium et le magnésium, les teneurs sont comprises dans l'intervalle préconisé par la norme.

Des mesures de masses volumiques sont faites par le CIRSEE sur les échantillons de matériaux catalytiques utilisés dans ces essais. Les résultats sont présentés dans le *tableau 12*.

Tableau 12: Masses volumiques des matériaux catalytiques étudiés (mesures CIRSEE)

Origine	Matériaux	Masses volumiques (kg/m ³)
Minerais naturels de MnO ₂	Aqua-Mandix	1430
	Polarite	2164
	Mangagran	2505
Sables verts manganisés	Greensand	1550
	Mangalit	960
Usine	Sable manganisé	1650

4.2 RESULTATS DES ESSAIS EN BATCH

4.2.1 Le manganèse

4.2.1.1 Capacité limite de rétention du manganèse

La capacité limite permet de déterminer la quantité maximum de manganèse que le matériau est capable de retenir.

Pour déterminer les capacités limites de rétention une solution dopée en manganèse à 100 mg/l Mn^{2+} est préparée dans une fiole ambrée de 1 litre au pH de l'eau analysée à laquelle on ajoute 5 g de matériau catalytique. Cette suspension est mise dans un agitateur rotatif pendant une semaine afin que la capacité de rétention maximum du manganèse soit atteinte.

Les résultats obtenus en mg de Mn^{2+} /g de matériau sur l'eau du Pecq et l'eau de forage sont présentés dans le *tableau 13*.

Tableau 13: Capacités limites de rétention du manganèse sur l'eau du réseau du Pecq et l'eau brute de forage (mg Mn^{2+} /g matériau)

Origine	Matériaux	Capacité limite de rétention du manganèse (mg Mn^{2+} /g matériau)	
		Eau du réseau	Eau brute de forage
Minerais naturels de MnO_2	Aqua-Mandix	11,27	11,28
	Polarite	10,78	8,48
	Mangagran	5,83	3,2
Sables verts manganisés	Greensand	6,24	1,2
	Mangalit	2,72	3,84
Usine	Sable manganisé	3,61	4,24

Les résultats montrent que les deux matériaux les plus performants sont deux minerais naturels de dioxyde de manganèse, l'Aqua-Mandix et la Polarite, avec des capacités de rétention du manganèse dans les deux types d'eau voisines de 10 mg Mn^{2+} /g matériau dans les conditions de ces essais.

Les valeurs obtenues avec l'eau de forage sont légèrement inférieures à celles obtenues lors de l'utilisation de l'eau du réseau. Ce résultat peut s'expliquer par le TH et le TAC élevés de l'eau de forage et par effet de compétition avec les ions ammonium présents à une concentration de 2 mg/l dans cette eau de forage.

Les résultats présentés dans le *tableau 12* en mg Mn^{2+} /g de matériau sont présentés dans le *tableau 14* en mg Mn^{2+} /m² de matériau.

Tableau 14: Capacités limites de rétention du manganèse sur l'eau du réseau du Pecq et l'eau brute de forage (mg Mn²⁺/m² matériau)

Origine	Matériaux	Capacité limite de rétention du manganèse (mg Mn ²⁺ /m ² de matériau)	
		Eau du réseau	Eau brute de forage
Minerais naturels de MnO ₂	Aqua-Mandix	0,38	0,38
	Polarite	0,93	0,73
	Mangagran	0,92	0,51
Sables verts manganisés	Greensand	0,11	0,02
	Mangalit	0,09	0,12
Usine	Sable manganisé	1,81	2,12

Ces résultats confirment que la surface des minerais naturels de dioxyde de manganèse est plus active pour éliminer le manganèse que celle des sables verts manganisés.

Afin de pouvoir comparer les résultats précédents, la surface de chacun des matériaux à mettre en œuvre ainsi que la masse et le volume sont calculés pour un même objectif d'élimination de 1 kg de manganèse (soit 10 000 m³ traités d'une eau à 100 µg/l de manganèse). Pour cela, les densités considérées sont celles mesurées par le CIRSEE sur les échantillons testés (voir *tableau 12*).

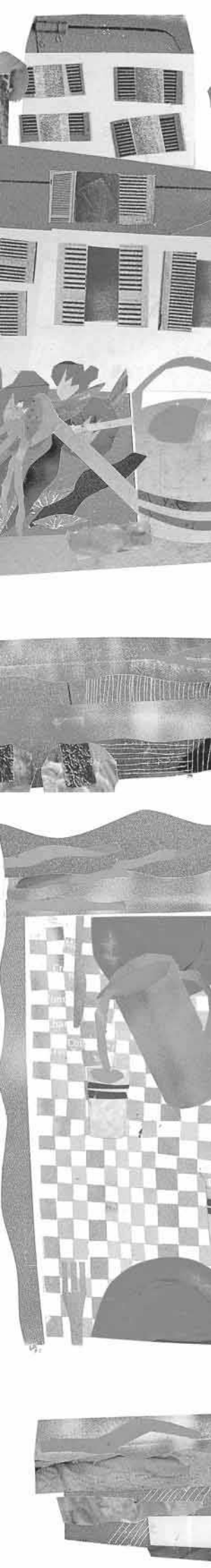
Les résultats sont présentés *tableau 15* pour l'eau du réseau et *tableau 16* pour l'eau de forage.

Tableau 15: Quantité de matériau nécessaire pour éliminer 1 kg de manganèse dans l'eau du réseau

Origine	Matériaux	Quantité de matériau nécessaire	
		Masse Kg	Volume litre
Minerais naturels de MnO ₂	Aqua-Mandix	90	60
	Polarite	90	40
	Mangagran	170	70
Sables verts manganisés	Greensand	160	100
	Mangalit	370	380
Usine	Sable manganisé	280	170

Tableau 16: Quantité de matériau nécessaire pour éliminer 1 kg de manganèse dans l'eau de forage

Origine	Matériaux	Quantité de matériau nécessaire	
		Masse Kg	Volume litre
Minerais naturels de MnO ₂	Aqua-Mandix	90	60
	Polarite	120	50
	Mangagran	310	120
Sables verts manganisés	Greensand	830	540
	Mangalit	260	270
Usine	Sable manganisé	240	140



Ces résultats confirment que les deux matériaux les plus performants sont deux minerais naturels de dioxyde de manganèse, l'Aqua-Mandix et la Polarite. Le volume de matériaux catalytiques nécessaire pour éliminer 1 kg de manganèse dans les conditions de ces essais est pour ces deux matériaux de 40 à 60 litres. En général, l'unité d'achat des matériaux tels que le sable, le Maërl et les matériaux catalytiques est le poids. L'exploitant doit faire la transcription entre le volume souhaité et le poids à commander en tenant compte de la masse volumique du matériau.

4.2.1.2 Cinétique d'oxydation du manganèse par des oxydants forts sur l'eau du réseau du Pecq

La cinétique d'oxydation du manganèse est réalisée par l'oxygène à différent pH puis par le chlore et plus précisément l'eau de Javel et enfin par le permanganate de potassium. Pour cela, une solution d'eau dopée à 5 mg/l Mn^{2+} est préparée à partir de l'eau du réseau.

Le manganèse est très stable dans l'eau en présence d'oxygène comme vu sur le diagramme de Pourbaix du manganèse (*figure 3*), c'est pourquoi l'élimination de cet élément en présence uniquement d'eau aérée (11,5 mg O_2/l) est très lente sauf si le pH de l'eau est basique (pH = 9,8) car à ce pH, l'espèce prédominante n'est plus Mn^{2+} soluble en solution mais $MnCO_3$. Les carbonates naturellement présents dans les eaux (identifiés par la valeur du TAC de l'eau) déplacent l'équilibre du Mn^{2+} soluble vers $MnCO_3$ insoluble, c'est pourquoi après filtration sur filtre de 0,45 μm , la teneur en Mn^{2+} soluble diminue au cours du temps.

Il est donc nécessaire d'ajouter un oxydant fort pour éliminer le manganèse. Tout d'abord, l'eau de Javel est testée comme oxydant. Une dose de 5 mg/l de manganèse est préparée. La quantité de chlore à ajouter pour être dans les proportions stœchiométriques est de 1,30 mg $Cl_2/mg Mn^{2+}$; il faut donc dans ce cas ajouter 6,5 mg Cl_2/l . Les résultats obtenus montrent que l'élimination du manganèse à la dose stœchiométrique en chlore est quasi nulle et ce après cent vingt minutes d'expérience alors que lorsque la dose de chlore est de 300 % par rapport à la stœchiométrie, l'élimination est réalisée à plus de 90 %. La dose stœchiométrique de chlore n'est donc pas suffisante pour éliminer le manganèse.

Un troisième oxydant est alors testé, le permanganate de potassium, oxydant plus fort que l'eau de Javel. Pour cette expérience, la dose stœchiométrique est respectée, soit une dose de 1,92 mg $KMnO_4/mg Mn^{2+}$ en partant d'une concentration initiale en Mn^{2+} de 5 mg/l, il faut donc ajouter 9,6 mg/l $KMnO_4$. Le permanganate de potassium est un oxydant très fort réalisant l'oxydation quasi totale du manganèse soluble de façon quasi instantanée. En effet, les résultats montrent qu'après une minute d'expérience, 90 % du manganèse soluble est éliminé au pH de l'eau du réseau (pH = 7,55). Cet oxydant semble être le plus adapté pour l'élimination de Mn^{2+} , cependant, il ne doit pas être introduit en excès sous peine d'une coloration rose de l'eau du réseau. Il est donc nécessaire de bien le doser pour qu'il soit présent de façon à uniquement éliminer le manganèse soluble présent dans l'eau à traiter.

Les courbes obtenues lors de l'oxydation du manganèse par ces oxydants figurent dans l'Annexe 1.

4.2.1.3 Cinétique d'oxydation du manganèse par les matériaux catalytiques dans l'eau du réseau du Pecq

Des essais en bêcher sont réalisés afin d'étudier les capacités d'oxydation des différents matériaux à pH variable. Pour cela, l'eau du réseau et l'eau du forage sont dopées en manganèse à raison de 5 mg/l Mn^{2+} et la quantité de matériau ajouté est de 5 g/l.

Quatre bêchers sont préparés, l'un contenant uniquement le matériau, les trois autres contenant le matériau et le manganèse à des pH différents. Pour ajuster le pH de l'eau, de la soude (NaOH) concentrée et de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré sont utilisés. Un pH acide ($pH \approx 5$), un pH neutre (celui de l'eau du réseau $pH \approx 7,5$) et un pH basique ($pH \approx 10$) sont étudiés. Les courbes obtenues pour chacun des matériaux aux trois pH étudiés se situent en *Annexe 2*.

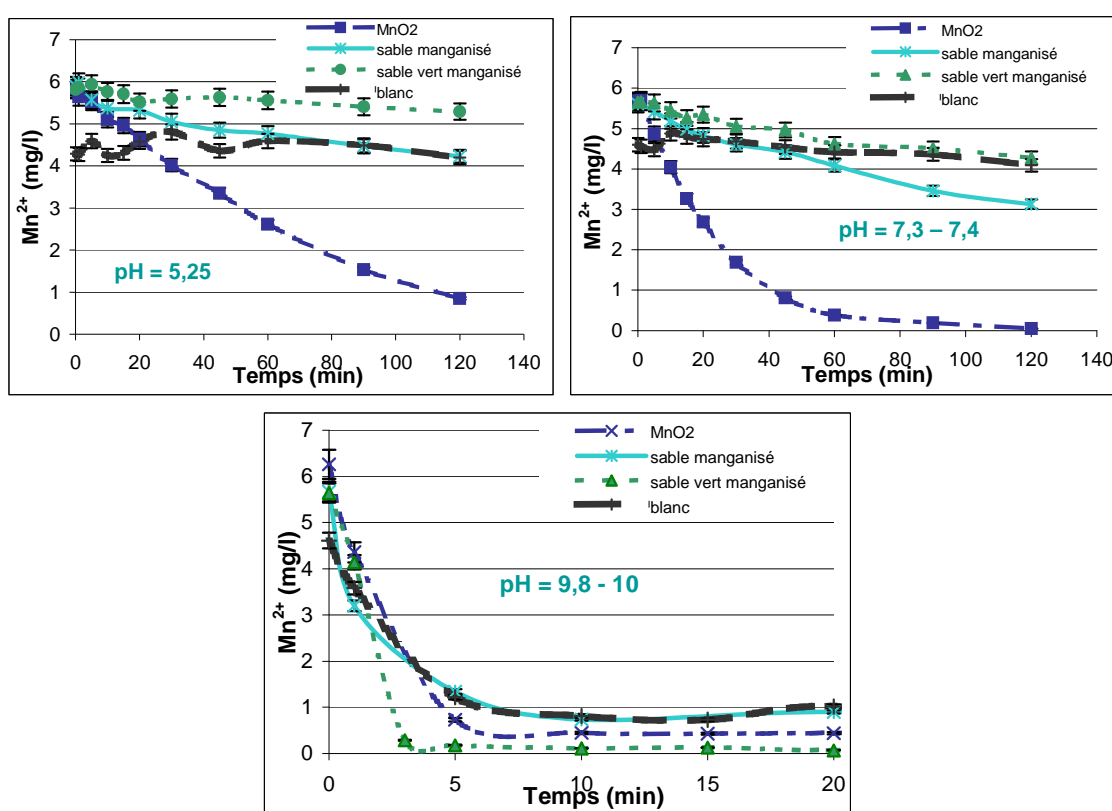


Figure 6: Allure des cinétiques d'oxydation du manganèse par les matériaux catalytiques en fonction du pH

La *figure 6* permet d'évaluer le comportement des matériaux aux trois pH étudiés. La pente de la tangente à l'origine des courbes $[Mn^{2+}] = f(t)$ détermine la vitesse initiale de rétention du manganèse de chacun des matériaux. Ces graphes permettent également de montrer que plus le pH est élevé plus l'élimination du manganèse est efficace, voire totale à pH basique.

Cependant, en observant la courbe du blanc, à pH basique, ce ne sont pas les matériaux qui ont un effet catalytique, c'est le pH qui favorise l'oxydation car il y a formation de $MnCO_3$. Ceci est d'autant plus visible sur l'eau de forage qui a un TAC élevé. Il faudrait donc se placer à pH basique sur les usines d'eau potable pour éliminer le manganèse. Cette hypothèse ne peut être envisagée car elle nécessiterait une augmentation des coûts

liés à l'exploitation et une difficulté à gérer l'ajustement du pH de l'eau sauf si l'eau est très peu tamponnée.

L'effet catalytique des matériaux est réel aux pH acide et neutre car dès l'ajout de matériau, l'oxydation a lieu.

Les vitesses initiales sont déterminées en traçant la tangente à l'origine de chacune des courbes. La pente de cette tangente correspond à la vitesse initiale. Le *tableau 17* fournit les résultats obtenus pour chacun des trois pH étudiés et pour les deux types d'eau utilisés.

Tableau 17: Vitesse initiale d'élimination du manganèse par chacun des matériaux à différents pH de l'eau du réseau et de l'eau de forage

	vitesse initiale (mg/l/min)					
	Eau du réseau			Eau du forage		
	pH acide	pH neutre	pH basique	pH acide	pH neutre	pH basique
Aqua-Mandix	0,083	0,095	0,137	0,056	0,161	1,253
Polarite	0,037	0,103	1,124	0,037	0,121	1,206
Mangagran	0,176	0,111	0,178	0,015	0,095	5,958
Greensand	0,003	0,038	1,573	0,013	0,023	1,896
Mangalit	0,024	0,036	0,624	0,022	0,004	0,746
Sable manganisé	0,016	0,037	0,438	0,036	0,032	2,152

Grâce aux vitesses initiales d'oxydation des matériaux présentées dans le *tableau 17*, il est possible de déterminer ceux qui permettent l'oxydation la plus rapide du manganèse. Il s'agit ici au pH des eaux naturelles des minerais naturels de dioxyde de manganèse : Polarite, Aqua-Mandix et Mangagran.

Leur vitesse d'oxydation est la plus importante à pH acide et neutre, ce qui est également visible sur les graphes de l'*Annexe 2*.

Les vitesses d'oxydation du manganèse réalisée sur l'eau du réseau et sur l'eau du forage sont du même ordre de grandeur ce qui ne permet pas de mettre en évidence un impact de la qualité des deux eau étudiées.

En conclusion, ce sera le pH des eaux naturelles sans aucun ajustement qui sera préconisé sur les installations où l'eau est tamponnée avec éventuellement un ajout d'oxydant fort pour améliorer l'élimination du manganèse si elle n'est pas suffisante par filtration catalytique. Les matériaux qui permettent l'oxydation la plus rapide du manganèse au pH des eaux naturelles sont les minerais naturels de dioxyde de manganèse : Polarite, Aqua-Mandix et Mangagran.

4.2.1.4 Cinétique d'oxydation du manganèse par les matériaux catalytiques dans l'eau de forage non dopée

Une expérience est réalisée sur l'eau de forage non dopée puisqu'elle contient naturellement du manganèse. Les résultats obtenus sont présentés *figure 7*.

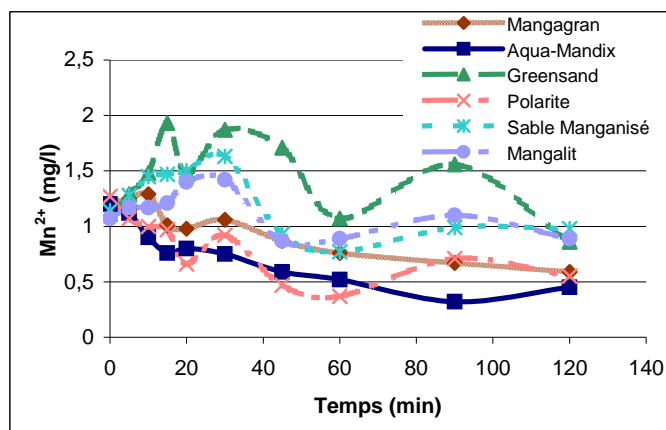
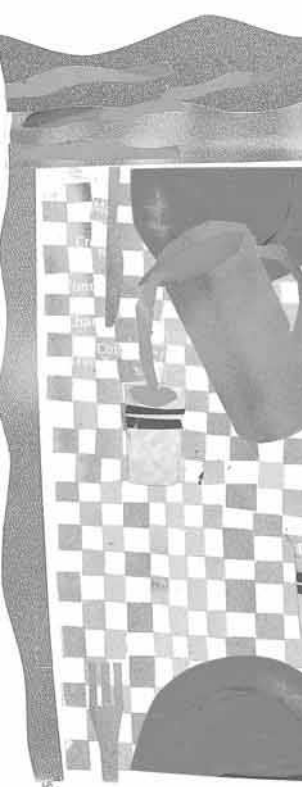
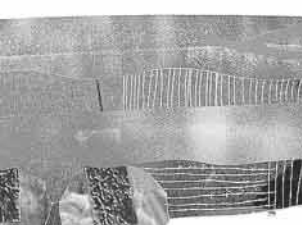


Figure 7: Cinétique d'oxydation du manganèse par les matériaux catalytiques sur l'eau de forage non dopée

Les résultats de cette expérience permettent de calculer le pourcentage de manganèse éliminé par les différents matériaux. Ils sont présentés dans le *tableau 18*.

Tableau 18 : Pourcentage d'élimination du manganèse naturellement présent dans l'eau de forage par les matériaux catalytiques après 2h de temps de contact

Origine	Matériaux	Pourcentage d'élimination du manganèse après 2 heures de temps de contact (%)
Minerais naturels de MnO ₂	Aqua-Mandix	62,5
	Polarite	56,7
	Mangagran	50,8
Sables verts mangaisés	Greensand	22,5
	Mangalit	16,8
Usine	Sable Mangaisé	14

La conclusion de cet essai effectué en eau naturelle non dopée est identique à celle des essais précédents effectués dans l'eau du réseau du Pecq dopée en manganèse : les matériaux qui permettent l'oxydation la plus rapide du manganèse au pH des eaux naturelles sont les minerais naturels de dioxyde de manganèse Polarite, Aqua-Mandix et Mangagran.

4.2.1.5 Effet de la concentration initiale en manganèse sur la cinétique d'élimination par les matériaux catalytiques

L'influence de la concentration initiale en Mn²⁺ sur l'oxydation du manganèse par les matériaux catalytique est testée sur les trois matériaux qui donnent les meilleurs résultats dans les expériences précédentes : la Polarite, l'Aqua-Mandix et le Mangagran. Pour une concentration identique de matériau de 5 g/l, différentes concentrations en manganèse sont appliquées : 5 mg/l Mn²⁺, 2,2 mg/L Mn²⁺ et 1 mg/l Mn²⁺. La cinétique est alors réalisée ce qui permet de calculer le pourcentage de manganèse éliminer après 2 heures de temps de contact. Les courbes ayant toutes la même tendance seuls les résultats obtenus avec la Polarite sont présentés *figure 8*. L'ensemble des pourcentages d'élimination du manganèse après 2 heures de temps de contact est présenté *figure 9*.

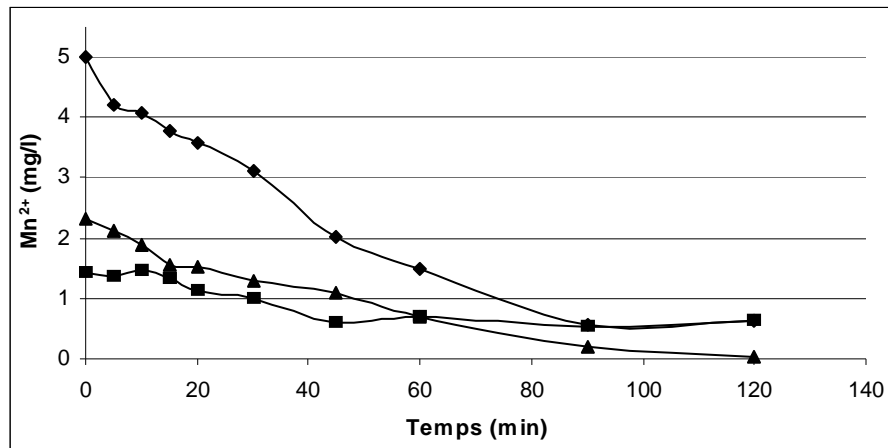
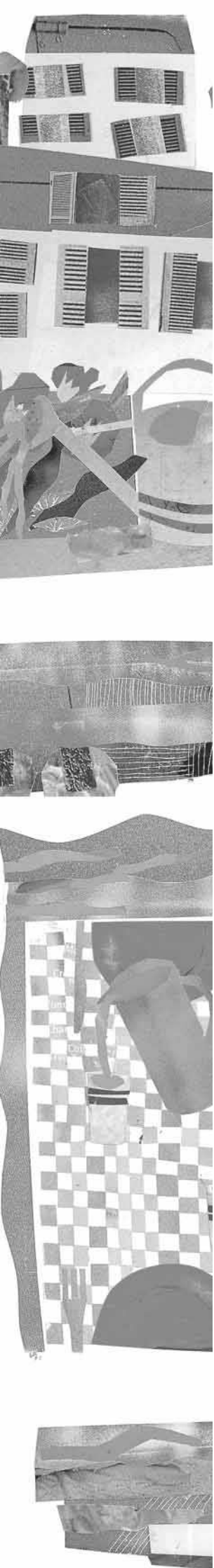


Figure 8: Influence de la concentration initiale en Mn²⁺ sur son oxydation par la Polarite (pH 7,5)

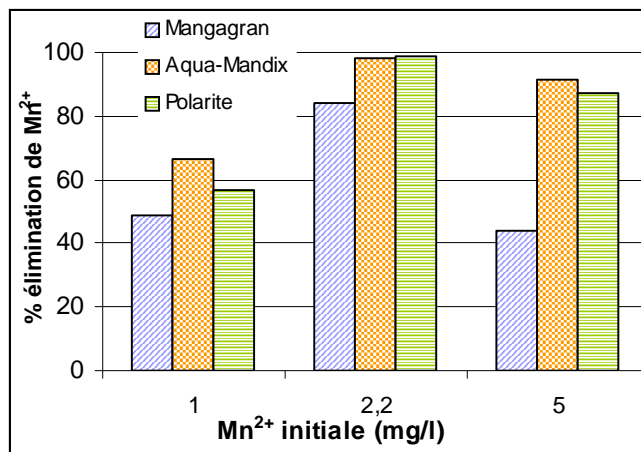


Figure 9 : Pourcentage de Mn²⁺ éliminé après 2h de temps de contact en fonction de la concentration initiale en Mn²⁺ (pH 7,5)

La *figure 8* montre que la cinétique d'élimination du manganèse augmente avec la concentration initiale en manganèse. Les vitesses initiales d'oxydation du manganèse par les 3 matériaux testés sont présentées dans le *tableau 19*. Cependant, après deux heures de temps de contact, l'élimination la plus importante de manganèse a lieu pour la concentration initiale de 2,2 mg/l (*figure 9*). Cela signifie pour une vitesse initiale d'oxydation élevée, la capacité ne sera pas forcément la plus importante après deux heures de temps de contact.

Tableau 19: Vitesse initiale d'oxydation du manganèse par les matériaux catalytique sur l'eau du réseau en fonction de la concentration initiale en Mn²⁺ (résultats en mg/l/min)

Matériaux	Concentration initiale en mg Mn ²⁺ /l		
	5	2,2	1
Aqua-Mandix	0,1045	0,1014	0,0920
Polarite	0,0756	0,0330	0,0244
Mangagran	0,0064	0,0050	0,0025



4.2.1.6 Conclusion des essais en batch d'élimination du manganèse

Les résultats de ces essais en batch d'élimination du manganèse amènent aux conclusions suivantes :

- ▶ Les capacités limites de rétention du manganèse les plus élevées, de l'ordre de 10 mg Mn²⁺/g matériau, sont obtenues avec deux minerais naturels de dioxyde de manganèse, l'Aqua-Mandix et la Polarite. Ce résultat est identique en utilisant deux eaux de qualité différente : l'eau de réseau du Pecq et une eau de forage.
- ▶ Le calcul des capacités limites de rétention du manganèse par m² de surface spécifique montre que la surface des minerais naturels de dioxyde de manganèse est plus active que celle des sables verts manganisés. Les résultats obtenus confirment que les deux matériaux les plus performants sont l'Aqua-Mandix et la Polarite. A titre d'exemple, le volume de matériaux catalytiques nécessaire pour éliminer 1 kg de manganèse (soit 10 000 m³ traités d'une eau à 100 µg/l de Mn²⁺) est de 40 à 60 litres dans les conditions de ces essais.
- ▶ Les matériaux catalytiques qui permettent l'oxydation la plus rapide du manganèse au pH des eaux testées (eau du réseau 7,55 et eau de forage 7,36) sont les minerais naturels de dioxyde de manganèse : Polarite, Aqua-Mandix et Mangagran.
- ▶ La cinétique d'élimination du manganèse par les matériaux catalytiques augmente avec la concentration initiale en manganèse.

4.2.2 Le fer

Les expériences réalisées avec du fer sont plus complexes à mettre en place car lorsqu'un oxydant est présent dans le milieu, le fer s'oxyde rapidement contrairement au manganèse où la présence d'un oxydant fort est indispensable.

4.2.2.1 Cinétique d'oxydation par l'oxygène

Une série d'essai en bêcher est réalisée afin de vérifier la cinétique d'oxydation du fer par l'oxygène en fonction du pH décrite par Stumm et Lee (1961). Pour cela, le pH de l'eau du réseau est ajustée par des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et de soude (NaOH) concentrées.

Les essais d'oxydation de Fe²⁺ en bêcher sont réalisés à trois pH différents, pH = 3,5, pH = 7,3 et pH = 9,75. Les résultats montrent qu'à pH = 9,75, en moins de cinq minutes, 96 % du fer ferreux est éliminé alors qu'à pH = 7,3, seulement 61 % du fer ferreux a disparu. En revanche, à pH acide, il n'y a aucune élimination du fer, le fer n'est donc pas oxydé par l'oxygène à pH acide. Suivant le pH de l'eau, la cinétique sera plus ou moins rapide. La *figure 10* montre les résultats obtenus pour cette oxydation. Il est possible de retrouver l'ordre de la cinétique en appliquant aux courbes déterminées expérimentalement, une droite de tendance, ici de type exponentiel pour retrouver un ordre un. Les coefficients de corrélation (mis à part à pH acide où l'élimination est nulle) sont très bons (R² = 0,98 – 0,99). Cette cinétique peut donc être modélisée par un ordre un, l'équation est alors :

$$-\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = K.t$$

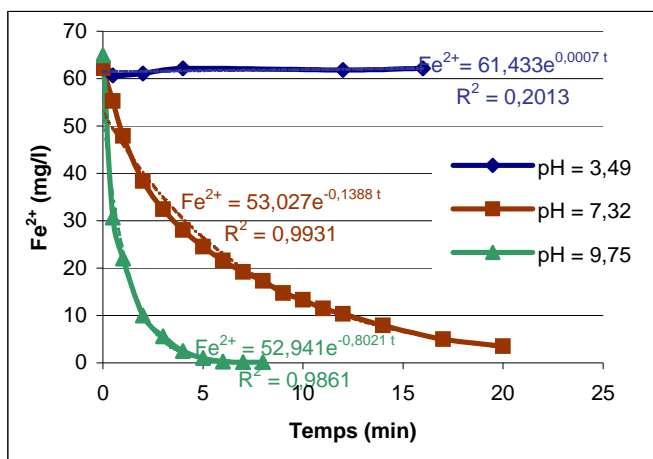
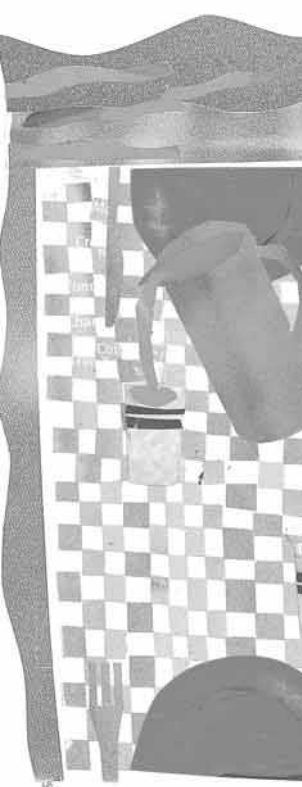
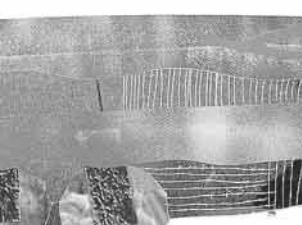


Figure 10: Cinétique d'oxydation du fer par l'oxygène à différents pH

4.2.2.2 Cinétique d'oxydation du fer par les matériaux catalytiques dans l'eau du réseau du Pecq

Pour ces essais il est nécessaire d'éliminer toute trace d'oxydant présent dans l'eau du réseau. Il faut par conséquent utiliser une eau déchlorée et désoxygénée. Ces expériences se déroulent au pH de l'eau du réseau (pH 7,55).

L'eau du réseau est dopée en fer à une concentration théorique de 5 mg Fe²⁺/l à partir d'une solution de sulfate de fer ferreux. La concentration en matériaux catalytiques est de 5 g/l.

Les résultats obtenus pour chacun des matériaux utilisés sont présentés *figure 11* et les vitesses initiales d'oxydation dans le *tableau 20*.

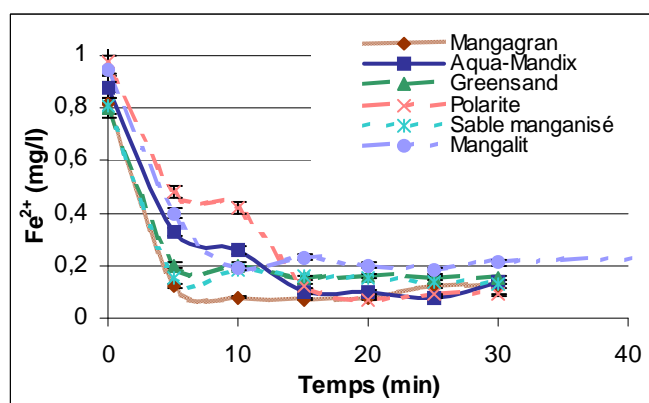


Figure 11: Cinétique d'oxydation du fer par les matériaux catalytiques au pH de l'eau du réseau

Tableau 20: Vitesse initiale d'oxydation du fer par les matériaux catalytiques au pH de l'eau du réseau (7,55)

Origine	Matériaux	vitesse initiale (mg/l/min)
Minerais naturels de MnO ₂	Aqua-Mandix	0,111
	Polarite	0,098
	Mangagran	0,145
Sables verts manganisés	Greensand	0,119
	Mangalit	0,106
Usine	Sable Manganisé	0,134

Les résultats obtenus montrent que malgré les précautions prises pour déchlorer et désoxygéner l'eau du réseau une partie du fer précipite sous forme d'hydroxydes éliminés par filtration à 0,45 µm. Ainsi, pour une concentration initiale théorique de 5 mg Fe²⁺/l, la concentration effectivement mesurée n'est que de 0,8 à 1 mg/l.

La *figure 11* montre que pour chacun des matériaux, l'oxydation du fer est quasi totale en 15 minutes exceptée pour la Mangalit où le résiduel en fer est toujours supérieure à 0,2 mg Fe²⁺/l.

Les valeurs présentées dans le *tableau 20* montrent que les vitesses initiales d'oxydation du fer sont les plus importantes pour le Mangagran et le sable manganisé en usine.

La comparaison des vitesses initiales d'élimination du fer (*tableau 20*) et du manganèse (*tableau 17*) montre que la cinétique d'élimination du fer est significativement plus rapide que celle du manganèse pour les sables verts manganisés : Greensand et Mangalit, ainsi que pour le sable manganisé en usine.

4.2.2.3 Cinétique d'oxydation du fer par les matériaux catalytiques dans l'eau de forage

Dans cet essai l'eau a été dopée en fer à une concentration initiale théorique de 5 mg/l. La concentration initiale en manganèse est celle de l'eau brute, soit 1,5 mg Mn²⁺/l.

Cet essai permet de montrer le comportement des matériaux en présence à la fois de fer et de manganèse. La *figure 12* illustre le comportement des différents matériaux testés.

La *figure 12* montre que les matériaux oxydent en premier le fer puis relarguent du manganèse avant d'oxyder le manganèse en solution mais cela de façon plus ou moins rapide suivant les matériaux. Il faut noter que durant les vingt premières minutes, la concentration en fer augmente car il est ajouté dans l'eau sous forme de sulfate ferreux en poudre qui ne se dissout pas instantanément.

Cette figure montre également que l'Aqua-Mandix et la Polarite sont les matériaux les plus performants pour l'élimination conjointe du fer et du manganèse.

D'autre part, cet essai montre que lorsque du fer est présent en solution, du manganèse est relargué par le matériau avant d'être oxydé. Ceci confirme les résultats de la bibliographie.

En *Annexe 3* se trouve l'expérience réalisée sur l'eau du réseau dopée en fer et en manganèse. Cette expérience permet de confirmer ce qui est observé sur l'eau de forage.

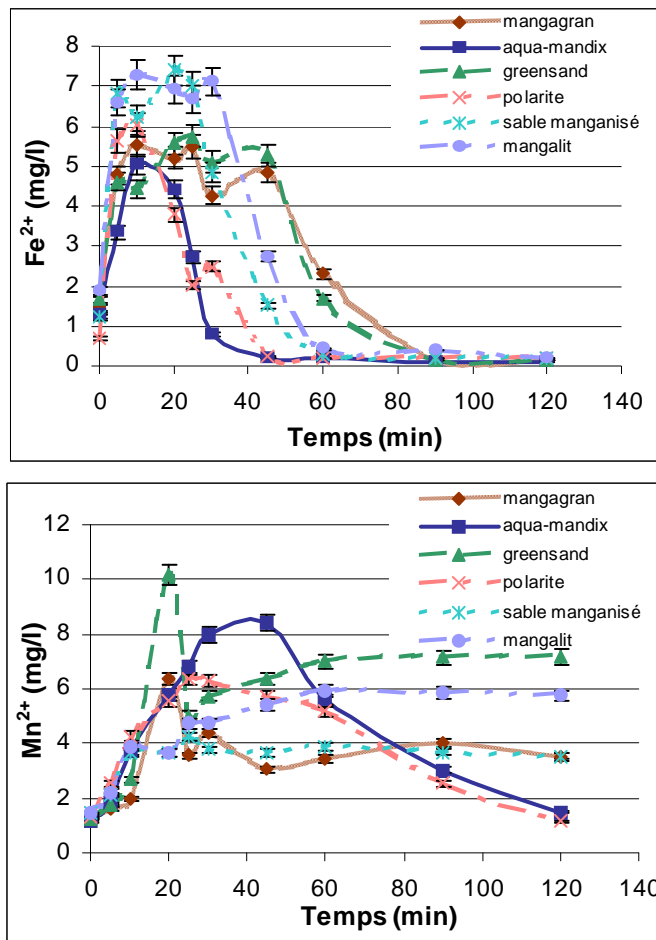
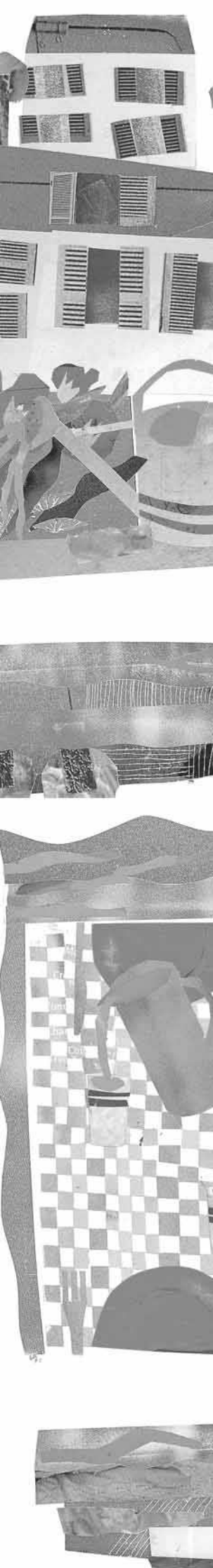


Figure 12: Cinétique d'oxydation du fer par les matériaux catalytiques et évolution de la concentration en manganèse

4.2.2.4 Conclusion des essais en batch d'élimination du fer

Les résultats de ces essais en batch d'élimination du fer amènent aux conclusions suivantes :

- Les vitesses initiales d'oxydation du fer par les matériaux catalytiques sont les plus importantes pour le Mangagran et le sable manganisé en usine.
- La comparaison des vitesses initiales d'élimination du fer et du manganèse montre que la cinétique d'élimination du fer est significativement plus rapide que celle du manganèse pour les sables verts manganisés : Greensand et Mangalit, ainsi que pour le sable manganisé en usine.
- les matériaux catalytiques oxydent en premier le fer puis relarguent du manganèse avant d'oxyder le manganèse en solution.
- Aqua-Mandix et Polarite sont les matériaux les plus performants pour l'élimination conjointe du fer et du manganèse.



4.3 PRESENTATION ET ANALYSE DES RESULTATS DES ESSAIS EN DYNAMIQUE SUR MINI-COLONNES

L'objectif de ces essais en mini colonne est de valider les résultats obtenus en batch dans le but de définir le protocole de test le mieux adapté pour évaluer les performances de nouveaux matériaux catalytiques.

Une comparaison des capacités limites de rétention est faite entre ces deux méthodes. Des essais de régénération sont effectués en discontinu avec le permanganate de potassium et en continu avec le chlore. Ces deux méthodes de régénération sont recommandées comme étant les plus efficace dans la bibliographie.

Compte tenu des résultats des essais en batch, les essais en dynamique sont effectués avec les matériaux Polarite, AquaMandix et Mangagran.

Le dispositif expérimental utilisé est décrit au paragraphe 3 « Procédé catalytique : matériels et méthodes ».

4.3.1 Etude de l'influence du temps de contact sur l'efficacité des matériaux catalytiques

Rappel :

Comme mentionné au paragraphe 3 « Procédés catalytiques : matériels et méthodes » il existe dans ces essais une variabilité des conditions de fonctionnement essentiellement due aux points suivants :

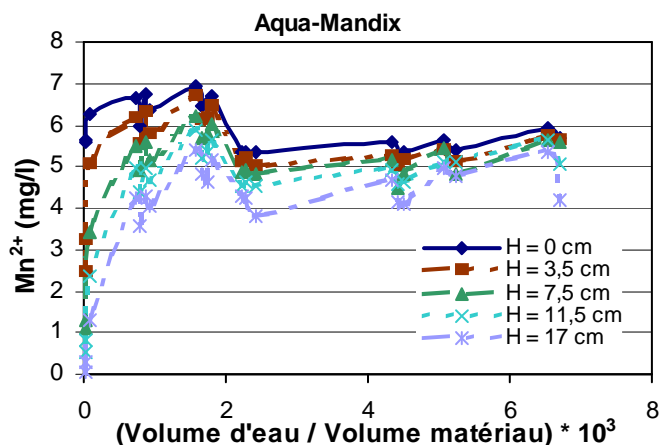
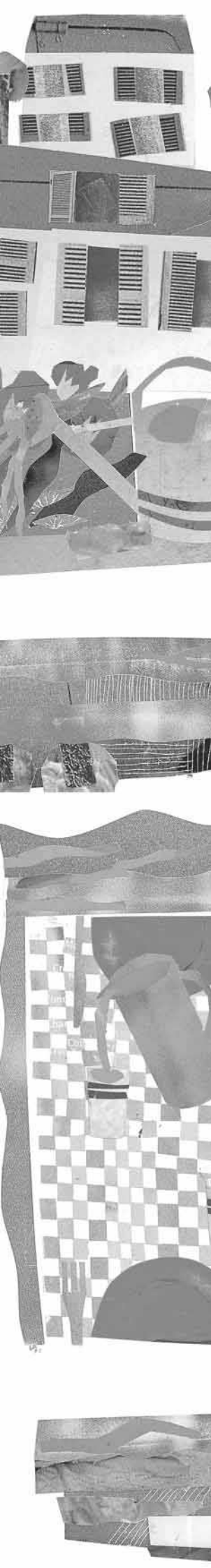
- Difficulté de maintenir le débit des 3 pompes péristaltiques constant et égal au point de consigne
- Précision sur la hauteur des piquages pour prélèvement
- Précision sur la hauteur de matériau dans chaque colonne après définage

Pour ces raisons, les hauteurs de matériaux au-dessus de chacun des 5 piquages pour prélèvement ainsi que les temps de contact et les taux de travail correspondants sont précisés pour chaque essais.

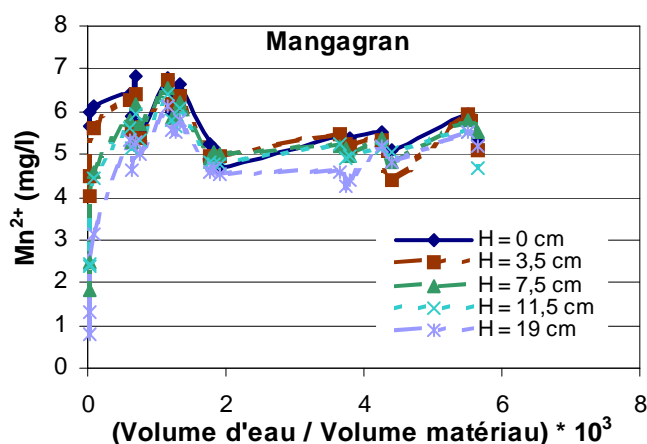
4.3.1.1 Temps de contact de 1 minute

Lors de cet essai, les vitesses de filtration utilisées sont de 8 à 10 m/h ce qui correspond à un temps de contact compris entre une minute et une minute trente.

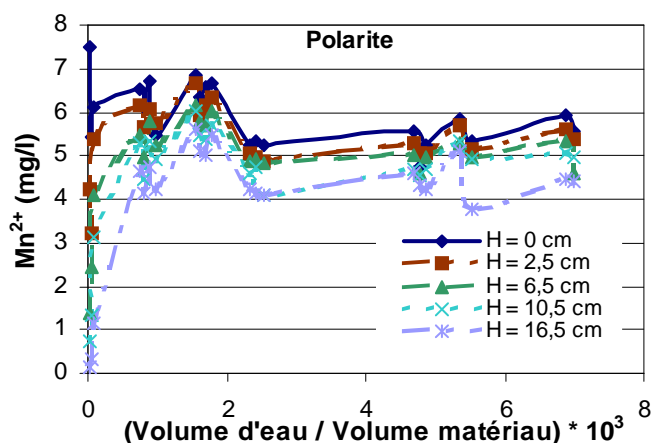
Les courbes de percée en manganèse obtenues pour chacun des trois matériaux sont présentés sur la *figure 13*.



H matériau cm	Temps de contact minutes	Taux de travail V/V/h
0	0	0
3,5	0,2 à 0,3	229 à 286
7,5	0,5 à 0,6	107 à 133
11,5	0,7 à 0,9	70 à 87
17	1,0 à 1,3	47 à 59



H matériau cm	Temps de contact minutes	Taux de travail V/V/h
0	0	0
3,5	0,2 à 0,3	229 à 286
7,5	0,5 à 0,6	107 à 133
11,5	0,7 à 0,9	70 à 87
19	1,1 à 1,4	42 à 53



H matériau cm	Temps de contact minutes	Taux de travail V/V/h
0	0	0
2,5	0,2	320 à 400
6,5	0,4 à 0,5	123 à 154
10,5	0,6 à 0,8	76 à 95
16,5	1,0 à 1,2	48 à 61

Figure 13: Courbes de percée en manganèse pour un temps de contact de 1 minutes

Ces graphes montrent que pour un temps de contact de 1 minute le matériau tend à se saturer rapidement puis à se maintenir à une fuite constante en manganèse. Cette saturation intervient à chacune des hauteurs. Cependant, pour la Polarite, la teneur en manganèse en sortie de colonne est légèrement plus faible que pour les deux autres matériaux. Les valeurs des capacités limites de rétention du manganèse obtenues en batch sont comparées avec celle obtenues en dynamique. Les résultats sont présentés *tableau 21*.

Tableau 21: Capacités limites obtenues aux différents points de prélèvement de la colonne pour un temps de contact de 1 minute

Capacité limite pour chaque hauteur de matériau (mg Mn ²⁺ / g matériau)					valeur obtenue en batch (contact 5 jours)
	H = 3,5 cm	H = 7,5 cm	H = 11,5 cm	H = 17 cm	
Aqua-Mandix	6697 V/V				11,3
	40,9	17,0	10,1	6,8	
Mangagran	5664 V/V				5,8
	20,7	11,6	7,5	4,9	
Polarite	6989 V/V				10,8
	48,8	16,2	12,0	8,1	

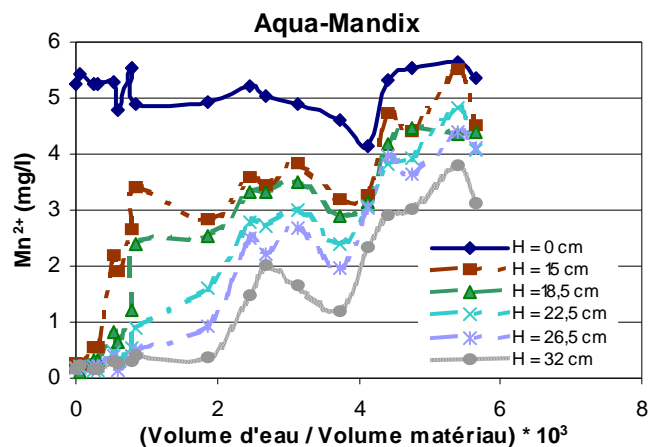
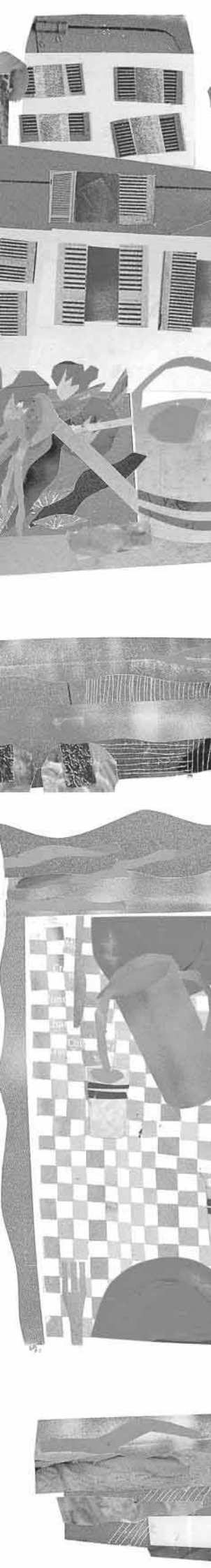
Ce tableau montre que lorsque la hauteur en matériau est faible, la rétention de manganèse est très élevée. cela est peut-être du à l'oxydation d'une faible partie du manganèse par le résiduel en chlore de l'eau du réseau, oxydes de taille inférieure à 0,45 µm, donc passant lors de la filtration des prélèvements.

Cet essai a permis de montrer que la rétention du manganèse avait tout d'abord lieu en surface puis en profondeur. Les valeurs des capacités limites exceptées en surface sont assez proches de celles obtenues en batch. Cependant, la fuite en manganèse apparaît très tôt, ce qui est certainement due au faible temps de contact entre l'eau dopée et les matériaux catalytiques.

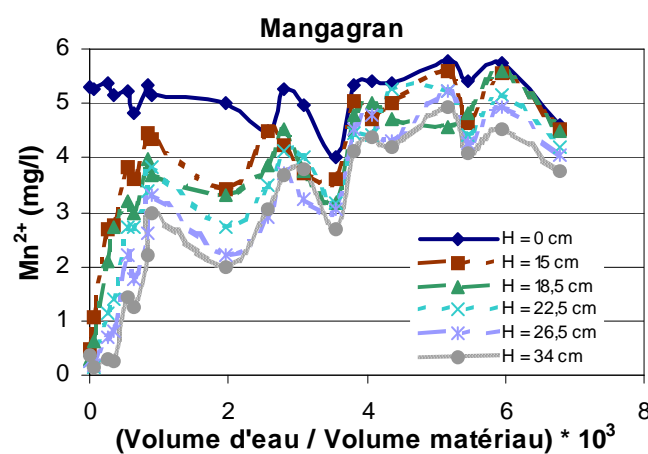
4.3.1.2 Temps de contact de 5 minutes

La seconde série d'essai consiste à avoir le temps de contact de 5 minutes préconisé dans la bibliographie et dans les fiches techniques fabricants. Par rapport à l'essai précédent, ce temps de contact est obtenu en diminuant la vitesse de filtration entre 3 et 4 m/h.

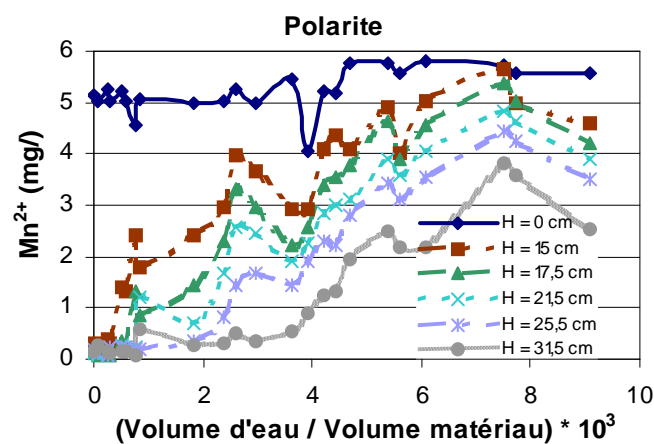
La *figure 14* présente les courbes de percée en manganèse pour les trois matériaux catalytiques étudiés. Ces graphiques montrent que lorsque le temps de contact est plus élevé, la fuite en manganèse apparaît plus tardivement. Les matériaux sont plus longs à se saturer donc plus efficaces pour éliminer le manganèse de l'eau.



H matériau cm	Temps de contact minutes	Taux de travail V/V/h
0	0	0
15	2,3 à 2,4	25 à 27
18,5	2,8 à 2,9	20 à 22
22,5	3,4 à 3,6	17 à 18
26,5	4,0 à 4,2	14 à 15
32	4,8 à 5,1	12 à 13



H matériau cm	Temps de contact minutes	Taux de travail V/V/h
0	0	0
15	2,3 à 2,4	25 à 27
18,5	2,8 à 2,9	20 à 22
22,5	3,4 à 3,6	17 à 18
26,5	4,0 à 4,2	14 à 15
34	5,1 à 5,4	11 à 12



H matériau cm	Temps de contact minutes	Taux de travail V/V/h
0	0	0
15	2,3 à 2,4	25 à 27
17,5	2,6 à 2,8	22 à 23
21,5	3,2 à 3,4	18 à 19
25,5	3,8 à 4,0	15 à 16
31,5	4,7 à 5,0	12 à 13

Figure 14 : Courbes de percée en manganèse pour un temps de contact de 5 minutes

Ces résultats montrent que la Polarite se sature plus lentement que les deux autres matériaux catalytiques. Le Mangagran se sature le plus rapidement et l'Aqua-Mandix a des performances intermédiaires.

Les valeurs des capacités limites de rétention du manganèse obtenues en batch sont comparées avec celle obtenues en dynamique. Les résultats sont présentés *tableau 22*.

Tableau 22: Capacités limites de rétention du manganèse en essai dynamique avec pour un temps de contact de 4 - 5 minutes

Capacité limite pour chaque hauteur de matériau (mg Mn ²⁺ / g matériau)					valeur obtenue en batch (contact 5 jours)	
Aqua-Mandix	H = 15 cm	H = 18,5 cm	H = 22,5 cm	H = 26,5 cm	H = 32 cm	11,3
	5643 V/V					
	13,5	8,0	10,4	8,5	7,0	
Mangagran	H = 15 cm	H = 18,5 cm	H = 22,5 cm	H = 26,5 cm	H = 34 cm	5,8
	6787 V/V					
	8,4	8,3	6,1	6,5	4,9	
Polarite	H = 15 cm	H = 17,5 cm	H = 21,5 cm	H = 25,5 cm	H = 31,5 cm	10,8
	9079 V/V					
	12,9	12,4	9,2	7,8	4,7	

Contrairement au cas où le temps de contact est faible, la rétention a lieu sur toute la hauteur du média. En effet, la variation de la capacité limite entre les différents points de prélèvement est faible, bien que légèrement plus élevée en surface et semblable aux valeurs obtenues en batch. L'essai réalisé avec la Polarite et l'Aqua-Mandix montre que les matériaux ne se sont jamais totalement saturés en sortie de filtre, c'est pourquoi les capacités obtenues en sortie sont plus faibles que celles attendues.

En conclusion, lorsque le temps de contact de l'eau dopée dans la colonne est conforme aux conditions préconisées sur usine par les fournisseurs, soit 5 minutes de temps de contact, l'élimination du manganèse a lieu sur toute la hauteur du matériau et permet de retrouver des valeurs de capacités limites proches de celles obtenues en batch. Le matériau qui donne les meilleurs résultats est la Polarite.

Le protocole préconisé pour définir les capacités limites est la méthode en batch. Ainsi, les capacités limites sont obtenues plus rapidement et à moindre coût tout en étant représentatif de ce qui est observé en conditions dynamiques.

4.3.2 Essais de régénération

Suite aux expériences précédentes, le matériau retenu pour effectuer ces essais de régénération est la Polarite

4.3.2.1 Régénération de la Polarite en discontinue au permanganate de potassium

Trois essais de régénérations au permanganate de potassium sont réalisées sur la Polarite saturée de l'essai précédent.

La régénération 1 correspond au protocole préconisé dans la bibliographie. Les régénérations 2 et 3 diffèrent de la régénération 1 par un temps de contact supplémentaire entre la Polarite et la solution de KMnO₄ de respectivement 30 minutes et 24 heures.

Les conditions de ces trois régénérations sont résumées dans le *tableau 23*.

Tableau 23: Conditions des 3 essais de régénération en discontinu de la Polarite par le permanganate de potassium

Régénération 1 Protocole préconisé dans la bibliographie	Régénération 2	Régénération 3
<ul style="list-style-type: none"> › Faire percoler 1 volume de lit (BV) de KMnO_4 à 3 g/l › Temps de percolation : 30 minutes › Rincer le matériau jusqu'à disparition de la coloration rose 	<ul style="list-style-type: none"> › Faire percoler 1 volume de lit (BV) de KMnO_4 à 3 g/l › Temps de percolation : 30 minutes › Arrêter la pompe et laisser en contact 30 minutes › Rincer le matériau jusqu'à disparition de la coloration rose 	<ul style="list-style-type: none"> › Faire percoler 1 volume de lit (BV) de KMnO_4 à 3 g/l › Temps de percolation : 30 minutes › Arrêter la pompe et laisser en contact 24 heures › Rincer le matériau jusqu'à disparition de la coloration rose

Le suivi de la courbe de percée en manganèse après chacune de ces trois régénérations permet de vérifier si le matériau a récupéré sa capacité d'origine.

Les résultats obtenus sont présentés *figure 15*.

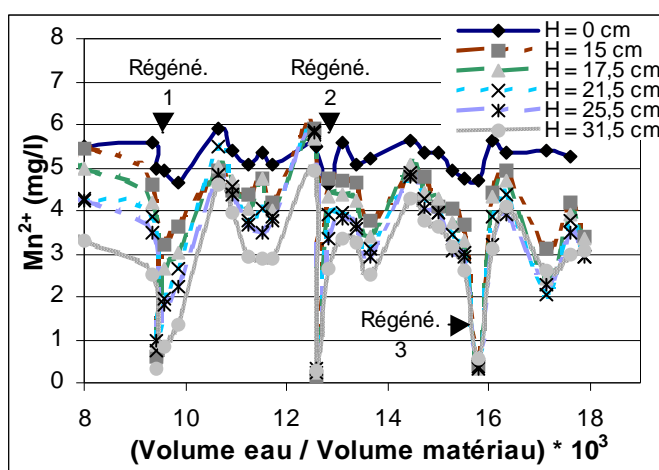


Figure 15: Essais de régénération en discontinu de la Polarite par le permanganate de potassium

Après chacune des trois conditions de régénérations testées les résultats montrent que la Polarite se sature très rapidement par rapport au matériau vierge ($< 1000 \text{ V/V}$ comparativement à $> 9000 \text{ V/V}$) ce qui entraîne une capacité limite de rétention du manganèse très faible après régénération.

En conclusion, les essais de régénération en discontinu au permanganate de potassium n'ont pas permis de valider le protocole préconisé dans la bibliographie ni d'optimiser ce type de régénération.

4.3.2.2 Régénération de la Polarite en continu à l'eau de Javel

De l'eau de Javel est injectée en continu en tête de la colonne de façon à ce qu'un résiduel de $0,2 \text{ mg Cl}_2 / \text{l}$ soit présent en sortie du filtre. Pour cela, le débit d'eau de javel est réglé de telle façon à ce que la dose injectée soit la dose stœchiométrique de $1,3 \text{ mg Cl}_2 / \text{mg Mn}^{2+}$. L'injection d'eau de Javel est réalisée en amont de la colonne afin de réduire le

temps de contact entre l'eau dopée en manganèse et l'eau de Javel. Cela permet d'éviter au manganèse d'être oxydé par l'eau de Javel. La dose injectée permet de régénérer le matériau en continu, cela signifie que ce dernier ne doit jamais ou très peu se saturer et éliminer le manganèse.

La *figure 16* présente les concentrations en chlore libre résiduel aux différents niveaux de prélèvement dans la colonne.

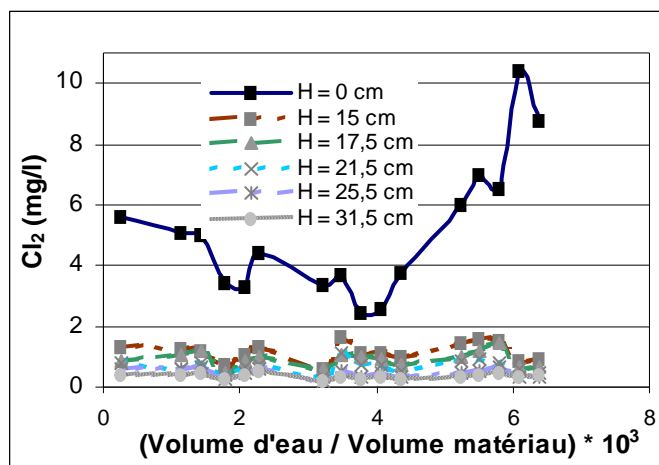


Figure 16: Concentration en chlore libre résiduel aux différents niveaux de prélèvement dans la colonne pendant les essais de régénération de la Polarite en continu

Les résultats montrent que le chlore libre résiduel en sortie de colonne se maintient à une concentration comprise entre 0,2 et 0,4 mg Cl₂ /l.

La concentration en chlore libre résiduel mesurée à l'entrée de la colonne ayant varié de 3 à 10 mg/l, la *figure 17* présente les variations associées du pH et du potentiel RedOx.

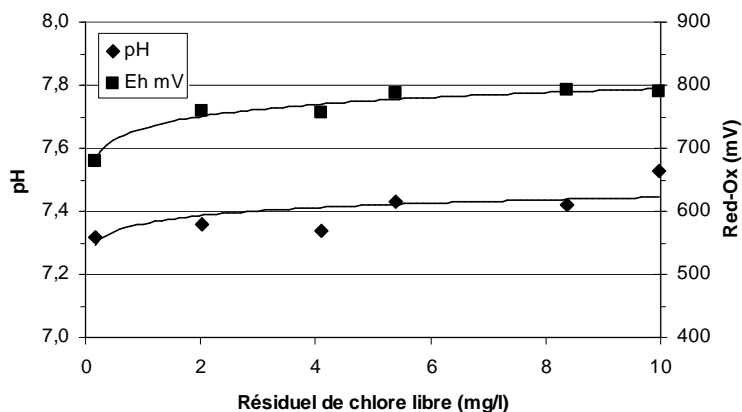


Figure 17: Evolution du pH et du potentiel RedOx en fonction du résiduel de chlore libre

Les résultats montrent qu'au cours de cette expérience le pH et le potentiel RedOx à l'entrée de la colonne ont variés respectivement de 7,3 à 7,5 et de 750 à 800 mV.

La *figure 18* présente les concentrations en manganèse aux différents niveaux de prélèvement dans la colonne.

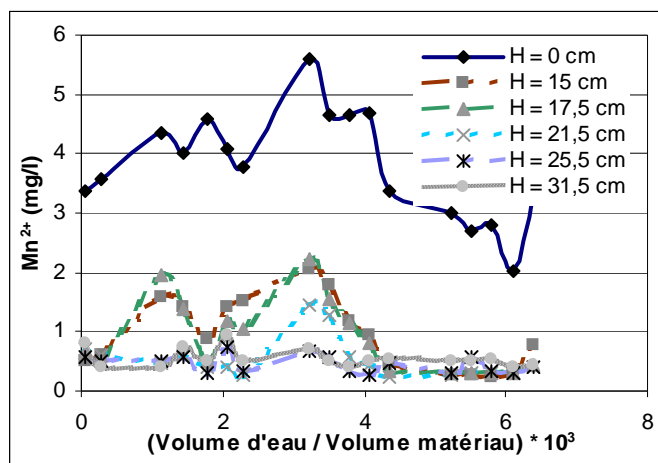


Figure 18: Concentration en manganèse aux différents niveaux de prélèvement dans la colonne pendant les essais de régénération de la Polarite en continu

Comme le montrent ces résultats, aucune percée en manganèse n'est observée en sortie de la colonne dans les conditions de cet essai. La concentration en sortie de la colonne reste constante, après plus de 6000 V/V, entre 0,4 et 0,7 mg Mn²⁺/l pour une concentration initiale comprise entre 2 et 5,5 mg Mn²⁺/l.

En présence d'eau de Javel, le manganèse s'oxyde. La quantité injectée permet principalement de régénérer le matériau mais oxyde également une partie du manganèse en aval de l'injection. Il y a alors formation d'oxyde de manganèse qui se dépose sur le dessus du matériau ce qui oblige à faire des rétrolavages réguliers toutes les 48 heures.

4.3.3 Conclusion des essais en mini-colonnes

Parmi les trois matériaux testés dans ces essais (AquaMandix, Polarite et Mangagran), la Polarite se sature plus lentement que les autres. Les capacités limites obtenues sont semblables à celles obtenues en batch. Il est donc recommandé d'adopter ce protocole d'essai en batch, plus rapide et moins coûteux que les essais en dynamique, pour tester l'efficacité de nouveaux matériaux. Ces essais ont également permis de valider l'influence du temps de contact qui devra être de 5 à 6 minutes.

Des essais de régénération sont testés sur le meilleur ayant donné les meilleurs résultats dans les essais précédents : la Polarite. Deux types de régénération sont réalisés, la régénération en continu avec de l'eau de Javel et la régénération en discontinue avec du permanganate de potassium.

Lors de la régénération en continu, le matériau ne se sature jamais, les concentrations en manganèse à tous les points de prélèvement sont très faibles et stables pour un résiduel en chlore en sortie de colonne de l'ordre de 0,2 mg Cl₂ /l. Cette régénération fonctionne donc correctement mais il est nécessaire de réaliser des rétrolavages toutes les 48 heures afin d'éliminer les oxydes de manganèse qui s'accumulent en tête du lit filtrant.

En revanche, les conditions testées pour la régénération discontinue par contact avec une solution de KMnO₄ n'ont pas permis d'optimiser ce type de régénération. Des tests complémentaires sont à envisager afin de déterminer les conditions optimum de cette régénération.

5. Approche technico-économique du procédé

Le bilan des installations possédant une déferrisation ou une démanganisation dans leur filière de traitement effectué à partir de la base de donnée « Crypto » interne au CIRSEE permet de donner les valeurs minimales, maximales et moyennes des débits de ces installations. Les résultats sont présentés *tableau 24*.

Tableau 24: Débits usuels de déferrisation et démanganisation (données internes au CIRSEE)

Débit	Déferrisation		Démanganisation	
	m ³ /an	m ³ /h	m ³ /an	m ³ /h
Minimum	8 900	1,22	700	0,10
Maximum	5 014 857	686,97	9 202 635	1 260,63
Moyenne	369 677	50,64	1 006 844	137,92
Nb d'installation	158		44	

Ce tableau permet de montrer que les installations qui traitent le manganèse ont des débits moyens plus de deux fois supérieurs à celles qui traitent le fer.

5.1 COMPARAISON TECHNIQUE DES DIFFERENTS PROCEDES

Les avantages et inconvénients de chacune des filières biologiques, physico-chimiques et catalytiques d'élimination du fer et du manganèse sont résumés dans le *tableau 25*.

5.2 COUTS DE LA DEFERRISATION ET DE LA DEMANGANISATION BIOLOGIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE

Les coûts d'investissements (CAPEX) associés à la déferrisation et à la démanganisation biologique et physico-chimiques provenant d'une base de données interne au CIRSEE permettent de comparer ces filières pour deux débits différents, l'un de 50 m³/h, l'autre de 100 m³/h. La *figure 19* présente le graphe associé à ces données.

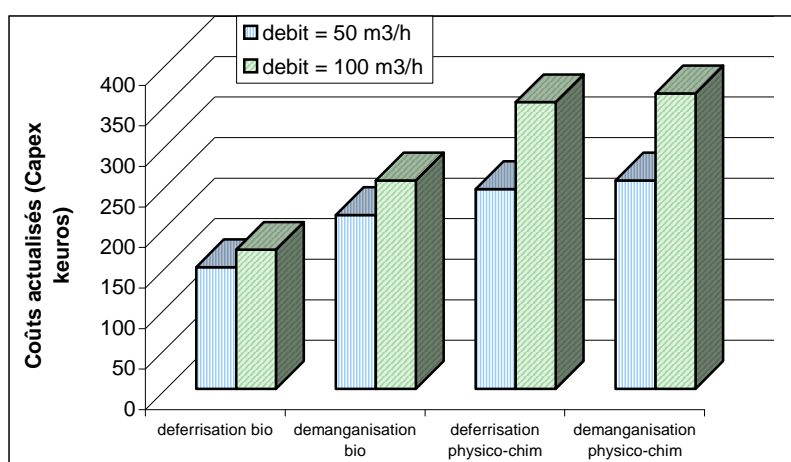


Figure 19: Evolution du coût suivant les débits et les filières utilisées (base de données CIRSEE)

Tableau 25: Avantages et inconvénients de chacune des filières

Type de procédé	Avantages	Inconvénients
Biologique	aucun réactif	2 étages de filtration si présence simultanée de fer et de manganèse (filière biologique ou mixte)
	pas de tour d'oxydation (car aucun oxydant à ajouter)	ensemencer le filtre
	vitesse de filtration élevée : déferrisation : 20 – 40 m/h démanganisation : 10 – 20 m/h	quantité d'air différente suivant déferrisation ou démanganisation
	bonne qualité des boues	retrolavages à EB sans chlore
	TE plus élevé des matériaux	zone de pH optimal réduite
	procédé économique	déferrisation pH < 7,2
	station compacte	démanganisation pH > 7,5
		nécessité d'attendre la maturation des bactéries pour une élimination efficace du fer et du manganèse
Physico-chimique	démarrage immédiat du procédé	si filière mixte, 2 étages de filtration, le 1 ^{er} biologique, le 2 nd physico-chimique
		tour d'oxydation
		aération intensive
		cuve de stockage des oxydants
		Si utilisation de KMnO ₄ , difficulté à ajuster la bonne concentration (éviter la coloration rose de l'eau)
		vitesse de filtration plus faible, 5 – 15 m/h
		zone de pH optimal réduite déferrisation pH > 7,5 démanganisation pH < 7,5
Catalytique	1 seul ouvrage	cuve de stockage des oxydants
	pas de tour d'oxydation (pas de mise en contact avec l'oxydant qui sert uniquement à régénérer le matériau)	récupération des eaux de régénération
	vitesse de filtration moyenne, 5 – 20 m/h	aération intensive
	excellente qualité des eaux en sortie de filtre	coût des matériaux (voir fournisseurs)
	facilité de mise en oeuvre	
	démarrage immédiat du procédé, pas de maturation	
	zone de pH optimal = zone pH des eaux souterraines = 6,5 < pH < 8,5	

Dans le cas de la *figure 19*, les filières sont séparées. Il s'agit soit de déferrisation simple soit de démanganisation simple. Il ne s'agit pas de filière combinée. La *figure 18* montre que la déferrisation et la démanganisation physico-chimique ont des coûts plus élevés que la déferrisation et la démanganisation biologique.

Pour le cas du procédé biologique, la différence de coût s'explique par la différence de conditions nécessaires au développement des bactéries du fer et du manganèse.

Le *tableau 26* indique la hausse de CAPEX pour doubler le débit de production de 50 m³/h à 100 m³/h.

Tableau 26: Pourcentage d'augmentation des coûts d'investissement des procédés conventionnels pour passer d'un débit de 50 à 100 m³/h

Procédés	Augmentation du CAPEX pour passer de 50 m ³ /h à 100 m ³ /h
Déferrisation biologique	15%
Démanganisation biologique	20%
Déferrisation physico-chimique	44%
Démanganisation physico-chimique	42%

Doubler le débit de production induit une augmentation des CAPEX de l'ordre de 40 % pour les procédés physico-chimiques alors qu'en biologique cette augmentation n'est que de 15 à 20 %.

5.3 CAS PARTICULIER DE LA REHABILITATION D'UNE USINE

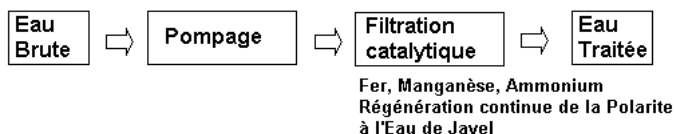
Le but de cette étude est de comparer les coûts d'investissement et de fonctionnement associés à la réhabilitation d'une usine pour l'élimination du fer et du manganèse.. Quatre options sont retenues divisées en deux grands groupes :

- Les traitements avec un pompage de l'eau directement dans le forage suivi de un ou deux étages de filtration
- Les traitements avec deux stations de pompage, l'une directement issue du forage, la seconde après une aération ouverte de l'eau suivie d'un ou deux étages de filtration.

Pour chacune des options, le dimensionnement est réalisé pour un débit de 5000 m³/jour soit environ 250 m³/h. Il est supposé que l'usine fonctionne 20 h/24 h pendant 365 jours par an.

Premier groupe de traitements : pompage direct de l'eau depuis la ressource.

- **Système 1** : une étape de filtration : élimination du fer, du manganèse et de l'ammonium par oxydation catalytique avec de la Polarite en présence d'eau de Javel.

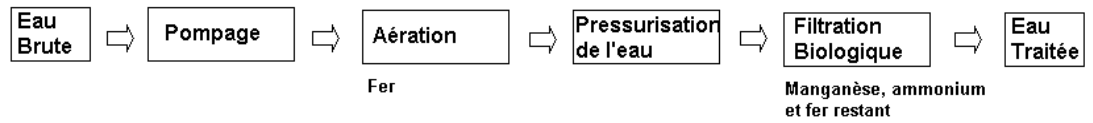


- **Système 2** : deux étages de filtration : le premier étage permet l'élimination biologique du fer, le second, l'élimination catalytique avec de la Polarite du manganèse et de l'ammonium en présence d'eau de Javel.

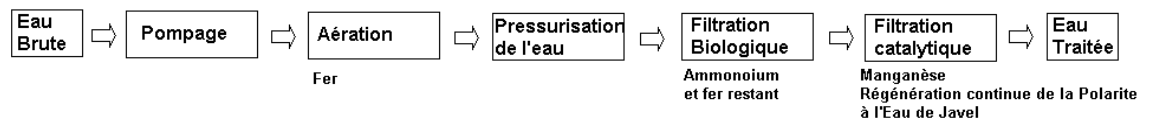


Second groupe de traitement : deux étapes de pompage, le premier pour remonter l'eau de la ressource, le second pour remise sous pression de l'eau après son aération.

- Système 3** : un étage de filtration : élimination du fer par aération ouverte puis mise sous pression de l'eau pour la deuxième étape de pompage, enfin oxydation biologique du fer restant ainsi que du manganèse et de l'ammonium.



- Système 4** : deux étages de filtration : oxydation du fer à l'air libre puis pressurisation de l'eau pour réaliser la filtration biologique du fer restant ainsi que l'ammonium. Enfin élimination catalytique avec de la Polarite du manganèse en présence d'eau de Javel dans le second étage de filtration.



La *figure 20* présente les coûts d'investissement (CAPEX) et de fonctionnement (OPEX) liés à la mise en œuvre des 4 filières envisagées.

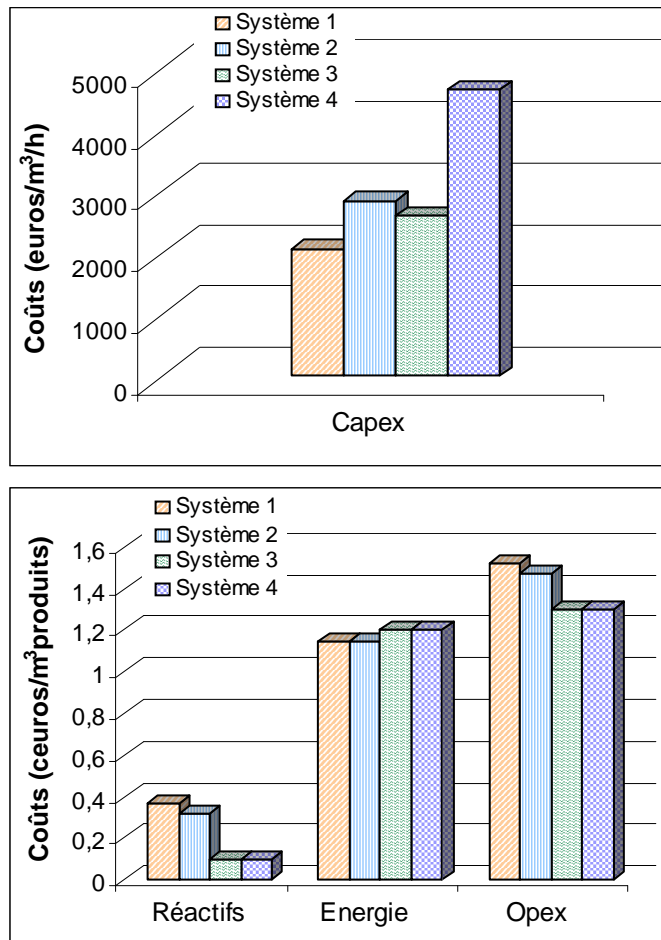


Figure 20 : Coûts engendrés par l'application de chacun des systèmes pour la réhabilitation de l'usine (Base de données CIRSEE)

Le *tableau 27* récapitule les coûts d'investissement (CAPEX) et de fonctionnement (OPEX) des 4 systèmes envisagés.

Tableau 27: Récapitulatif des Opex et des Capex de chacun des systèmes

Filières de traitement	CAPEX	OPEX (réactifs + énergie)
	euros/m ³ /h installé	ceuros/m ³ produits
Système 1	2051	1,52
Système 2	2844	1,47
Système 3	2598	1,3
Système 4	4649	1,3

Les résultats montrent que l'application du procédé catalytique en régénération continue à l'eau de Javel (système 1) engendre les coûts les plus faibles à l'investissement mais des coûts légèrement plus élevés à l'exploitation. Le second système pouvant être utilisé comporte une aération pour éliminer le fer puis une pressurisation de l'eau qui sera alors traitée par filtration biologique pour éliminer le manganèse et l'ammonium (système 3).

En comparant les OPEX de chacun des systèmes on s'aperçoit que la différence est relativement faible. L'écart le plus important est de 0,22 centimes d'euros. C'est donc principalement les CAPEX qui orienteront le choix de la filière.

L'avantage de ces deux systèmes est la nécessité d'un unique étage de filtration. L'inconvénient du système 3 est la mise en place d'une pressurisation de l'eau avant l'étape de filtration.

Le *tableau 28* récapitule les caractéristiques des différents systèmes ainsi que le détail des coûts engendrés pour chacun d'entre eux.

En conclusion, l'approche économique faite dans cette étude montre que la filière catalytique est celle qui nécessite le coût d'investissement le plus faible par rapport aux procédés conventionnels pour des coûts de fonctionnement relativement proches. Ces premiers résultats devront être validés et enrichis par des essais pilote sur site ainsi que par une synthèse des retours d'expérience qui existent dans le groupe Suez Environnement sur ce procédé catalytique.

Tableau 28: Comparaison des coûts et des procédés pour chacun des quatre systèmes étudiés

	Système 1		Système 2		Système 3		Système 4	
Débit (m ³ /jour)	5000							
Fonctionnement de l'usine	20 heures par jours, 365 jours par an							
	1 étape de pompage				2 étapes de pompage			
	1 étage de filtration		2 étages de filtration		1 étage de filtration		2 étages de filtration	
	Caractéristiques des filtres							
Etage de Filtration	1 ^{er} étage	2 ^{em} étage	1 ^{er} étage	2 ^{em} étage	1 ^{er} étage	2 ^{em} étage	1 ^{er} étage	2 ^{em} étage
Nombre de filtres	6	0	3	6	6	0	6	6
Vitesse de filtration (m/h)	6	/	20	6	5	/	6	6
Diamètre des filtres (m)	3	/	2	3	3	/	3	3
	Types d'élimination							
Fer	Physico-chimique / catalytique		Biologique		Air		Air	
Manganèse	Physico-chimique / catalytique		Physico-chimique / catalytique		Biologique		Physico-chimique / catalytique	
Ammonium	Physico-chimique / catalytique		Physico-chimique / catalytique		Biologique		Biologique	
	Coût: Capital							
Filtration (keuros)	513	0	198	513	595	0	595	513
Station de pompage (keuros)	0		0		34		34	
Aération (keuros)	0		0		21		21	
Total (keuros)	513		711		650		1162	
	Coûts réactifs (eau de Javel)							
Fer (euros/jour)	2		0		0		0	
Manganèse (euros/jour)	0		0		0		0	
Ammonium (euros/jour)	11		11		0		0	
Désinfection (euros/jour)	5		5		5		5	
Total (keuros/an)	7		6		2		2	
	Coûts énergétiques pour les différents types de pompage							
	pompage simple				2 étapes de pompage			
					1 ^{er} étage		2 ^{em} étage	
Pompe : HMT (m)	106				41		70	
Efficacité pompe (%)	80				80		80	
Efficacité moteur (%)	92				92		92	
Prix électricité (euros/kWh)	0,03				0,03		0,03	
Coût par an (keuros/an)	21				8		14	
Total (keuros/an)	21				22			
	Coûts globaux							
Capex (euros/m³/h installé)	2051		2844		2598		4649	
Réactifs (ceuros/m ³ produits/an)	0,37		0,32		0,10		0,10	
Energie (ceuros/m ³ produits/an)	1,15		1,15		1,20		1,20	
Opex (ceuros/m³ produits/an)	1,52		1,47		1,30		1,30	



6. Conclusion

Six matériaux catalytiques commercialisés pour leur aptitude potentielle à éliminer le fer et le manganèse ont été testés dans cette étude : Greensand, Mangagran, Polarite, AquaMandix, Mangalit et sable manganisé. Il existe deux grands types de matériaux : les matériaux enrobés naturellement de MnO_2 et ceux enrobés artificiellement de MnO_2 . Concernant les propriétés physiques, mis à part le cas du Mangagran pour lequel le coefficient d'uniformité est très élevé, les autres matériaux restent très proche de ce qui est préconisé dans les normes. Un défilage de ces matériaux catalytique par lavage à contre courant est recommandé avant une utilisation industrielle. Les conditions opératoires des filtres (conditions de lavage, choix et protection des buselures...) devront être adaptées aux caractéristiques physiques de ces matériaux.

Les essais en batch mettent en évidence les résultats suivants :

- ▶ L'efficacité d'élimination du manganèse augmente avec le pH
- ▶ L'ordre décroissant de capacité limite de rétention du manganèse dans les 2 types d'eau testées (eau du réseau du Pecq dopée et eau de forage) est le suivant : AquaMandix \approx Polarite > Mangagran > Greensand > Sable manganisé > Mangalit
- ▶ Dans les conditions de ces essais, AquaMandix et Polarite ont une capacité limite de rétention voisine de $10 \text{ mg Mn}^{2+}/\text{g}$ de matériau.
- ▶ Pour une eau contenant à la fois du fer et du manganèse, un relargage de manganèse en solution est observé avant son oxydation. En pratique il est donc recommandé d'aérer l'eau en amont des filtres catalytiques pour éliminer les précipités d'hydroxyde de fer par filtration.

Les essais effectués en dynamique sur mini colonne avec AquaMandix, Polarite et Mangagran donnent les principaux résultats suivants :

- ▶ Validation des paramètres opérationnels issus de la bibliographie : EBCT de 5 à 6 minutes, Vf de 8 à 10 m/h
- ▶ Résultats similaires à ceux obtenus en batch sur les capacités limites de rétention. Les essais batch sont donc recommandés pour caractériser les matériaux car ils sont plus rapides et moins coûteux.
- ▶ Les essais de régénération de la Polarite montrent qu'une régénération en continu par ajout de chlore pour assurer un résiduel de 0,2 à 0,3 mg/l après filtration permet de maintenir la capacité de rétention du manganèse constante dans le temps. Dans ce cas, une accumulation de précipité d'hydroxyde de manganèse en tête de colonne oblige à rétrolaver le filtre toutes les 48 heures. Toutefois, l'objectif visé en conditions industrielles est de régénérer le matériau séquentiellement par rétrolavage du filtre à l'eau chlorée. Inversement, une régénération discontinue au permanganate de potassium à différents temps de contact n'a pas été efficace dans les conditions testées.

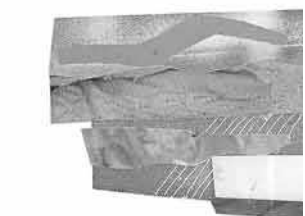
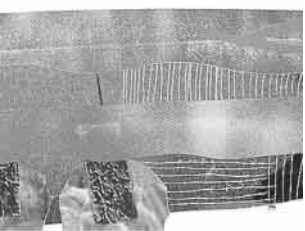
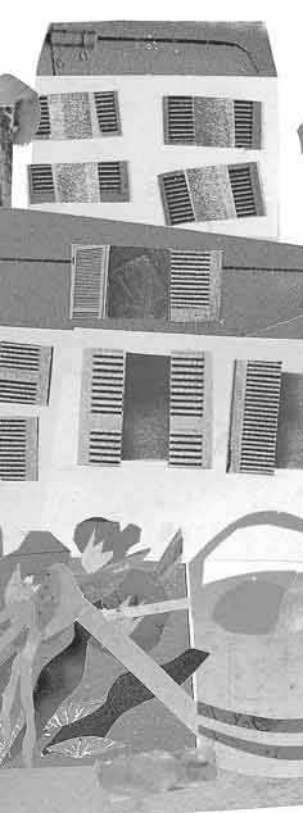
La première approche économique faite dans cette étude montre que la filière catalytique est celle qui nécessite le coût d'investissement le plus faible par rapport aux procédés conventionnels pour des coûts de fonctionnement relativement proches.

Ces résultats techniques et économiques devront être validés et enrichis par des essais pilote sur site ainsi que par une synthèse des retours d'expérience qui existent dans le groupe Suez Environnement sur ce procédé. Ces actions qui doivent aboutir à la rédaction d'une note de doctrine font l'objet de l'étude sur ce sujet pour l'année 2007.



7. Bibliographie

- [1] DEGREMONT, « Mémento Technique de l'eau » Edition X (2005) ; 349-368, 1502-1510.
- [2] EDWARDS S.E. & MCCALL G.B. (1946), "Manganese Removal by Breakpoint Chlorination" *Water & Sewage*, **93**; 303
- [3] FAULKNER S.P, GRAMBRELL R.P & ASHBY S.L (1996), "Analytical Methods for Iron and Manganese Determinations in Reservoirs Tailwaters: Laboratory Investigations" *Water Quality Technical Note* PD-01
- [4] FAUST S.D. & ALY O.M. (1983), "Removal of Inorganic Contaminants" In *Chemistry of Water Treatment*. Butterworth Publishers, Stoncham, Mass
- [5] HUMPFREY S.B. & EIKLEBERRY M.A. (1962), "Iron and manganese removal using $KMnO_4$ ", *Jour. W & S.W*
- [6] KNOCKE W.R. (1987), "Using Alternative Oxidants to Remove Dissolved Manganese from Water Laden with Organics" *Jour. AWWA*, **79**; 75
- [7] KNOCKE W.R. (1988), "Soluble Manganese Removal on Oxide-Coated Filter Media" *Jour. AWWA*, **80**; 65
- [8] KNOCKE W.R. & al (1990) "Removal of Soluble Manganese from Water by Oxide-Coated Filter Media", *AWWA*, Denver, USA
- [9] KNOCKE W. R., VAN BENSCHOTEN J. E., KEARNEY M. J., SOBORSKI A. W. and RECKHOW D. A., « Kinetics of manganese and iron oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide », *Research and Technology*, (juin 1991), 80-87
- [10] KNOCKE R.W., VAN BENSCHOTEN J.E., LIN W. (1992), "Kinetic Modeling of Manganese (II) Oxidation by Chlorine Dioxide and Potassium Permanganate", *Envir. Sci. Technol.*, Vol. **26**, No. 7, 1327-1333
- [11] LE GAILLOT B., LE BESQ R. (1992), « Synthèse bibliographique : Potabilisation des eaux : Traitement du fer et du manganèse », Agence de l'eau LOIRE-BRETAGNE.
- [12] LE GIANG TRUONG (2003), « Influence des ions chlorure, nitrate et sulfate sur les vitesses de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de composés organiques par les systèmes Fe(II)/ H_2O_2 et Fe(III)/ H_2O_2 . Etude spectrophotométrique et modélisation cinétique », *Thèse présentée à l'université de Poitiers*.
- [13] LESSARD & al (2000), "Traitement physico-chimique d'une eau souterraine fortement chargée en fer et en manganèse", *Can. J. Civ. Eng.*, **27** ; 632-641
- [14] MATHEWS E.R. (1947), "Iron and Manganese Removal by Free Residual Chlorination" *Jour. AWWA*, **39**; 680
- [15] MOUCHET P. & al (1985), « Elimination du fer et du manganèse contenus dans les eaux souterraines : problèmes classiques, progrès récents », *Water Supply*, **3** (Berlin « B »), 137-149
- [16] MOUCHET P. (1989), « Développement de la déferrisation biologique en France », *TSM – L'eau*, **84** (7-8), 401-412
- [17] MOUCHET P. (1992), « From conventional to biological removal of iron and manganese in France », *Journal AWWA*, **84** (4), 158-167
- [18] MOUCHET P. (2004), « Elimination du fer et du manganèse: Les solutions conventionnelles et leurs problèmes, Développement et avantages des procédés biologique, interférences avec l'ammonium », *Formation à l'Association de professionnels du Traitement des Eaux et des Nuisances*.
- [19] MORGAN J.J & STUMM W. (1964), "Colloid-Chemical Properties of Manganese Dioxide" *Jour. AWWA*, **19**; 347
- [20] STUMM W. & LEE G.F. (1961), "Oxygenation of Ferrous Iron", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol **53**, 143-146
- [21] STUMM W. & MORGAN J.J. (1981), *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New-York (2nd edition), USA



[22] SUNG W. & MORGAN J.J. (1980), "Kinetics and Product of Ferrous Iron Oxygenation in aqueous System", American Chemical Society, Vol **14**, 561-568

[23] VERENISSINA Y., TRAPIDO M., AHELIK V., MUNTER R. (2000), "Catalytic filtration for the improvement of drinking water quality", *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, **49**, 3; 168-179

[24] WENG C. (1986), "Ozonation: An Economic Choice for Water Treatment" *Jour. AWWA*, **78**; 83

[25] Notice Test Manganèse, Spectroquant Merck (référence : 1.14770.0001), gamme 0,10 - 10 mg/l Mn.

[26] Notice Test Fer, Spectroquant Merck (référence 1.14761.0001), gamme 0,005 – 5 mg/l Fe

Normes AFNOR

PR NF EN 13752 : Produits utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine – Dioxyde de manganèse.

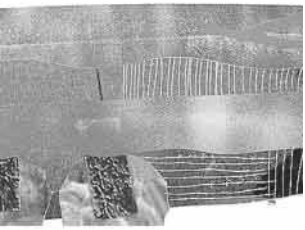
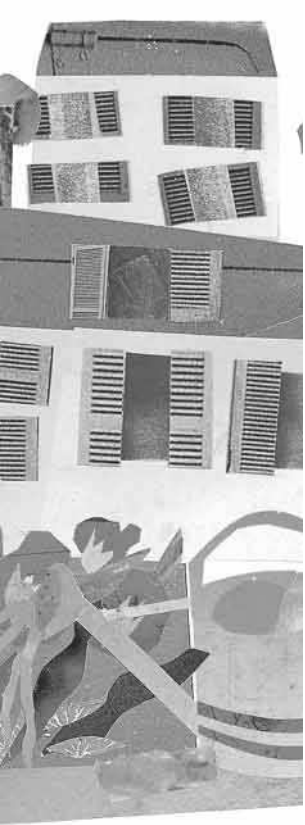
NF EN 12904 : Produits utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Sable et gravier de quartz.

NF EN 12901 : Produits utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Matériaux inorganiques de filtration et de support – Définitions.

NF EN 12902 : Produits chimiques utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Matériaux inorganiques de filtration et de support - Méthodes d'essai.

PR NF EN 12911 : Produits utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine - Sable vert manganisé.

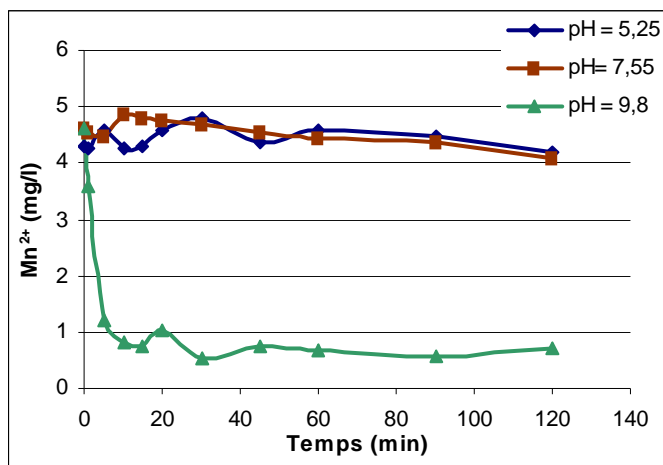
NF EN 12909 : Produits utilisés pour le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine – Anthracite.



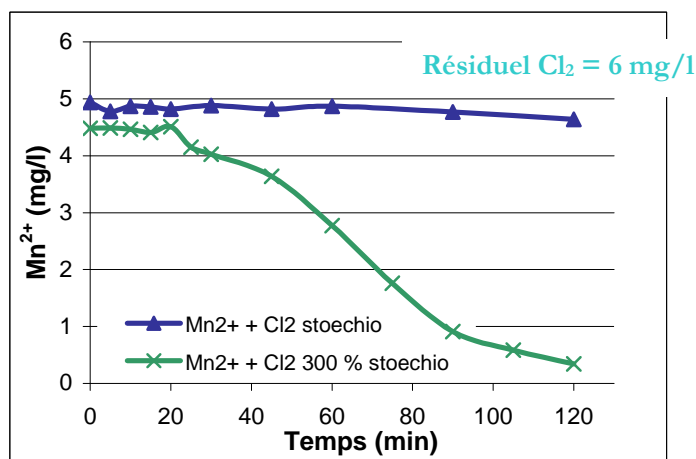
ANNEXES

Annexe 1 :

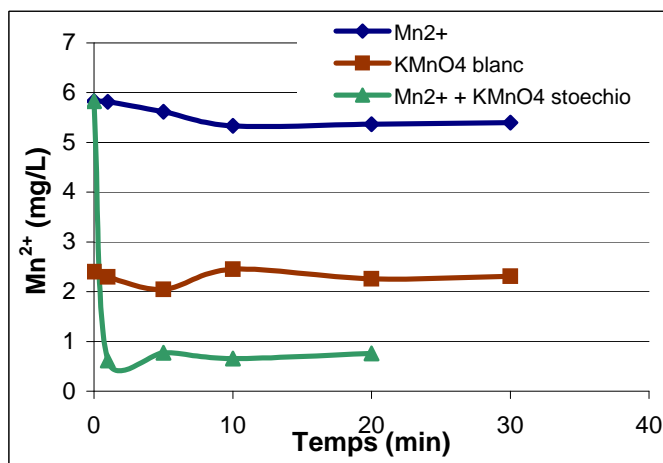
Cinétique d'oxydation du manganèse par différents oxydants : O₂, eau de Javel, KMnO₄



Cinétique d'Oxydation du manganèse par l'oxygène



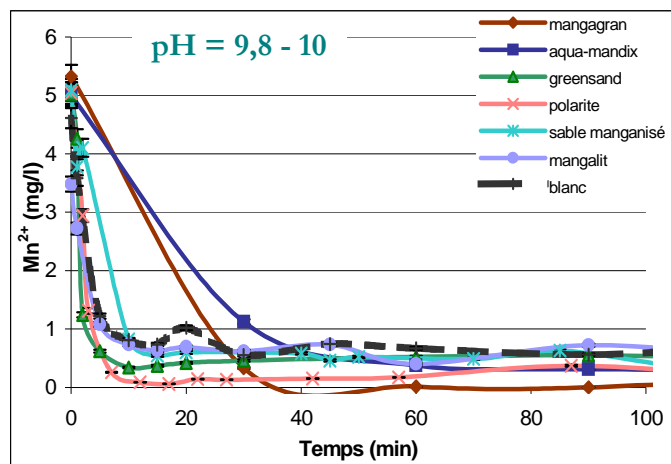
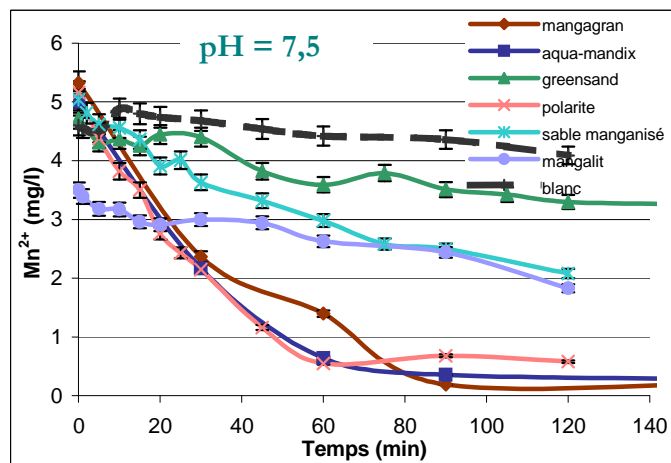
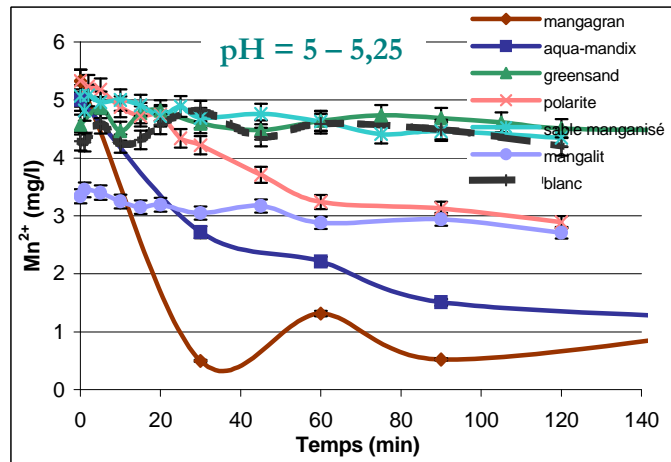
Cinétique d'Oxydation du manganèse par l'eau de Javel

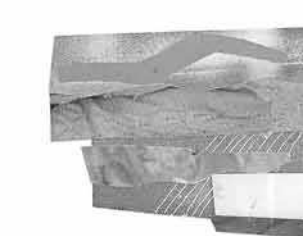
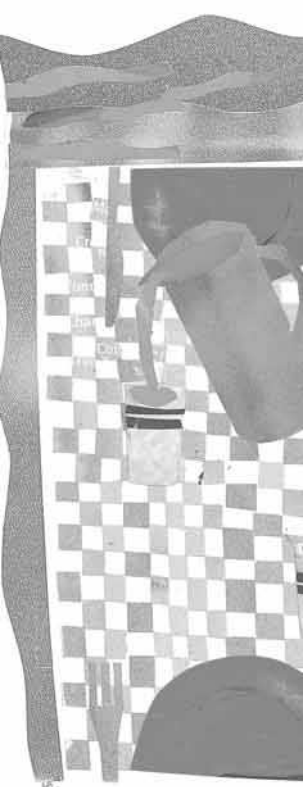
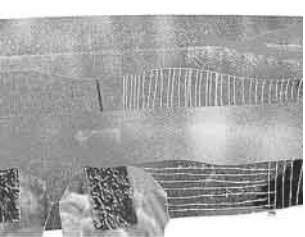


Cinétique d'Oxydation du manganèse par KMnO₄

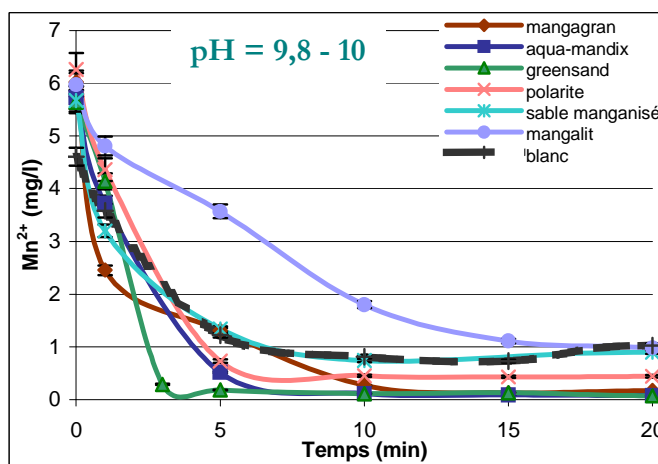
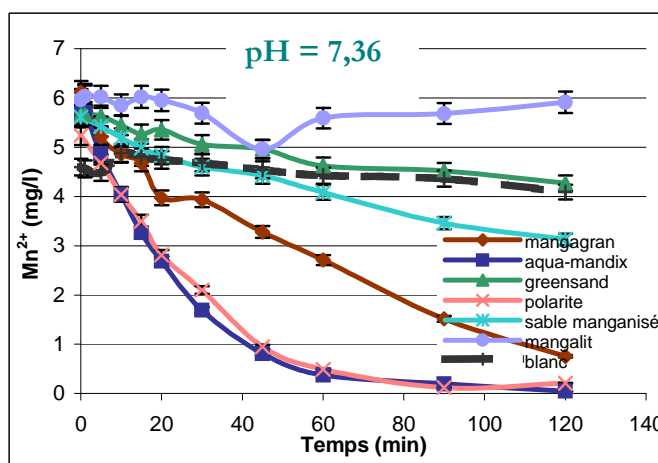
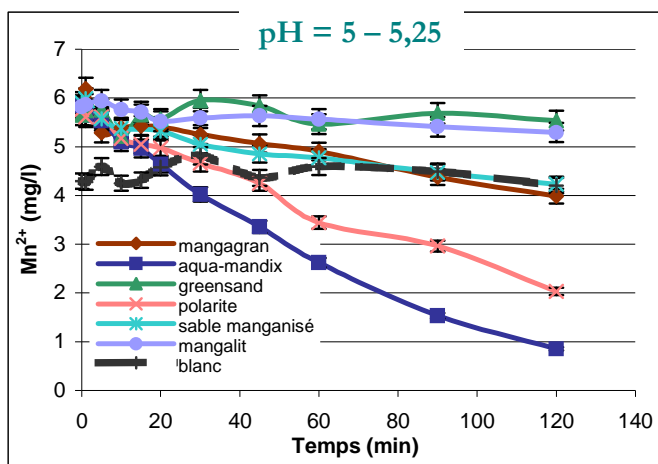
Annexe 2 : Cinétique d'oxydation du manganèse sur l'eau du réseau et de forage

Eau du réseau du Pecq





Eau de forage



Annexe 3 : Cinétique d'oxydation d'un mélange Fer / Manganèse sur l'eau du réseau du Pecq

- **Objectif :**

Vérifier le comportement des matériaux catalytiques sur l'oxydation d'un mélange fer / manganèse observée sur l'eau de forage.

- **Principe :**

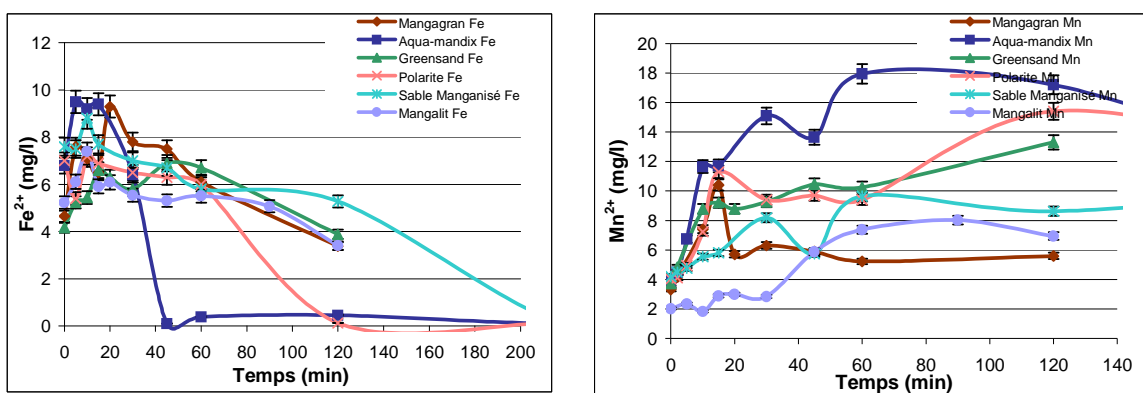
L'eau du réseau du Pecq déchlorée et désoxygénée par bullage à l'azote est dopée en fer et en manganèse dans les conditions suivantes :

- ▶ Concentration en manganèse ≈ 4 mg/l
- ▶ Concentration en fer $\approx 8 - 9$ mg/l
- ▶ Quantité de matériau introduite = 5 g/l
- ▶ pH = pH eau du réseau = 7,55

La cinétique de disparition du fer et du manganèse en présence de matériaux catalytiques est alors réalisée.

- **Résultats obtenus :**

La figure ci-dessous présente les résultats obtenus.



Oxydation d'un mélange fer / manganèse par les matériaux catalytiques

- **Discussion :**

Cette figure permet de montrer que les matériaux se comportent de la même façon que sur l'eau du forage dopée en fer. Il est observé en premier lieu, l'oxydation du fer puis un relargage de manganèse et enfin l'oxydation du manganèse. L'oxydation du manganèse se déroule cependant beaucoup plus lentement que lors des essais sur l'eau du forage car la concentration initiale en manganèse est plus importante ici.

Les deux matériaux oxydant le plus rapidement le fer sont l'Aqua-Mandix et la Polarite mais ce sont également ces deux matériaux qui relarguent le plus de manganèse. Cependant, bien qu'ils relarguent du manganèse en solution, ils l'oxydent ensuite plus rapidement que les quatre autres matériaux. Lorsqu'une eau contiendra à la fois du fer et du manganèse, ce sera d'abord le fer qui sera oxydé et seulement ensuite le manganèse.