

**SUSTAINABLE WAY OF RESOURCE WATER REMINERALIZATION :
IN-SITU STUDY OF REACTIVITY AND TECHNICAL FEASIBILITY OF A SHELL
CO-PRODUCT TO REMINERALIZE AGRESSIVE WATERS FROM THE
LIMOUSIN REGION**

PALLIER VIRGINIE^{1*}, CHAISEMARTIN DAVID¹ & LE LU-MAMBRINI MARTINE²

¹ Université de Limoges, Laboratoire PEIRENE – EA 7500 - ENSIL-ENSCI, 16 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex

² Usine de Kervellerin, ZA de Kervellerin, 56620 Cléguer

Résumé: In granitic regions, waters are weakly mineralized, with high concentrations in carbon dioxide, because of insoluble and hardly hydrolysable soils. These acidic waters are considered as aggressive and must be treated by filtration on limestone materials to reach calco-carbonic equilibrium. Marine and terrestrial limestone materials are usually used but the company, Usine de Kervellerin, wants to develop a new remineralization opportunity by using a shell co-product. Semi-industrial scale tests were thus conducted directly on water treatment plants, in Couzeix and Ambazac. The reactivity and efficiency of the shell co-product were comparable to usual materials for contact times between 15 and 20 minutes.

Key-words: remineralization, groundwater, carbonate, shell co-product, semi-industrial scale pilot, *in situ* test

1. CONTEXTE DE L'ÉTUDE ET SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La composition chimique des eaux naturelles souterraines est directement liée à la nature géologique des sols sur lesquels ces eaux percolent. Dans les régions granitiques et volcaniques telle que l'ex-région Limousin, les sols pratiquement insolubles et difficilement hydrolysables sont responsables d'une faible minéralisation des eaux face à de fortes concentrations en gaz carbonique. Ces eaux douces et acides sont qualifiées d'agressives. Or, la réglementation impose en sortie de station de traitement une eau à l'équilibre calco-carbonique, ne présentant ni un caractère corrosif ni un caractère incrustant, afin de protéger les canalisations et la santé des consommateurs. La mise à l'équilibre et la reminéralisation des eaux souterraines utilisent la percolation sur des matériaux alcalino-terreux afin de neutraliser le CO₂ agressif et ajuster le pH à sa valeur d'équilibre et d'augmenter le Titre Alcalimétrique Complet et le Titre Hydrotimétrique Total. Les matériaux couramment utilisés sur les stations de traitement sont des carbonates marin et terrestre, dont la réactivité varie selon l'origine géographique de leur extraction. Depuis plusieurs années, l'ENSIL-ENSCI et le laboratoire PEIRENE travaillent en collaboration avec l'Usine de Kervellerin qui souhaite développer une nouvelle opportunité de reminéralisation des eaux souterraines par utilisation d'un co-produit coquillier. Cette solution de traitement présente en effet le double avantage d'assurer la reminéralisation et la mise à l'équilibre des eaux tout en valorisant une ressource naturelle aujourd'hui considérée comme un co-produit. La caractérisation chimique et physique du co-produit coquillier a permis de classer ce matériau, selon la norme NF EN 1018, dans les matériaux poreux, de qualité 1 et de type 1. Seule la classe doit être précisée compte tenu de la proportion de CaCO₃ qui ne respecte par les exigences de la norme (< 85%) malgré une teneur totale en CaCO₃ et MgCO₃ de 95% du produit sec. La réactivité du co-produit coquillier a été comparée à la réactivité d'un lithothamne marin sur une eau synthétique en colonne de laboratoire, pour des temps de contact variant entre 5 et 60 minutes, et les résultats ont mis en évidence une réactivité comparable des deux matériaux. Des essais *in situ* sur la station de reminéralisation d'Ambazac (Haute-Vienne, 87) alimentée par une eau aggressive ont permis de confirmer les tests de réactivité. Cependant, les caractéristiques de l'eau brute alimentant la station et les conditions d'implémentation du pilote sur site, en amont d'une injection de CO₂, ne permettent pas d'assurer l'équilibre calco-carbonique de l'eau après filtration.

Des tests comparatifs complémentaires sont donc réalisés dans le cadre de cette étude sur une eau agressive présentant un excédent de CO₂ agressif. L'objectif de ce travail collaboratif est triple : 1) Comparer la réactivité du co-produit coquiller sur des eaux de caractéristiques variables avec des matériaux couramment utilisés, 2) Valider sa faisabilité technique (influence d'arrêt de fonctionnement sur les caractéristiques de l'eau filtrée, pertes de charge liées au fonctionnement, consommation de co-produit, comportement pendant le rétrolavage...) et 3) Tester le co-produit coquiller sur un filtre *in situ*, en remplacement d'un carbonate marin.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Les caractéristiques du co-produit coquiller

Les caractéristiques physiques et chimiques du co-produit coquiller sont présentées Tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques physiques et chimiques du co-produit coquiller
Comparaison à des calcaires marin et terrestre

Matériau		Co-produit coquiller			Lithothamne	Neutridol 20 1,8-2,5	Filtracarb 1,5-2,5
Granulométrie (mm)	Mélange	1,6-1,9	1,9-2,3	2,3-3,9			
Densité	2,8	2,87	2,8	2,49	2,7	2,7	-
Porosité (%)	49,9	50	47	44	49	39	41
Macroporosité (%)	39,4	44	39	29	32	31	31
Microporosité (%)	9,2	6	8	15	17	8	11
CaCO ₃ (%)	80	-	-	-	85	98,1	97,6
MgCO ₃ (%)	15	-	-	-	10	0,9	0,5

Les caractéristiques physiques du co-produit coquiller sont comparées pour trois granulométries. La densité et la porosité totale sont stables quelle que soit la granulométrie avec une densité moyenne de 2,7±0,2 et une porosité moyenne de 47±3%. Ces valeurs de densité et de porosité sont du même ordre de grandeur que les valeurs déterminées pour le co-produit coquiller brut et divers calcaires marins et terrestres. Ces résultats permettent donc de valider la possibilité d'utiliser le co-produit coquiller sur les stations de reminéralisation actuelles, sans contrainte de génie civil. Les caractéristiques du co-produit coquiller étant indépendante de sa granulométrie, le matériau est utilisé en mélange dans cette étude.

2.2. Etude de la réactivité du co-produit coquiller : Tests *in-situ*

Les essais sont réalisés directement sur la station de reminéralisation de Coyal située sur la commune de Couzeix (Haute-Vienne, 87). La station traite 80 m³ d'eau par heure et est alimentée en continu par 5 sources souterraines différentes (3 forages et 2 puits de relevage). Les proportions de chaque ressource dans l'eau brute varient en fonction de la saison et du débit nécessaire. Le processus de traitement comprend un dégazage du CO₂ en entrée, suivi d'une reminéralisation sur lithothamne de type Neutrimar®. Deux lits filtrants sont alimentés en parallèle. La hauteur du matériau calcaire est variable et en moyenne égale à 70±10 cm. La désinfection est assurée en fin de chaîne de traitement par une cellule UV et une chloration permet la rémanence sur le réseau de distribution. Le pilote de traitement semi-industriel est implanté en parallèle des lits filtrants et est alimenté par l'eau dégazée (Fig. 1). Il est équipé de quatre colonnes de filtration permettant la comparaison de la réactivité du co-produit coquiller avec trois matériaux, usuellement utilisés en reminéralisation des eaux souterraines agressives (2 calcaires terrestres et 1 lithothamne marin). Des temps de contact variables, entre 5 et 60 minutes, sont testés. Les colonnes sont remplies avec des masses identiques de matériaux et le débit en entrée de chaque colonne est calculé et régulé en fonction du volume de matériau et de sa porosité. Les paramètres globaux (pH, χ , T) sont mesurés toutes les minutes dans l'eau brute dégazée alimentant le pilote et en sortie de chaque colonne et la réactivité du matériau est évaluée par mesure des paramètres de minéralisation (TAC, TH_{Total}, TH_{Ca}, CO₂ dissous) et des concentrations des ions majeurs (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻). Cependant, avant de prélever les échantillons pour analyse, un temps de stabilisation de la colonne est systématiquement respecté. Ce temps est au moins égal à cinq fois le temps de contact

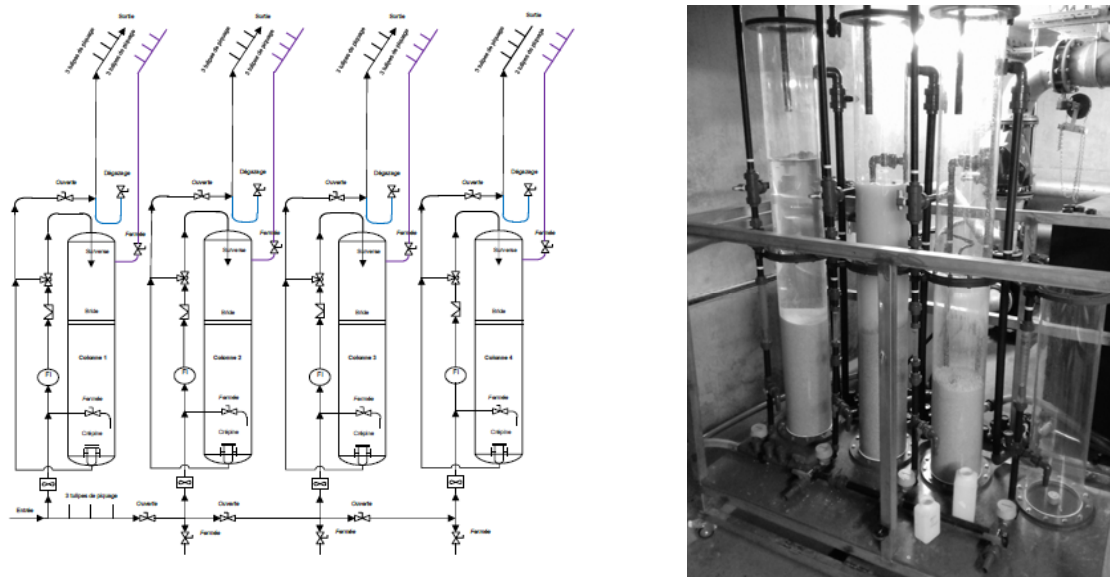


Fig.1. Pilote de traitement semi-industriel alimenté par l'eau dégazée sur la station de Coyol (Couzeix, Haute-Vienne – 87)

2.3. Interprétation de l'équilibre calco-carbonique : la méthode informatique de Legrand & Poirier

La méthode de Legrand et Poirier est une méthode informatisée permettant de suivre l'équilibre calco-carbonique d'une eau naturelle avant et pendant son traitement. Cette méthode est plus précise que la méthode graphique de Hallopeau & Dubin car elle permet de considérer tous les ions présents dans l'eau brute et donc l'effet de la force ionique et de ses variations au cours du traitement. Le logiciel LPLWin est utilisé pour modéliser l'équilibre de l'eau après filtration sur le co-produit coquiller. Le SatuRatio est considéré comme le paramètre d'intérêt. Sa valeur est égale à 1 lorsque l'eau est à l'équilibre calco-carbonique, < 1 lorsque l'eau est agressive et > 1 lorsque l'eau est entartrante. Après traitement, un SatuRatio égal à 1,1 doit être respecté afin d'assurer la protection des canalisations.

Deux indices de corrosivité sont également considérés afin de vérifier la tendance de l'eau filtrée à la corrosion. En effet, une eau agressive n'est pas nécessairement corrosive. Les indices de Larson et Leroy sont donc calculés. Ils sont définis par l'Equation 1 et l'Equation 2 respectivement.

$$\text{Indice de Larson} = \{(\text{Cl}^-) + (\text{SO}_4^{2-})\} / (\text{HCO}_3^-) \quad \text{Equation 1}$$

$$\text{Indice de Leroy} = (\text{HCO}_3^-) / (\text{Ca}^{2+}) \quad \text{Equation 2}$$

L'eau filtrée n'est pas corrosive si : $0,7 < \text{indice de Leroy} < 1,3$ et $\text{indice de Larson} < 0,2$.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Influence du temps de contact sur la réactivité du co-produit coquiller

Le pH de l'eau après filtration sur co-produit coquiller est indépendant du temps de contact, avec un $\text{pH}_{\text{moyen}} = 7,86 \pm 0,09$. Les valeurs de conductivité ne sont également pas significativement différentes quel que soit le temps de contact avec une conductivité moyenne égale à $315 \pm 14 \mu\text{S/cm}$. La turbidité de l'eau filtrée est en moyenne égale à $0,8 \pm 0,1 \text{ NTU}$. Les paramètres de minéralisation (TAC, TH_{Total} et TH_{Ca}) augmentent avec le temps de contact entre 14 et 22 minutes puis se stabilisent à partir de 22 minutes (Fig. 2, a & b). Les valeurs moyennes obtenues pour les temps de contact de 22 et 40 minutes sont respectivement de $13,1 \pm 0,3^\circ\text{F}$, $12,05 \pm 0,07^\circ\text{F}$ et $13,45 \pm 0,07^\circ\text{F}$ pour le TAC, le TH_{Ca} et le TH_{Total} . Le temps de contact optimal semble donc se situer dans la gamme de temps de contact actuellement préconisés sur site, légèrement supérieur au temps de contact pour le lithothamne marin mais inférieur à celui pour le calcaire terrestre. Le co-produit coquiller présente donc le double avantage d'assurer la reminéralisation des eaux sans contraintes de génie civil et d'adaptation du processus de traitement (modification des débits entrants pour augmenter le temps de contact, ajout d'un poste de mise à l'équilibre des eaux à la soude, augmentation de la hauteur du lit filtrant, augmentation des dimensions du filtre...).

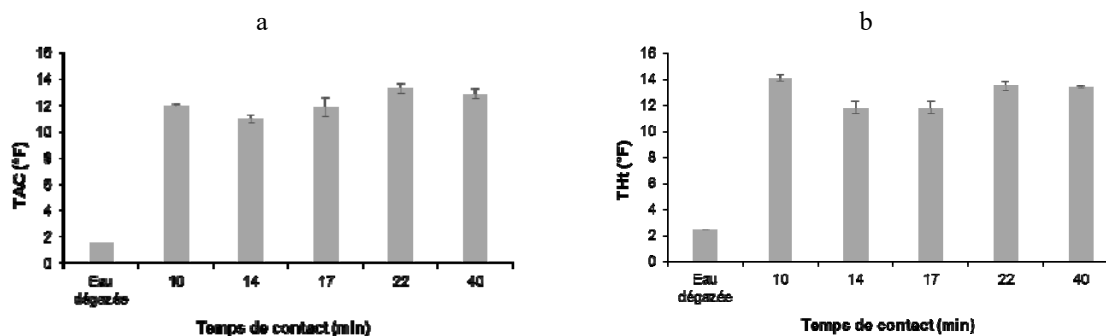


Fig.2. Evolution des paramètres de minéralisation en fonction du temps de contact a) TAC, b) TH_{Total}

3.2. Analyse informatique de l'équilibre calco-carbonique

Le SatuRatio augmente et se rapproche de la valeur de 1 avec l'augmentation du temps de contact. Cependant, les eaux filtrées restent agressives selon la définition du SatuRatio. Cependant, l'étude du caractère agressif est complétée par l'étude de la corrosivité. Une eau agressive mais non corrosive permet de nuancer son impact sur la santé et le patrimoine. Selon les indices de Larson et de Leroy, l'eau filtrée sur le co-produit coquiller ne présente pas de caractère corrosif, quel que soit le temps de contact. En effet, l'indice de Larson est inférieur à 0,2 et l'indice de Leroy est compris entre 0,7 et 1,3 (Tableau 2).

Tableau 2 : Interprétation de l'équilibre calco-carbonique – Le SatuRatio et les indices de corrosivité

Temps de contact (minutes)	SatuRatio	Indice de Larson	Indice de Leroy
10	0,5	0,146	0,920
14	0,68	0,183	0,860
17	0,77	0,170	1,047
22	0,76	0,138	0,951
40	0,89	0,140	0,958

4. CONCLUSIONS

Dans le cadre de cette étude, des tests de réactivité d'un co-produit coquiller pour la reminéralisation des eaux naturelles souterraines agressives et peu minéralisées sont réalisés sur le site de la station de Coyoil à Couzeix (Haute-Vienne, 87). Les temps de contact optimaux pour la reminéralisation d'une eau dégazée sont comparables aux temps de contact usuellement préconisés sur les stations de reminéralisation existantes, inférieurs aux temps de contact appliqués pour des filtres à calcaire terrestre et légèrement supérieurs aux filtres à lithothamne marin. L'utilisation du co-produit coquiller en tant que matériau reminéralisant présente donc le double avantage de valoriser une ressource naturelle sans contrainte d'aménagement du génie civil ou du processus de traitement. Une utilisation du co-produit coquiller sur les stations de reminéralisation représente donc une opportunité mais des études complémentaires, actuellement en cours, doivent permettre de comparer sa réactivité à des calcaires terrestres non calcinés de type Neutridol 20® et Filtracarb® et à un lithothamne marin, le Neutrimar®, dans des conditions de traitement et d'exploitation identiques et pour des eaux naturelles souterraines de différentes caractéristiques avec notamment des concentrations en CO₂ agressif variables.