Document public

Synthèse bibliographique sur l'élimination du manganèse dans les eaux d'origine minière

Rapport final

BRGM/RP-54479-FR
mars 2006

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Document public

Synthèse bibliographique sur l'élimination du manganèse dans les eaux d'origine minière

Rapport final

BRGM/RP-54479-FR
mars 2006

J.F. Brunet
Avec la collaboration de
D. Artignan

Vérificateur :	**Approbateur :**
Nom : ITARD Y.	Nom : BILLAUD P.
Date :	Date :
Signature :	Signature **:**
(Ou Original signé par)	(Ou Original signé par)

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Mots clés :

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

Brunet J.F. avec la collaboration de **D. Artignan** (2006) – Synthèse bibliographique sur l'élimination du manganèse dans les eaux d'origine minière. Rapport final. BRGM/RP-54479-FR, 94 p., 8 ill., 4 ann.

© BRGM, 2006, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

C'est dans le cadre du module "EMMA" du projet "Drainages Miniers" conduit par le BRGM en 2003, que la présente synthèse bibliographique a été menée. Le manganèse est quasi omniprésent dans les eaux superficielles ou souterraines. Les moyens d'élimination de cet élément, indésirable dans l'eau potable, l'eau de ville et l'eau industrielle, sont bien connus et efficacement mis en oeuvre, du moins dans les pays développés. L'amélioration des techniques donne toujours lieu à une recherche importante à travers le monde.

Les eaux issues des sites miniers (eaux provenant des galeries ou ayant percolé sur les résidus miniers solides) sont souvent des sources importantes de pollution des rivières en métaux et notamment en manganèse. Pour cet élément, les eaux rejetées par les mines doivent répondre à des valeurs réglementaires 20 à 80 fois plus élevées, selon les pays, que celles en vigueur pour l'eau de boisson. Cependant, les propriétés chimiques du manganèse le différencient du fer et de la plupart des autres métaux rencontrés classiquement dans les eaux minières : cuivre, cobalt, nickel. Elles obligent les opérateurs miniers, comme les producteurs d'eau potable, à mettre en œuvre des moyens spécifiques de traitement : pH élevés, oxydation puissante.

Le principe du traitement actif classiquement mis en œuvre pour les eaux minières repose sur l'utilisation d'un excès de réactif alcalin et d'oxydants puissants. Mais cette méthode présente des inconvénients (coût, pH incompatibles avec les normes de rejet, réactifs polluants) et de nombreuses techniques passives sont testées ou améliorées dans la plupart des pays où se trouvent des sites de mines métalliques ou de charbon.

Les procédés passifs font appel au large spectre de mécanismes susceptibles de diminuer la concentration en manganèse dans les eaux : précipitation, oxydation, coprécipitation, adsorption par voie physique, chimique et biologique. La combinaison pertinente de ces mécanismes donne lieu à des procédés innovants et prometteurs qui permettent d'éliminer plus de 95 % du manganèse présent initialement, dans des conditions optimisées d'espace utile et de maintenance.

Sommaire

1. Introduction 9

2. Généralités sur le manganèse 11

2.1. PRODUCTION ET UTILISATION 11
2.1.1. Production 11
2.1.2. Utilisation 12

2.2. COMPORTEMENT BIO-GEOCHIMIQUE 13
2.2.1. Minéralogie 13
2.2.2. Géochimie 13
2.2.3. Biogéochimie 14
2.2.4. Chimie 15
2.2.5. Rôle biochimique 17

2.3. EFFETS INDESIRABLES DU MANGANESE 18
2.3.1. Sources de pollution par le manganèse 18
2.3.2. Effets sur l'environnement 18
2.3.3. Effets sur la potabilité de l'eau : de la simple nuisance à la toxicité 19

2.4. RECOMMANDATIONS ET VALEURS SEUILS 20
2.4.1. Seuils de rejet 21
2.4.2. Seuils de potabilité 21
2.4.3. Seuils de toxicité pour les plantes 22

3. Elimination dans l'eau de boisson : rappels 23

3.1. METHODES CLASSIQUES D'ELIMINATION DU MANGANESE DANS L'EAU DE BOISSON 23
3.1.1. Principe du traitement classique des eaux de boisson 23

3.2. METHODES COMPLEMENTAIRES ET INNOVANTES 25
3.2.1. Traitement bactérien 25
3.2.2. Chélation et séparation sur membrane 26

4. Elimination dans les eaux acides minières 27

4.1. LES MINES CONCERNEES 27

4.2. LA PROBLEMATIQUE 28

4.3. TRAITEMENT PREVENTIF OU CURATIF SUR LES RESIDUS MINIERS 29
4.3.1. Biolixiviation du minerai 29
4.3.2. Plantes hyper accumulatrices 29

4.4. MECANISMES D'ELIMINATION DANS LES EAUX MINIERES 29
4.4.1. Oxydation chimique en solution 30
4.4.2. Oxydation biologique en solution 30
4.4.3. Sorption sur la matière organique vivante ou morte 31
4.4.4. Sorption sur les minéraux 32

4.5. PROCEDES ACTIFS POUR LES EAUX DE SURFACE 34
4.5.1. Colonne de calcaire 34
4.5.2. Neutralisation à la soude et à la chaux vive 34
4.5.3. Extraction par solvants 34

4.6. PROCEDES PASSIFS POUR LES EAUX DE SURFACE 35
4.6.1. Bassin de calcaire (Limestone bed) 35
4.6.2. Procédé Pyrolusite® 35
4.6.3. Wetlands 37
4.6.4. Atténuation naturelle 38
4.6.5. The Selective Oxide System ™ 39
4.6.6. Sulfatoréduction 39
4.6.7. Association bactéries/algues fixées sur un support dans une natte 39
4.6.8. Lit fixe de nodules de ferromanganèse et bactéries oxydantes 41
4.6.9. Bioréacteur à lit empacté 41

4.7. PROCEDES EXISTANTS POUR LES EAUX SOUTERRAINES 42
4.7.1. Barrières réactives perméables 42

5. Conclusion 43

Liste des illustrations

Illustration 1. Répartition de la production de manganèse dans le monde et en Europe en 1999. 11

Illustration 2 : Evolution du cours de la tonne de minerai de manganèse (48-50% Mn) entre 1959 et 1998 respectivement en dollars de 1992 et 1998. [6] 12

Illustration 3. Principales concentrations en manganèse à la surface terrestre [55]. 13

Illustration 4. Cycle du manganèse d'après Ramade [51]. 15

Illustration 5. Diagramme EH-pH pour le manganèse calculé à partir des données du Geochmist Workbench [25]. 17

Illustration 6. Classe et indice de qualité de l'eau pour l'"Altération fer et manganèse" selon le système SEQ-Eaux souterraines. 20

Illustration 7. Altération fer et manganèse pour l'usage "Production d'eau potable" selon le système SEQ-Eaux souterraines. 22

Illustration 8. Concentrations relevées dans quelques eaux minérales en France 22

Liste des annexes

Annexe 1 Introduction to iron and manganese removal Saskatchewan Environment EPB 223 03/2003 53

Annexe 2 Iron and manganese removal Tech Brief 9 Sept. 1998 - A National Drinking Water Clearinghouse Fact Sheet 61

Annexe 3 Iron bacteria and organic carbons: what they mean to iron and manganese removal AWWOA Operator's Seminar, Banff Park Lodge, 1999 E.O. Sommerfeld (Anthratech Western Inc.) Calgary Alberta 67

Annexe 4 Références complémentaires 77

1. Introduction

Le programme de recherche "Drainages Miniers" du BRGM réalisé en 2003 et conduit par le Service Ressources Minérales, prolonge le travail multidisciplinaire entrepris depuis 2000 dans ce domaine. En amont des projets d'expérimentation sur le terrain, de modélisation des phénomènes d'acidification des eaux et de compréhension du comportement biogéochimique des éléments dissous (arsenic), une étude bibliographique a également été poursuivie. C'est dans le cadre du module "EMMA" de ce projet, que la présente synthèse bibliographique a été menée.

Le manganèse est indésirable dans l'eau potable, l'eau de ville et l'eau industrielle mais quasi omniprésent dans les eaux superficielles et souterraines. Les moyens d'élimination de cet élément dans les eaux destinées à l'alimentation humaine sont bien connus et efficacement mis en oeuvre, du moins dans les pays développés. Toutefois, ces techniques font toujours l'objet d'améliorations et d'innovations, notamment pour traiter le problème dès son origine.

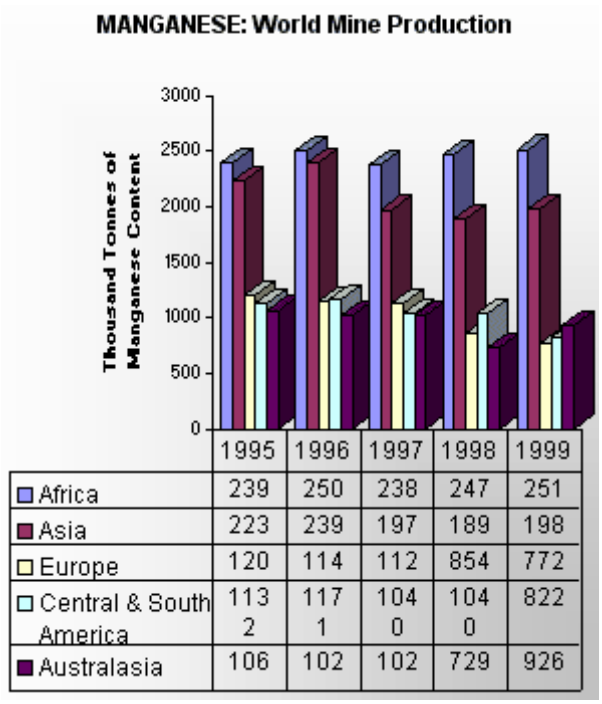
Les activités minières sont souvent des sources importantes de pollution des rivières en métaux et notamment en manganèse (eaux issues des galeries ou ayant percolé sur les résidus miniers solides). Après un rappel succinct des propriétés du manganèse et des moyens de traitement des eaux de boisson, le présent rapport se propose donc de faire le point sur les traitements actifs et passifs des eaux minières employés actuellement. Enfin, il décrit les dernières innovations des traitements passifs destinés à éliminer le manganèse dans les eaux d'origine minière.

2. Généralités sur le manganèse

2.1. PRODUCTION ET UTILISATION

2.1.1. Production

Les principaux producteurs de manganèse sont la Russie, le Brésil, l'Australie, l'Afrique du Sud, le Gabon, l'Inde. En Europe, le principal producteur est l'Ukraine (voir Ill.1).



	1995	1996	1997	1998	1999
Africa	239	250	238	247	251
Asia	223	239	197	189	198
Europe	120	114	112	854	772
Central & South America	1132	1171	1040	1040	822
Australasia	106	102	102	729	926

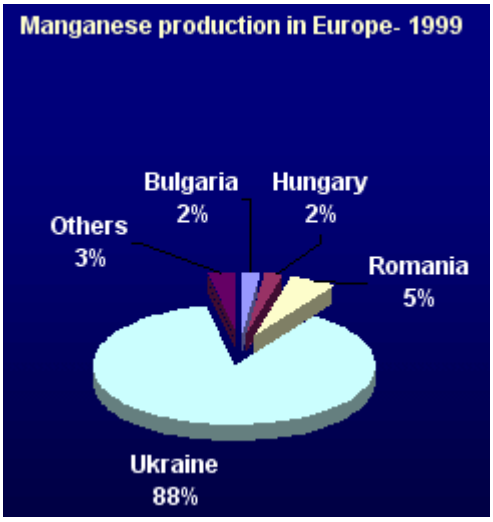


Illustration 1. Répartition de la production de manganèse dans le monde et en Europe en 1999.

Le manganèse est le quatrième métal le plus consommé au monde avec le fer, l'aluminium et le cuivre [10].

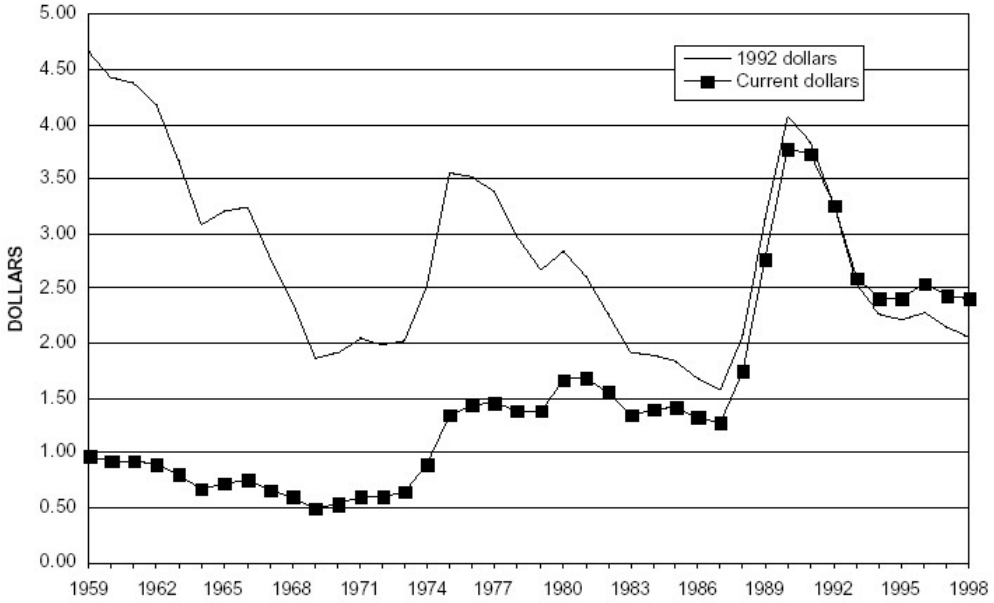


Illustration 2 : Evolution du cours de la tonne de minerai de manganèse (48-50% Mn) entre 1959 et 1998 respectivement en dollars de 1992 et 1998. [6]

L'évolution du cours de la tonne de minerai de manganèse au cours des dernières décennies, traduit l'importance croissante du manganèse pour l'économie mondiale.

Le marché du manganèse a fait l'objet d'une étude du BRGM parue dans la revue ECOMINE en 2003, et dans laquelle on trouvera de plus amples informations technico-économiques (Le marché du manganèse : organisation et perspectives. Stolojan N., Pelon R., Gentilomme P. 2003.) [54].

2.1.2. Utilisation

Le manganèse est essentiel à la production d'acier (90 % de la production) grâce à sa capacité à fixer le soufre, sa propriété anti-oxydante et son aptitude à la formation d'alliages. Le manganèse intervient dans de nombreux aciers spéciaux (teneur pouvant atteindre 1,2%) dont il améliore la solidité, la dureté, la rigidité et la résistance à l'usure, mais également, sous sa forme oxydée, comme composant de batterie. Le manganèse est utilisé pour la fabrication d'alliages ferromagnétiques avec l'aluminium, l'antimoine et spécialement avec le cuivre. Il peut aussi entrer dans la composition d'additifs de peintures, d'engrais, d'aliments pour animaux et de colorants pour les matériaux de construction (briques) [6] [10].

Le dioxyde de manganèse, la pyrolusite, est utilisé pour décolorer les verres contenant des impuretés de fer et intervient dans la préparation de l'oxygène et du chlore. Le permanganate est un agent oxydant utilisé en chimie.

Le manganèse entre aussi dans la composition de pesticides (maneb, mancozeb et methylcyclopentadienyl manganèse tyricarbonyl - MMT) et d'additifs de certaines essences [51].

2.2. COMPORTEMENT BIO-GEOCHIMIQUE

2.2.1. Minéralogie

Les minéraux qui contiennent du manganèse sont généralement composés d'oxy-hydroxydes, de carbonates et de phosphates, de silicates et rarement de sulfures. Les plus représentés sont sans aucun doute les oxy-hydroxydes et les carbonates sous forme d'ankérite ($Ca(Fe,Mg,Mn)(CO_3)_2$, de rhodochrosite ($MnCO_3$), de pyrolusite (MnO_2), de wolframite $(Fe,Mn)WO_4$ et de psilomelane $[(BaH_2O)_2Mn_5O_{10}]$. Les principaux sulfures sont l'alabandite (MnS) et la hauérité (MnS_2) [55].

2.2.2. Géochimie

Le manganèse est le second métal lourd le plus abondant dans la lithosphère. Il représente 0,002 à 10 % (masse/masse) des écosystèmes terrestres. [12]

Le manganèse fait donc partie des éléments majeurs de la croûte terrestre au même titre que Si, Al, Fe, Ti, K, Na, Ca, Mg. Sa concentration dans les sols, sédiments et roches est de l'ordre de 0,1 %. Mais elle varie suivant la nature des roches dans des ordres de grandeur indiquées dans le tableau de l'illustration 3 ci-après.

Roches cristallines volcaniques (ppm, $g.t^{-1}$)				**Roches sédimentaires** (ppm, $g.t^{-1}$)			**Eaux** (ppb, $\mu g.L^{-1}$)	
granite	diorite	gabbro	UB	grès	schiste	calcaire	mer	douce
400	1000	1 500	1 300	200	500	600	2	15

Illustration 3. Principales concentrations en manganèse à la surface terrestre [55].

Le manganèse est un élément très sensible aux conditions d'oxydo-réduction et de pH du milieu dans lequel il se trouve (eau, roche) et dont les teneurs peuvent être très fortement variables autour des compositions moyennes annoncées.

Dans les sols et les sédiments, les mêmes remarques peuvent être faites, et on peut estimer que leur teneur moyenne est à plus ou moins 50% celle de la teneur moyenne de la roche dont ils dérivent par altération météorique [55]. Il est très fréquent de trouver dans les formations superficielles, sols et alluvions, des concrétions d'oxy-hydroxydes de Fe-Mn amorphes baptisés "wads" dans lesquelles Fe et Mn s'expriment en dizaines de pourcents. C'est également vrai dans les zones d'altération superficielles de l'encaissant. Ces accumulations se forment au gré des variations de

conditions rédox et de pH et ont la particularité d'adsorber de nombreux métaux mobiles dans l'environnement tels que Ni, Co, Cu, Zn, U, As…[55]. Sur une population de 815 échantillons de sols prélevés en France, on a relevé une teneur moyenne de 1585 ppm pour le manganèse avec un maximum de 24975 ppm [57].

La concentration en manganèse et en fer des eaux souterraines est largement influencée par la composition chimique des sols et des roches présents : l'eau de pluie se charge de matière organique en percolant à travers le sol. A un niveau plus profond la matière organique est oxydée ce qui conduit à des conditions réductrices. Cette eau entraîne la réduction et la solubilisation du fer ferrique et du manganèse. Enfin, la dissolution de minéraux dans le sous-sol peut encore augmenter ces concentrations métalliques [35].

Des informations complémentaires sur la géochimie du manganèse sont disponibles dans l'ouvrage "Iron and Manganèse Removal Handbook" [52].

2.2.3. Biogéochimie

Le manganèse est oxydé par un nombre important de genres de bactéries, de champignons et de levures. Parmi les bactéries, on compte : *Leptothrix*, *Metallogenium*, *Arthrobacter*, *Pedomicrobium*, *Pseudomonas*…. Dans la majeure partie des cas, le manganèse est oxydé et précipité dans des gaines filamenteuses au-dessus d'un groupe de cellules. On ne sait pas bien si l'oxydation du manganèse constitue pour les bactéries une source d'énergie ou si elle résulte d'autres mécanismes cellulaires.

En présence de bactéries, le taux d'oxydation du manganèse est proportionnel à la population bactérienne et au Mn^{2+} dissous [25].

Cet élément joue un rôle important dans la minéralisation de la matière organique en milieu aquatique. Il apparaît que les bactéries et les algues, en particulier du phytoplancton, interviennent dans ce cycle en adsorbant le manganèse. De même les composés réducteurs présents à la surface des sédiments jouent un rôle important dans le cycle d'oxydo-réduction de cet élément. Le cycle du manganèse (Illustration 5) montre le rôle des micro-organismes situés soit à l'interface eau-sédiments, soit dans la colonne d'eau. Il met en évidence le rôle des processus enzymatiques ayant lieu à la surface des cellules des algues autotrophes et des bactéries dans le cycle d'oxydo-réduction de cet élément [51].

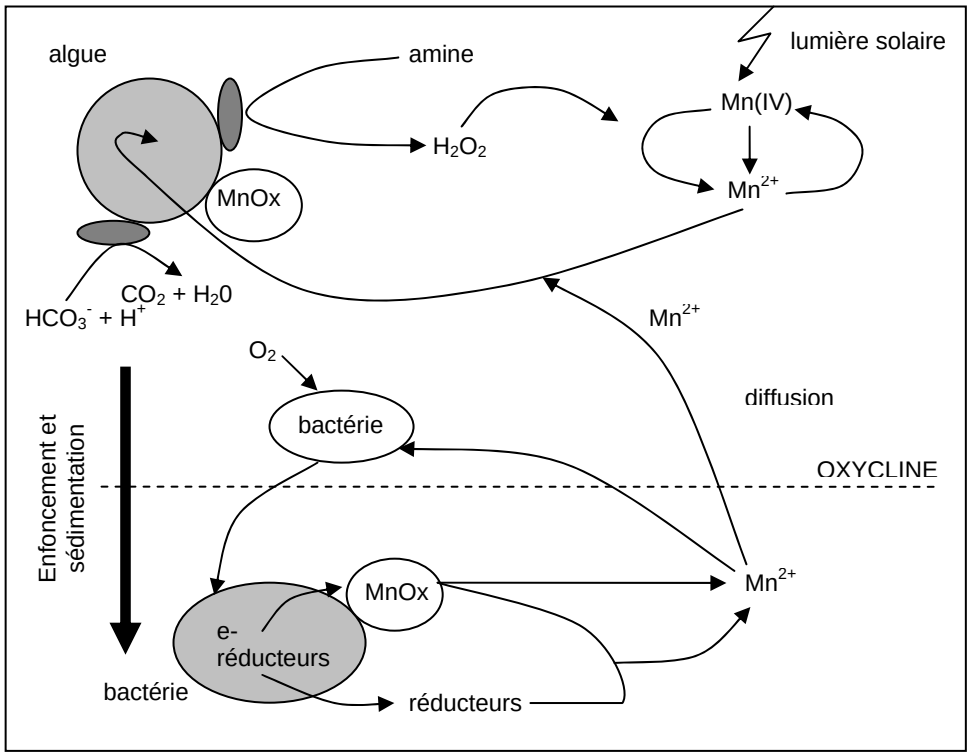


Illustration 4. Cycle du manganèse d'après Ramade [51].

2.2.4. Chimie

Le manganèse est un métal de couleur argentée, de symbole Mn, placé entre le chrome et le fer dans le tableau périodique des éléments. Son numéro atomique est 25 et sa masse molaire est de 54,938 grammes. Ses points de fusion et d'ébullition sont respectivement de 1 246 et 2 061 °C. Le manganèse peut présenter les degrés d'oxydation 7, 4, 3 et 2. Il est obtenu par réduction des oxydes (sodium, magnésium, l'aluminium) ou par électrolyse.

Le manganèse métallique n'est pas particulièrement réactif à l'air. Cependant, une fois réduit en poudre, il peut brûler pour former l'oxyde Mn_3O_4 et être la cause d'incendies.

Dans l'eau et dans les conditions normales, le manganèse ne réagit pas. Toutefois en milieu acide, notamment sulfurique, le manganèse se dissous sous forme de Mn(II) en produisant de l'hydrogène selon la réaction (1).

$$Mn_{(s)} + H_2SO_{4\,(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + H_{2\,(g)} \quad (1)$$

Le Mn(II) est soluble à pH neutre (relativement soluble, sous la forme de $MnSO_4$ (aq) jusqu'à pH 8 [25]) et modérément alcalin tandis que le Mn(IV) est insoluble [1].

La solubilité du Mn(II) est 7 à 6 fois inférieure à la solubilité du Fe(II) quel que soit le potentiel redox en milieu acide. Cependant le manganèse est extrêmement soluble aux pH inférieurs à 7 (excepté MnO_2 K_{so} = 10^{-56} [32]). Le manganèse contribue à l'acidification des eaux au cours de son oxydation. Ainsi, le manganèse est-il rencontré à l'état d'oxydation (II) sous forme d'ions libres Mn^{2+} et d'hydroxydes $Mn(OH)^{+}$ aux pH proches de la neutralité, et sous forme de complexes organiques et inorganiques.

Par contre, à l'état d'oxydation (IV), le manganèse forme des oxydes très insolubles.

L'oxyde de manganèse, MnO_2, présente une surface spécifique très large qui lui confère la capacité d'adsorber les cations métalliques, y compris le Mn(II).

Du point de vue thermodynamique, le Mn(II) devrait s'oxyder spontanément en Mn(IV) en milieu aéré et à pH neutre. Mais l'énergie d'activation requise est relativement élevée et cela ralentit grandement la réaction et finalement le Mn(II) est beaucoup plus stable que le fer ferreux dans les eaux non acides. Par contre l'adsorption du Mn(II) sur l'oxyde de manganèse est bien plus rapide.

Le manganèse (II) peut aussi former à faible concentration de CO_2, des hydroxydes $Mn(OH)_2$ et des carbonates hautement insolubles ($MnCO_3$, rhodocrosite) à des pH supérieurs à 8. Mais la formation de ce minéral nécessite la présence de carbonate dissous et implique donc des eaux neutres à alcalines [12] [25].

Par contre sous des conditions oxydantes, le manganèse, dans les états d'oxydation 3+ et 4+ est relativement insoluble sous les formes MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 et d'autres composés similaires.

Ce comportement est illustré par le diagramme Eh-pH de l'illustration 5 où Mn et Fe sont comparés. Sur la base de ce diagramme, il est évident que l'élimination du manganèse requiert soit un pH élevé, soit une forte oxydation combinée à des pH proches de la neutralité. Les parties ombrées du diagramme montrent les phases insolubles sous les conditions indiquées. Les parties claires montrent le manganèse soluble (birnessite = MnO_2; todorokite formule approchée par $Mn(II)Mn(IV)_3O_7$, bixbyite = Mn_2O_3, rhodochrosite = $MnCO_3$, Alabandite = MnS). Le diagramme montre également les limites de solubilité de $Fe(OH)_3$. $Fe(OH)_3$ précipite au point A du diagramme. L'oxyde de manganèse peut précipiter au point B [25].

De nombreux facteurs affectent le taux d'oxydation du manganèse : pH, oxygène dissous, lumière, surface des oxydes de fer et de manganèse, bactéries et la présence d'autres ions en solution. En conditions abiotiques et à un pH donné, le taux d'oxydation et de précipitation croit avec la concentration en manganèse dissous et avec la surface disponible d'oxydes et hydroxydes de manganèse. L'oxydation du manganèse est donc autocatalytique.

Il a aussi été montré que la présence d'oxyde de fer (sous forme de lépidocrocite) augmente le taux d'oxydation du manganèse. Cependant, l'oxydation est plus rapide à la surface d'hématite qu'à la surface d'albite tandis qu'elle est ralentie par la silice amorphe [25].

Des informations complémentaires sont disponibles dans l'ouvrage "Iron and Manganese Removal Handbook" [52].

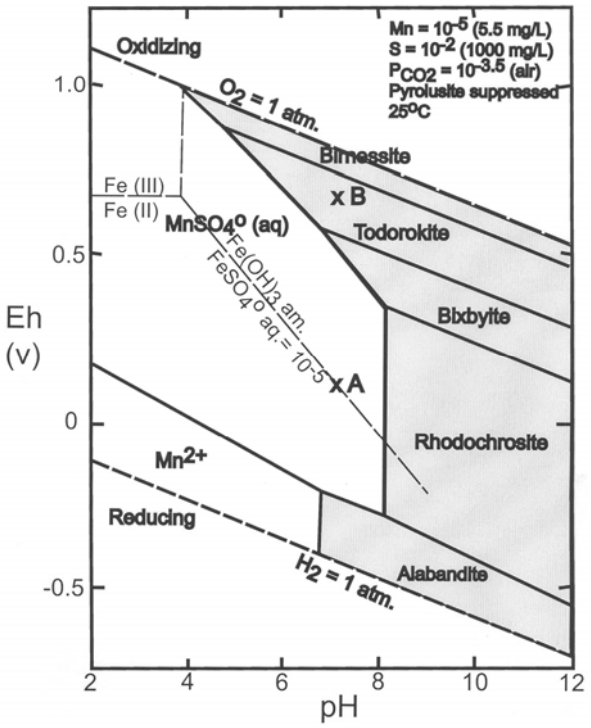


Illustration 5. Diagramme EH-pH pour le manganèse calculé à partir des données du Geochmist Workbench [25].

2.2.5. Rôle biochimique

Le manganèse est un élément essentiel pour la vie. Il intervient dans la minéralisation des os, dans le métabolisme énergétique et dans celui des protéines, dans le fonctionnement de certains enzymes dans la régulation du métabolisme, dans la protection des cellules contre les radicaux libres et dans la formation des glycosaminoglycanes.

Cet élément est aussi nécessaire à la métabolisation des glucides et des protéines. Il intervient dans le fonctionnement du système nerveux, du système immunitaire et dans la régularisation du taux de sucre dans le sang. Il entre également dans le cycle de fabrication et de conservation des os et joue un rôle important dans la formation du cartilage articulaire. Enfin c'est un élément essentiel du cycle des vitamines B1 et E.

Les carences en manganèse induisent la stérilité chez les mammifères et la déformations des os chez le poulet.

Chez les plantes, le manganèse est également un micronutriment fondamental. Il joue un rôle majeur comme activateur d'enzyme et est un constituant essentiel de la dismutase superoxyde qui protège les tissus des radicaux libres de l'oxygène libérés au cours de diverses réactions enzymatiques [48].

2.3. EFFETS INDESIRABLES DU MANGANESE

2.3.1. Sources de pollution par le manganèse

La pollution de l'eau et des sols peut avoir pour origine un fonds géochimique élevé, des dépôts de déchets ou de poussières. En effet, les industries du fer et de l'acier, les centrales thermiques, les hauts fourneaux et les industries extractives sont responsables de rejets de manganèse dans l'air et donc de retombées sur les sols et les eaux [9].

Parmi les sources d'effluents pollués par le manganèse figurent, l'industrie métallurgique, tels la production d'alliages ou de certains types de batteries, ou encore l'usage du permanganate de potassium comme bactéricide, bien qu'il soit rapidement réduit en milieux aqueux. Une source de nature dispersive, provient de l'usage de composés organiques du manganèse comme additif dans les essences en substitution des alkyl-plombs interdits d'usage [51].

2.3.2. Effets sur l'environnement

Une étude menée aux Etats-Unis en amont et en aval d'une mine de charbon dont les eaux contenaient en outre du manganèse n'a pas montré d'effet indésirable de cet élément sur les macroinvertébrés benthiques. Cependant, les résultats montrent qu'une population bactérienne se développe en aval de la mine en tirant partie de la présence de manganèse [30].

Les plantes absorbent le manganèse sous sa forme réduite divalente. La disponibilité de celle-ci augmente dans les sols acides ou en conditions anaérobies. Des niveaux élevés de manganèse dans les sols peuvent conduire à un déséquilibre pour les plantes, spécialement vis à vis d'autres cations divalents comme le magnésium (Mg^{2+}), le calcium (Ca^{2+}) et le zinc (Zn^{2+}). Les carences qui en résultent peuvent perturber leur croissance [48].

Toutefois, certaines plantes peuvent tolérer de forte concentration de manganèse voire bioaccumuler cet élément [9] [48].

Les rares études sur son impact sur l'environnement semblent montrer que le manganèse peut aussi s'accumuler dans les organismes de type phytoplancton, algues, mollusques et quelques poissons [55].

2.3.3. Effets sur la potabilité de l'eau : de la simple nuisance à la toxicité

Nuisances

Au dessus de 0,1 mg.L^{-1}, le manganèse tache les équipements sanitaires (éviers, lavabos, baignoires, WC) et le linge et communique un goût désagréable à l'eau. Comme le fer, il peut provoquer l'accumulation de dépôts dans le réseau de distribution. En effet, même à la concentration de 0,02 mg.L^{-1}, il forme souvent à l'intérieur des canalisations un dépôt susceptible de se décoller sous la forme d'un précipité noir qui peut obstruer les conduites d'eau potable. En outre certains organismes présents dans l'eau concentrent le manganèse ce qui donne lieu à des problèmes de goût, d'odeur et de turbidité [55].

La présence de manganèse dans l'eau potable représente donc d'abord une nuisance organoleptique (goût métallique) et esthétique (couleur noire). Cette nuisance peut être ressentie par les consommateurs à la concentration de 0,03 mg.L^{-1} [41]. Les précipités de manganèse confèrent à l'eau une couleur noire et une odeur caractéristiques qui la rendent peu engageante malgré des concentrations en solution généralement peu ou pas toxiques. Peu apprécié du consommateur lorsqu'il s'agit d'eau de ville, ce phénomène devient inacceptable pour les eaux conditionnées en bouteilles.

Toxicité

Tous les êtres humains sont exposés au manganèse omniprésent, essentiellement par voie alimentaire. Les doses journalières considérées comme suffisantes au bon fonctionnement de l'organisme et sans danger vont de 1 à 5 mg de manganèse pour les enfants de 1 an et plus et les adultes. La teneur en manganèse présente dans l'organisme humain est de l'ordre de 200 ppb. La quantité absorbée quotidiennement est de 2 à 5 mg dont 5 à 10% sont assimilés.

L'inhalation ou l'ingestion de quantités excessives de manganèse peut toutefois avoir des effets indésirables. Ainsi, le dioxyde de manganèse qui est considéré comme la forme la plus répandue du manganèse est affecté des phrases de risque R20/22. Il est donc considéré comme nocif par inhalation et par ingestion. A dose administrée équivalente, on retrouve davantage de manganèse dans l'encéphale après inhalation qu'après ingestion et la plupart des effets qu'il provoque sont liés à une exposition chronique par la voie respiratoire.

On sait peu de chose de la toxicité relative des divers composés du manganèse. Toutefois, les données disponibles indiquent que plusieurs d'entre eux sont capables de provoquer des effets neurologiques. On a observé ces effets chez l'Homme après exposition chronique (365 jours ou d'avantage) par voie respiratoire ainsi que chez l'animal, après exposition de durée intermédiaire (15-364 jours) ou exposition chronique par voie buccale.

Au-delà de 1 mg.L^{-1} dans l'eau, le manganèse cause un effet toxique. L'ion métallique libre est souvent le plus toxique. Sa toxicité est réduite quand il est lié à des particules

colloïdales ou à de la matière organique. Le manganèse (n°CAS 7439-96-5) est considéré comme le moins toxique de métaux pour l'homme par voie orale et peu de cas de toxicité due à l'eau de boisson sont rapportés. Cependant une ingestion de 20 mg par jour est estimée causer des symptômes de toxicité chez les personnes génétiquement sensibles.[1]

Les effets sur le système nerveux se traduisent notamment par des troubles neurologiques et neuropsychiatriques pouvant aboutir à une pathologie de type parkinsonien connue sous le nom de manganisme. Des empoisonnements par le manganèse sont rapportés chez des ouvriers mineurs, l'exposition prolongée à cet élément ayant provoqué des symptômes neurologiques apparentés aux maladies de Parkinson ou de Wilson [8]. A haute dose, le manganèse peut endommager le cerveau, le foie, les reins et modifier le développement du fœtus [9]. Des teneurs de 0,6 $mg.L^{-1}$ et plus peuvent avoir des effets toxiques, spécialement chez les nourrissons [35].

En l'absence d'informations précises, tous les composés du manganèse doivent être considérés comme hautement toxiques et potentiellement cancérogènes et tératogènes [7].

2.4. RECOMMANDATIONS ET VALEURS SEUILS

Pour l'eau douce, les seuils acceptés dans le monde pour la concentration en manganèse varient entre 0,02 et 1 $mg.L^{-1}$ [1].

Le système d'évaluation de la qualité de l'eau (SEQ-Eau) a été mis en place en 1999 dans le cadre de la loi sur l'eau du 3 janvier 1992 et l'élaboration des Schémas Directeurs d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE). Il permet d'évaluer une eau selon sa qualité physico-chimique ou selon son aptitude à différents usages. Le SEQ-"Cours d'eau" ne prend pas en compte le paramètre manganèse. Par contre le SEQ-"Eaux souterraines" définit des classes et indices de qualité selon les seuils indiqués dans le tableau de l'illustration 6 [56].

Paramètres ($\mu g.L^{-1}$)	Très bonne qualité	Bonne qualité	Qualité moyenne	Qualité médiocre
Indice de qualité	80	60	40	20
Fer	50	125	200	10 000
Manganèse	20	30	50	1 000

Illustration 6. Classe et indice de qualité de l'eau pour l'"Altération fer et manganèse" selon le système SEQ-Eaux souterraines.

En France, aucune teneur limite pour le manganèse n'a été encore recommandée dans les sols.

2.4.1. Seuils de rejet

Aux Etats-Unis, la réglementation (Surface Mining Control and Reclamation Act de 1977) prescrit que les mines du pays doivent rejeter des eaux conformes aux standards de qualité pour le pH, le fer, le manganèse et les matières en suspension totales. Pour le manganèse, ce standard correspond à un rejet maximum autorisé de 4,0 $mg.L^{-1}$ avec une moyenne journalière de 2 $mg.L^{-1}$ pour 30 jours consécutifs de rejet [50] [12]. Ce standard a été repris par le NPDES (Federal National Pollutant Discharge Elimination System) et transcrit dans le US Code of Federal Regulations en 1985 et 1996. Pour sa part, le pH doit être compris entre 6,0 et 9,0 [2]. Cependant, en pratique les valeurs standard sont largement dépassées [21]. Par ailleurs, les rejets miniers sont également réglementés par les Etats. Dans l'Etat de Virginie de l'Ouest par exemple, le seuil limite de rejet de manganèse dans les rivières est fixé à 1,0 $mg.L^{-1}$ [30].

En France, la loi interdit plus de 1 $g.L^{-1}$ de manganèse dans les rejets d'effluents industriels [51]. L'arrêté du 02 février 1998 relatif "aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toutes natures des installations Classées pour la Protection de l'Environnement soumises à autorisation" fixe une concentration maximum des effluents en manganèse (et ses composés) de 1 $mg.L^{-1}$ si le rejet dépasse 10 g par jour.

Enfin, on relève que la tendance pour la valeur seuil de manganèse acceptée dans l'environnement est, comme pour d'autres éléments (par exemple l'arsenic), à la baisse. Ainsi, le standard de qualité environnementale au Royaume-Uni pour le manganèse a été abaissé récemment à 0,030 $mg.L^{-1}$ (moyenne annuelle) ce qui est inférieur à la valeur seuil pour les eaux de boisson (0,050 $mg.L^{-1}$) [42].

2.4.2. Seuils de potabilité

La compagnie Rio Tinto exploite une mine en Indonésie dans le bassin versant de la rivière Kelian. La présence de villageois en aval de la mine a donné lieu à la fixation par la compagnie d'un standard local pour la concentration en manganèse de l'eau de boisson à 0,5 $mg.L^{-1}$, valeur souvent dépassée [1]. En effet, selon les valeurs guides Australiennes (Australian Drinking Water Guidelines (ADWG), le manganèse n'est pas un sujet de préoccupation pour la santé en dessous de 0,5 $mg.L^{-1}$ [41].

Pour l'OMS, dans l'eau potable, l'acceptabilité du manganèse varie selon les circonstances locales, mais des concentrations inférieures à 0,1 $mg.L^{-1}$ ne posent généralement pas de problème [55].

Dans les eaux de boisson aux Etats-Unis, le niveau de pollution maximale secondaire (SMCL) pour le manganèse ne doit pas dépasser 0,05 $mg.L^{-1}$ [30].

La commission Européenne a établit un niveau maximum de contamination (MCL) de 0,050 mg.L^{-1} pour le manganèse dans les eaux de boisson [32]. Cette valeur pourrait être abaissée prochainement à 0,030 mg.L^{-1} [12].

En France, la norme de potabilité pour la consommation humaine est de 0,05 mg.L^{-1} de Mn^{2+} (Décret du 03/01/1989) [11]. Cette valeur est confirmée par le décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exception des eaux minérales naturelles. De plus, le SEQ-"Eaux souterraines" définit des valeurs seuils pour l'"Altération fer et manganèse" pour la production d'eau potable selon le tableau de l'illustration 7 ci-dessous. Les autres usages et fonctions (industrie, énergie, abreuvage des animaux, irrigation, état patrimonial, fonction "potentialités biologiques" dans les cours d'eau) ne prennent pas en compte ce paramètre [56].

Paramètres (µg.L^{-1})	Eau de qualité optimale pour être consommée	Eau de qualité acceptable pour être consommée mais pouvant, le cas échéant, faire l'objet d'un traitement de désinfection	Eau non potable nécessitant un traitement de potabilisation
Fer	50	200	10 000
Manganèse	20	50	1 000

Illustration 7. Altération fer et manganèse pour l'usage "Production d'eau potable" selon le système SEQ-Eaux souterraines.

On relève toutefois des concentrations largement supérieures aux valeurs ci-dessus dans plusieurs eaux minérales comme le montre le tableau de l'illustration 8.

Source	**Teneur en manganèse (mg.L^{-1})**
Catherine de Bourbon (Salies de Béarn - 64)	4,3
Rapaggio (Sorgnete Sottanna - 20)	3,0
Grande source du Volcan (Aizac -07)	2,5
Diva 1 (Quézac - 48)	1,9

Illustration 8. Concentrations relevées dans quelques eaux minérales en France

2.4.3. Seuils de toxicité pour les plantes

Les données concernant les seuils de toxicité du manganèse pour les plantes sont rares. De plus les valeurs fournies ne concernent généralement pas les plantes employées pour la restauration des sites contaminés, notamment les sites miniers. Il semble donc utile de signaler ici l'article de Paschke et al (2005) qui a donné lieu à la détermination des seuils de toxicité vis-à-vis du manganèse pour plusieurs espèces de plantes dans ce cas précis [48].

3. Elimination dans l'eau de boisson : rappels

3.1. METHODES CLASSIQUES D'ELIMINATION DU MANGANESE DANS L'EAU DE BOISSON

Le manganèse est avec le fer l'un des éléments les plus abondants sur terre. En conditions anaérobies, les concentrations en manganèse dissous dans les eaux souterraines peuvent atteindre plusieurs milligrammes par litre. Toutefois, les concentrations courantes de manganèse sont de l'ordre de 0,1 à 1 $mg.L^{-1}$ [32].

L'élimination du manganèse, souvent associée à celle du fer, dans les eaux de boisson met en œuvre des procédés basés sur l'oxydation dont la description détaillée ne sera pas présenté dans ce rapport. On retiendra que :

- le traitement des eaux minérales fait appel à ces mêmes techniques, adaptées cependant de façon à répondre aux contraintes réglementaires ;
- le recours de plus en plus fréquent au captage des eaux profondes, donc dans des milieux souvent réducteurs, implique de plus en plus l'élimination du fer et du manganèse avant conditionnement.

Pour plus d'information on se réfèrera à la note technique n°14 de mars 1999 publiée par le BRGM et la Division Nationale des Eaux Minérales et Thermales pour le Ministère de l'Economie des Finances et de l'Industrie [11] et aux documents "Introduction to iron and manganese removal" [33] "Iron and Manganese Removal" [36] disponibles dans les annexes 1 et 2.

Le traitement des eaux peut être perturbé par la présence de matière organique ou de colonies de bactéries. En annexe 3, le document "Iron Bacteria and Organic Carbons: What they mean to iron and manganese removal" [37] décrit rapidement les principales connaissances relatives au problème d'élimination du fer et du manganèse dans ces conditions.

Des informations complémentaires se trouvent dans l'ouvrage "Iron and Manganese Removal Handbook" [52].

3.1.1. Principe du traitement classique des eaux de boisson

Le procédé comporte trois étapes dont l'importance varie en fonction des différents types d'eau à traiter :

1. oxydation et précipitation ;
2. séparation par décantation ou flottation ;
3. filtration.

La première étape peut être obtenue par trois méthodes : oxygénation, ozonation et catalyse.

L'oxygénation

Les eaux traitées ayant un pH supérieur à 4, l'oxydation du manganèse de Mn(II) dissous en Mn(IV) implique la précipitation du métal sous forme d'oxydes solides. L'oxydation du manganèse par l'oxygène de l'air est relativement inefficace et s'écrit :

$$2\ Mn^{2+}_{(aq)} + O_2 + 2\ H_2O \rightarrow 2\ \underline{MnO_2}\downarrow + 4\ H^+ \qquad (2)$$

L'augmentation du pH favorise la réaction et on note que la vitesse d'oxydation est divisée par 2 lorsque l'on passe d'un pH inférieur à 9 à un pH supérieur à 9,5. Mais en l'absence de traitement chimique et dans le domaine de pH des eaux naturelles, la vitesse de la réaction est trop lente et l'oxydation du manganèse par l'air n'est pas envisageable à l'échelle industrielle.

L'utilisation d'oxydants puissants ($KMnO_4$ et ClO_2), parfois en présence de catalyseurs, est donc nécessaire. Les réactifs employés sont l'ozone, le chlore, le dioxyde de chlore ou le permanganate. (Voir à ce propos l'étude comparée de Raveendran et al. 2001 [41]).

Ozonation

La réaction principale au cours de l'ozonation du manganèse s'écrit :

$$Mn^{2+}_{(aq)} + O_{3\,(g)} + H_2O \rightarrow \underline{MnO_2}\downarrow + O_2 + 2\ H^+ \qquad (3)$$

On constate cependant d'autres réactions parallèles qui augmentent la consommation théorique de réactif selon la réaction (3). Le temps de contact est généralement de 2 minutes. L'ozonation du manganèse en milieu acide est possible mais coûteux.

Filtration et catalyse

Les filtres les plus courants sont les filtres à sables [35]. Mais la présence de dépôts de pyrolusite (MnO_2) favorise l'oxydation du manganèse dans des délais raisonnables à un pH de 7,5. Cette propriété découverte par hasard est exploitée par l'utilisation de matériaux filtrants préconditionnés :

- nodules polymétalliques ;
- sable et pyrolusite pulvérisée ;
- zéolite naturel (glauconite du New Jersey) ou sable vert ;
- charbon de bois sulfoné.

Le pré-conditionnement consiste à recouvrir les matériaux d'oxydes de manganèse par procédés alternés au moyen de solutions de sulfate de manganèse (MnSO4) et au permanganate de potassium (KMnO4). Les filtres fonctionnent comme des échangeurs d'ions en oxydant le manganèse qui est retenu dans la masse filtrante. De son côté, l'oxyde de manganèse est réduit à l'état de sesquioxyde (Mn_2O_3).

$$Mn^{2+} + MnO_2 + H_2O \rightarrow Mn_2O_3 + 2\ H^+ \quad (4)$$

La régénération de la pyrolusite est obtenue par passage d'une solution oxydante de permanganate ou de d'hypochlorite sur le sesquioxyde.

Ces filtres ne sont utilisables qu'en l'absence de matière organique et à de faibles teneurs en manganèse et en fer.

3.2. METHODES COMPLEMENTAIRES ET INNOVANTES

3.2.1. Traitement bactérien

L'oxydation du manganèse par l'air est lente et l'emploi d'oxydants chimiques augmente les coûts de traitement ainsi que les risques d'effets secondaires sur les eaux. C'est pourquoi l'étape d'oxydation du manganèse habituellement réalisée par ozonation peut également être conduite par voie biologique. Le procédé d'oxydation de l'eau souterraine étudié par Katsoyiannis et al. [32] met en œuvre les bactéries *Leptothrix ochracea* et *Gallionella ferruginea.* Mais d'autres genres de bactéries peuvent être employés comme par exemple *Crenothrix*, *Hyphomicrobium*, *Siderocapsa* et *Metallogenium*. Le manganèse oxydé lors du procédé est retrouvé dans les états d'oxydation 3 et 4. Les oxydes de fer formés conjointement sont essentiellement sous forme de ferrihydrite amorphe. Les précipités de manganèse sont également amorphes. La cinétique de réaction est plus grande qu'en l'absence de bactéries. L'oxydation du fer est plus rapide que celle du manganèse avec des temps de demi-vie respectifs de 0,9 et 3,98 minutes pour une réaction du premier ordre. Il a également été montré que les oxydes de fer et de manganèse sont concentrés à la surface des bactéries ce qui fournit une preuve de l'activité catalytique des microorganismes dans le cadre de l'élimination du fer et du manganèse des eaux souterraines [32].

Le travail de thèse "Technologies choice for sustainable development: research into an iron removal plant for Uganda" par Sarah Hindle [34] a permis d'étudier sur le terrain un filtre bactérien mis au point par l'Université de Cranfield au Royaume-Uni [34] [35]. Les limites du système ont été examinées et des améliorations proposées.

Un réacteur biologique en présence de calcaire intégré dans un système d'oxygénation en cascade et de filtration sur sable a été décrit par Kassim en 1994 en Malaysie [38]. Le débit a été testé entre 150 et 350 litres par jour. Dans les meilleures conditions, ce système a fait chuter la concentration en manganèse de 1,00 à 0,40 $mg.L^{-1}$.

On relève également une expérimentation de traitement en continu dans un lit fluidisé contenant des particules de magnétites sur lesquelles étaient immobilisées des

bactéries de type *Pedomicrobium* [39]. Un taux d'élimination du manganèse Mn^{2+} compris entre 74 et 98 % a été atteint avec un temps de séjour de 21 heures à partir de concentrations variant entre 0,25 à 8,50 $mg.L^{-1}$.

On note toutefois des avis défavorables sur l'utilisation des procédés d'oxydation biologiques, jugée trop risquée [11].

3.2.2. Chélation et séparation sur membrane

L'addition d'un chélatant, le polymère de l'acide polyacrylique (PAA) pour compléter l'élimination du manganèse dans l'eau souterraine au moyen de membrane a été étudiée sous diverses conditions en 2005 [40]. Un taux d'élimination de 90% a été atteint à pH 9 suite à la formation d'hydroxydes de manganèse. L'élimination du manganèse s'est améliorée après l'addition du PAA. La réaction du manganèse avec le PAA a donné lieu à des chélates qui n'ont pas franchi la membrane. Le chélate peut être rompu en milieu acide et après séparation des ions manganèse il est possible de recycler le PAA. De plus la présence de PAA aurait un effet bénéfique sur la séparation des ions nitrate.

4. Elimination dans les eaux acides minières

Le rejet des eaux acides d'origine minière contenant des métaux à la toxicité reconnue est réglementé dans de nombreux pays. Les rejets de manganèse le sont également dans la mesure ou les rivières réceptrices peuvent devenir des sources d'approvisionnement en eau potable. Les eaux acides issues des mines contiennent souvent 1 à 8 $mg.L^{-1}$ de manganèse, mais des concentrations de 50 à 100 $mg.L^{-1}$ sont courantes [50]. Selon certains auteurs, les concentrations de manganèse généralement rencontrées dans les drainages miniers acides vont de moins de 2 à plus de 200 $mg.L^{-1}$ [2]. L'opérateur minier se doit donc d'abaisser la concentration en manganèse de ces rejets. Une autre raison de procéder à cette élimination est liée au fait que les précipités de manganèse obtenus sont souvent eux-mêmes des pièges pour les autres métaux comme le plomb [44] ou les métalloïdes comme l'arsenic [43].

La gestion des solides obtenus par le traitement des eaux acides, essentiellement formés d'oxydes de manganèse, devra faire l'objet d'une attention particulière. En effet, des études ont été menées dans le cadre de la récupération par biolixiviation des métaux précieux contenus dans les nodules manganifères océaniques [46] ou les minerais de manganèse [47]. Elles suggèrent que ces précipités sont susceptibles de libérer le manganèse et les autres métaux piégés en cas de retour en conditions oxydantes. Cette oxydation pourrait se produire notamment en présence de pyrite sous l'influence des bactéries *Acidithiobacillus ferrooxidans* et *thiooxidans* connues pour leur rôle dans l'amplification des phénomènes de drainages miniers acides.

4.1. LES MINES CONCERNEES

Les mines métalliques et les mines de charbon sont concernées par la présence de manganèse dans les eaux. Toutefois, les mines de charbons sont plus particulièrement sujettes à ce phénomène.

En Virginie de l'Ouest (Etats-Unis), le manganèse survient de façon anomale dans de nombreuses formations géologiques. La partie Sud-Est de l'Etat présente des dépôts stratégiques de manganèse dans les roches du Paléozoïque ancien. Des échantillonnages des rivières à l'Est et au Nord de l'Etat mettent en évidence cet élément. L'exploitation de plusieurs dépôts de charbon du bassin des Appalaches rejettent du manganèse ainsi que de nombreux autres éléments chimiques [30].

L'origine de concentrations élevées (> 50 $mg.L^{-1}$) de manganèse dissous dans les eaux rejetées par une mine à ciel ouvert dans le Tennessee a été recherchée [24]. Deux sources principales de manganèse extractible ont été mises en évidence. La première source est le manganèse échangé avec les argiles (principalement illite, muscovite et chlorite) et concentré dans les schistes et les schistes argileux. La seconde source est la plus significative et correspond au manganèse des concrétions de sidérites, présentes principalement dans les schistes et les schistes argileux. La comparaison avec les autres couches porteuses de charbon indique que la sidérite riche en

manganèse est fréquente dans les sédiments des eaux douces à saumâtres qui recouvrent le charbon. C'est le cas des charbons formés dans les environnements humides et tropicaux.

L'oxydation de la pyrite créé des eaux légèrement acides qui sont partiellement neutralisées par réaction avec la sidérite impure. Le manganèse solubilisé reste dissous dans les rejets d'eau peu acide, tandis que le fer dissous précipite sous forme d'hydroxyde ferrique ou de goethite. La comparaison avec d'autres régions d'exploitation du charbon suggèrent que des réactions similaires, impliquant la sidérite, sont responsables des fortes concentrations de manganèse dans les eaux acides à faiblement acides [24].

En France, cinq sites pourraient faire l'objet d'une étude des impacts du manganèse :

- Romanèche (3 sites) (71). Filon à quarts en contexte silicaté;
- Las Cabesses (09). Type exhalatif associé à des carbonates en contexte carbonaté;
- Diverses mines de charbon de type sédimentaire associé à de la pyrite;
- Chaillac (36). Association à du fluor et du sulfate de baryum en contexte silicaté [55].

4.2. LA PROBLEMATIQUE

Le traitement classique des eaux acides minières est réalisé par adjonction d'un réactif alcalin (généralement la chaux), aération puis décantation. A pH 7, les ions ferreux s'oxydent et forment des boues d'hydroxydes ferriques. Ce système parvient à éliminer le fer et à élever le pH de façon satisfaisante. Cependant il peut ne pas être efficace pour le manganèse. La plupart des opérateurs miniers utilise un excès de réactif alcalin pour atteindre des pH de l'ordre de 10 et précipiter le manganèse. Pendant la précipitation, de l'acidité est produite et le pH de l'eau diminue. Selon la composition chimique des eaux il peut chuter sous la valeur de 9,0. Si le pH reste supérieur à 9,0, l'opérateur à deux options : demander une dérogation aux autorités de l'Etat (US) pour rejeter des eaux à pH élevé ou acidifier l'eau de nouveau. Une alternative consiste à utiliser des oxydants chimiques puissants comme le chlore, l'ozone, le permanganate de potassium ou le peroxyde d'hydrogène. Ces réactifs peuvent oxyder le manganèse soluble en MnO_2 insoluble à des pH compatibles avec les normes de rejet [50].

L'élimination du manganèse pose un problème car son comportement est différent de celui des autres métaux présents dans les eaux minières acides comme le fer ou l'aluminium. Ces derniers peuvent être précipités par oxydo-réduction avec les moyens chimiques ou biologiques des procédés actifs et passifs. En revanche, le manganèse ne forme pas, par exemple, de minéral sulfuré par réduction dans les bioréacteurs de compost. Le Mn(II) requiert un pH supérieur à 8 pour être oxydé en Mn(IV). Par ailleurs la cinétique d'oxydation du manganèse est lente comparée à celle du fer.

Le manganèse est plus soluble que beaucoup d'autres métaux de transition dans les eaux faiblement acides à neutres et peut persister sous forme dissoute dans les eaux neutralisées [24].

Par ailleurs en présence de fer(II), l'oxydation biologique du manganèse est ralentie. Ainsi dans les wetlands, le manganèse n'est pas éliminé de façon significative si la concentration de fer(II) dépasse 1 $mg.L^{-1}$.

C'est pourquoi l'élimination du manganèse est souvent moins efficace comparée à celle des autres métaux.

4.3. TRAITEMENT PREVENTIF OU CURATIF SUR LES RESIDUS MINIERS

La prévention en amont des drainages acides et des rivières est toujours préférable à la mise en place de procédés coûteux de traitement des eaux. Même si l'on sait que l'efficacité de ces traitements est relative, il existe des moyens d'action qui visent les résidus solides miniers.

4.3.1. Biolixiviation du minerai

En juin 2003 une étude de biolixiviation du manganèse dans un minerai de faible teneur a été réalisée avec la levure *Penicillium citrinum.* La dissolution du manganèse a été estimée à environ 68 % après 45 jours de contact en culture batch. La levure produit des acides organiques (acides citriques et oxaliques) qui attaquent le minerai de manganèse. Les produits de la réaction forment une couche perméable de précipités sur les grains de minerai [4].

4.3.2. Plantes hyper accumulatrices

Xue et al (2004) ont découvert les propriétés hyper-accumulatrices de *Phytolacca acinosa* et sa remarquable tolérance vis-à-vis du manganèse. Des concentrations de manganèse s'élevant jusqu'à plus de 36 $\mu g.g^{-1}$ MS ont été mesurées dans les feuilles de la plante. Cette caractéristique, son importante productivité de biomasse et sa croissance rapide dans des milieux variés en font un candidat de choix pour la phytoremédiation des sites pollués par le manganèse [20].

4.4. MECANISMES D'ELIMINATION DANS LES EAUX MINIERES

Les méthodes d'élimination du manganèse s'appliquent généralement en fin de procédé, une fois l'eau débarrassée de toute présence de fer [12].

On distingue :

- les procédés actifs qui mettent en jeu les techniques industrielles de génie des procédés et impliquent donc une consommation d'énergie, de réactifs et une maintenance soutenue des matériels ;

- les procédés passifs basés sur l'application souvent simultanée de phénomènes biologiques et physico-chimiques naturels qui réclament une moindre intervention humaine et sont donc plus adaptés aux sites géographiquement isolés.

Ces procédés mettent en œuvre des moyens physiques, chimiques et biologiques de stabilisation et d'extraction du manganèse.

4.4.1. Oxydation chimique en solution

La précipitation chimique du Mn demande un pH proche de 10 permettant d'initier une oxydation rapide [1]. Les techniques mettent alors en oeuvre des bases puissantes : chaux, soude.

On peut également ajouter un réactif oxydant puissant comme le permanganate ou l'hypochlorite de calcium ou de sodium.

Les techniques faisant appel à un excès de réactif alcalin et à des oxydants puissants ont été comparées par Watzlaf [50]. L'augmentation du pH à des valeurs élevées proches de 10 est la moins coûteuse. Cependant le principal inconvénient provient de l'incompatibilité de ses valeurs avec les normes de rejet. L'utilisation d'hypochlorite de sodium est plus onéreuse mais plus économique que l'emploi de permanganate de potassium. L'hypochlorite de sodium présente deux inconvénients :

- la nécessité de disposer d'un très faible stock car le produit perd son pouvoir oxydant avec le temps;

- la présence possible de trace résiduelle de chlore dans l'effluent obtenu.

Le permanganate est coûteux et doit être dosé précisément pour ne pas risquer d'augmenter la concentration en manganèse.

4.4.2. Oxydation biologique en solution

La méthode consiste à oxyder le manganèse (II) soluble en manganèse (IV) insoluble au moyen de bactéries et/ou d'algues.

Selon certains auteurs, le retrait biologique du Mn de l'eau nécessite un pH proche de la neutralité [1]. Toutefois des méthodes permettant une élévation du pH au dessus de 8 ont été proposées. Elles mettent en œuvre la photosynthèse de cyanobactéries ou d'algues fixées sur divers supports.

La barrière d'énergie d'activation nécessaire à l'oxydation du manganèse peut être franchie par voie biologique. Plusieurs microorganismes sont connus pour leur capacités à catalyser l'oxydation du manganèse (II) et certains utilisent l'énergie de la réaction pour leur métabolisme. Les bactéries des genres *Leptothrix* et

Hyphomicrobium ont été identifiées sur des sites où se forment des micro-nodules de ferromanganèse en eau douce.

La diminution de la concentration de manganèse en solution obtenue est probablement due à la fois à l'activité des microorganismes et à l'adsorption du manganèse (II) sur les précipités formés [12].

4.4.3. Sorption sur la matière organique vivante ou morte

Les algues, les bactéries, les champignons et les levures sont considérés comme des biosorbants des métaux.

Avec les algues et les bactéries, plusieurs mécanismes sont identifiés :

- Le métal se dépose à la surface des cellules sans action directe de la part des organismes qui peuvent être morts ou vivants (biosorption). Le phénomène de biosorption s'explique par la présence sur les parois cellulaires de macromolécules. Celles-ci contiennent des groupes fonctionnels anioniques qui donnent lieu à des liaisons avec des métaux, excepté dans des conditions extrêmement acides. Il s'agit d'une séquestration des ions métalliques sans mécanisme ou métabolisme.

- Le manganèse peut se lier par exemple à des bio-floculants (polysaccharides) produits par la biomasse ;

- Des bactéries initialement mobiles dans l'eau se lient au métal par absorption et biosorption avant de se fixer sur biomasse ;

- Les paramètres physico-chimiques de l'eau sont localement modifiés autour de la biomasse :

    - pH plus élevé,

    - interaction (augmentation ou inhibition de la précipitation) avec certains métaux ou leurs composés. Le manganèse peut co-précipiter avec les oxydes et hydroxydes de fer, ainsi qu'avec l'oxyde de manganèse aux pH proche de la neutralité. Si l'oxyde de manganèse permet l'encapsulation de métaux comme Cu, Zn, Co et Ni, ces mêmes métaux en solution diminuent le taux d'élimination du manganèse dissous.

    - augmentation diurne des taux d'oxygène et du potentiel redox,

    - gradients du potentiel redox entre les zones de production d'oxygène photosynthétique proche de la surface et les zones réductrices plus profondes. Ces gradients conduisent à la précipitation simultanée de carbonates et de sulfures.

On a constaté la prépondérance de ces phénomènes indirects sur les phénomènes d'oxydation directs dans les wetlands [1].

Le pH d'entrée du bassin d'algue doit être supérieur à 5,5 pour permettre la dissolution de bicarbonate dans l'eau de façon significative, ce qui favorise la photosynthèse selon la réaction (5).

$$6\ HCO_3^- (aq) + 6\ H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6OH^- (aq) + 6\ O_2 \quad (5)$$

En 1998, un effluent provenant d'un wetland anaérobie et contenant plus de 20 $mg.L^{-1}$ de manganèse a été traité par des algues aérobies en laboratoire. L'étude consistait à observer les mécanismes en jeu par extraction séquentielle afin de déterminer la part des phénomènes chimiques directs des phénomènes biologiques indirects.

Cette étude a montré :

- Le passage du pH 6 à 8 ;
- La chute de la concentration du manganèse de plus de 20 $mg.L^{-1}$ à moins de 0,3 $mg.L^{-1}$;
- L'observation de manganèse associé à des phases oxydées et à des carbonates ;
- La présence d'algues contenant 30 mg de manganèse par gramme de matière sèche ;
- La prépondérance de la précipitation du manganèse par les oxyhydroxydes sur la biosorption par les algues mortes.

Le processus en œuvre au cours de ces essais a été identifié comme une combinaison de :

- Précipitation de carbonate et d'oxydes de manganèse sur la biomasse ;
- Précipitation d'oxyhydroxydes amorphes ;
- Coprécipitation ou précipitation sur la surface de la calcite ajoutée.

[2]

4.4.4. Sorption sur les minéraux

Coprécipitation

La réaction de précipitation du manganèse est autocatalytique. L'oxyde de manganèse favorise la précipitation de nouveaux oxydes à sa surface. Il peut également entraîner la coprécipitation et le piégeage d'autres métaux.

L'Université de Californie (San Diego, Etats-Unis) étudie les mécanismes mis en œuvre lors de la transformation bactérienne de manganèse soluble (Mn(II) en oxydes insolubles Mn(III) et Mn(IV) par voie enzymatique indirecte. Le but est la compréhension de la façon dont les métaux lourds comme le plomb, le cobalt, le cuivre, le zinc mais aussi l'arsenic, peuvent être adsorbés à la surface de ces oxydes

ou incorporés dans leur réseau cristallin. Le résultat est un piégeage des métaux toxiques en solution dans une matrice solide (sol, sédiment). Le cycle du manganèse entre ces formes solides et dissoutes est largement conduit par les activités bactériennes et l'Université de Californie travaille à la compréhension des mécanismes d'oxydation du manganèse. L'équipe à découvert que l'enzyme oxydant le Mn(II) est également capable d'oxyder certains composés phénolés. Cela suggère que cette enzyme pourrait jouer un rôle dans la remédiation combinée de polluants organiques et métalliques [29].

Adsorption, échange ionique

Des études ont été menées sur différents matrices minérales pour adsorber les métaux en solution : argiles, zéolites, charbon actif, etc… Ainsi, plusieurs auteurs décrivent le rôle des minéraux adsorbants, et notamment les argiles, sur les concentrations des métaux en solution dans les eaux minières acides [28].

Une étude menée en laboratoire [27] a mis en oeuvre un alumino-silicate (de la kaolinite provenant de Usak en Turquie) après broyage à 200 mesh et séchage à 110°C. Les expériences ont été menées par agitation à 25°C ou 40°C de solutions aqueuses contenant les métaux à extraire, dans des bouteilles remplies de kaolinite. Les résultats montrent que les métaux sont facilement et rapidement adsorbés par la kaolinites selon l'ordre suivant :

Cu(II) > Ni (II) > Co(II) > Mn(II)

Les zéolites sont des aluminosilicates qui présentent une important surface spécifique et peuvent échanger des cations de leur structure (Ca, Na, K, Mg) avec des cations métalliques en phase aqueuse. Le mécanisme principal en jeu dans la diminution des concentrations des métaux en solution par les zéolites est l'échange d'ion Na, Ca et Mg.

Komintsas et al (2003) ont comparé au laboratoire l'efficacité de l'adsorption sur zéolite, charbon actif et d'oxydation par du fer zero-valent pour l'élimination des métaux dans les eaux acides. Le fer zero-valent a montré les meilleurs résultats. Cependant ce dernier présente une efficacité décroissante pour Cu, Al, Zn, Ni-Co, Cd, Mn. Le mécanisme en jeu pour le manganèse est essentiellement la co-précipitation/adsorption sur les (oxy)hydroxides de fer.

Le charbon actif est efficace aux faibles concentrations initiales. Le mécanisme en jeu est la précipitation plutôt que l'adsorption. Les meilleurs résultats pour l'adsorption des métaux sur zéolite sont obtenus à pH 5 ou 7. Les fortes concentrations métalliques initiales diminuent le taux d'adsorption. L'adsorption est presque immédiate et l'augmentation du temps de contact n'améliore pas les résultats [18].

4.5. PROCEDES ACTIFS POUR LES EAUX DE SURFACE

4.5.1. Colonne de calcaire

Un méthode chimique de précipitation du manganèse consiste a utiliser des colonnes remplies de calcaire dans lesquelles circule l'eau de façon a en augmenter significativement le pH [12]. Cette méthode est une variante de l'emploi d'un réactif alcalin en excès.

4.5.2. Neutralisation à la soude et à la chaux vive

Une expérience réalisée en 2000 a consisté a étudier la coprécipitation de traces de métaux par sorption sur des oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse dans les eaux acides. L'étude portait sur trois eaux acides (pH compris entre 2,2 et 3,4) respectivement riches en Fe, Al et Mn.

Avec la soude une précipitation brutale du manganèse se produit entre pH 6,5 et 7 puis se poursuit jusqu'aux valeurs de 8 et 9 ou au delà selon la chimie de l'eau présente. La précipitation et l'adsorption des métaux traces sur les précipités de manganèse a lieu à partir de pH 6,5 mais intervient surtout à pH 8 [5]

4.5.3. Extraction par solvants

Cette technique coûteuse est souvent mise en œuvre dans le cadre de l'étape de raffinage de lixiviats d'une exploitation minière pour la récupération d'un autre métal.

Dans les usines de Shituru et Luilu, au Katanga, on traite des minerais oxydés, des concentrés et des calcines sulfatées à l'acides sulfurique, puis par électrolyse après élimination des impuretés pour produire du cuivre et du cobalt. Le zinc est retiré des solutions de cobalt par précipitation de son sulfure avec d'importantes pertes de cobalt dans le précipité. Mn^{2+} est séparé du Co^{2+} par précipitation sélective du cobalt à pH 7,8 à 8,2 par addition de chaux. Jusqu'à récemment, les minerais de cobalt à teneur élevée en manganèse (2% de Co et 2 % de Mn et même plus) étaient traités à Luilu par une méthode classique peu efficace, entraînant une pollution importante du cobalt électrolytique par le manganèse.

A partir de solutions contenant de 9,2 à 30,9 $g.L^{-1}$ de cobalt, 7,2 à 8,4 $g.L^{-1}$ de manganèse, 0,02 à 0,5 $g.L^{-1}$ de zinc et 0,3 à 0,5 $g.L^{-1}$ de cuivre, la purification par extraction par solvant a permis d'atteindre l'enlèvement en moyenne de 95 % du manganèse, 99% du zinc et 97 % du cuivre avec une perte en cobalt de moins de 1%. Les conditions opératoires ont été optimisées et des développements ont été entrepris pour installer un module d'extraction par solvant dans le circuit de traitement du cobalt et on mettra alors hors circuit la précipitation du zinc. On améliorera ainsi la qualité et la récupération du cobalt [49].

Un brevet [31] propose le traitement de eaux contenant du plomb, du zinc et du manganèse au moyen d'extractions successives par solvant. Les solvants sont choisis

pour extraire préférentiellement ces métaux dans l'ordre indiqué. Les métaux susceptibles d'interférer sont éliminés par échange d'ions avant extraction. Les solvants chargés en métaux sont lavés au moyen d'une sélection d'acides qui permettent la récupération des métaux. Optionnellement, le calcium peut être récupéré. Le brevet décrit un système de traitement en boucle fermée qui est avantageux pour les lixiviats provenant de minerais sulfurés ou carbonatés.

4.6. PROCEDES PASSIFS POUR LES EAUX DE SURFACE

Le manganèse peut être éliminé des eaux acides minières par des méthodes passives si les conditions biochimiques sont réunies. L'observation des propriétés géochimiques du fer et du manganèse indique que l'élimination du manganèse peut se produire à des pH proches de la neutralité dans des solutions bien aérées et dont la quasi-totalité du fer a été précipitée. Le calcaire forme un bon substrat pour son effet sur le pH. Les bactéries oxydantes du manganèse sont essentielles pour l'obtention d'un taux d'efficacité significatif. Toutefois, plusieurs études prouvent que l'inoculation du milieu n'est pas nécessaire.

L'analyse des résultats des études sur site montre que les systèmes Pyrolusite® et les autres lits de calcaire rencontrent des problèmes provenant de colmatage par la vase, les feuilles, les hydroxydes de fer et d'aluminium et par d'autres matériaux. L'observation d'un site utilisant un bassin avec lit de calcaire indique que la précipitation du manganèse est plus rapide à la surface de l'eau, probablement à cause de la présence d'oxygène dissous. Plusieurs exemples de drains de calcaire ouverts présentent une élimination correcte du manganèse et de tels systèmes pourraient être une alternative satisfaisante aux bassins. Un taux d'élimination du manganèse de 2 à 10 g par jour et par mètre carré semble accessible, mais de nouvelles études sont nécessaires pour clarifier la cinétique des réactions [25].

4.6.1. Bassin de calcaire (Limestone bed)

L'eau contenant le manganèse dissous circule dans un bassin dont le fond est constitué d'un lit de calcaire. Il a été montré que ce type de lit est plus efficace qu'un lit de gravier et des cas sont rapportés où la concentration de manganèse a chuté de 8 à 20 $mg.L^{-1}$ à moins de 1 $mg.L^{-1}$ en moins de 10 mètres [25]. L'un des systèmes utilisant un lit de calcaire est connu sous le nom de "Procédé Pyrolusite®".

D'autres systèmes associant des bassins et des réacteurs de calcaire ainsi que des procédés de type SAPS (Successive Alkalinity Producing System) (voir la description de ces systèmes dans le rapport BRGM réalisé en 2000 [16] page 121) ont été testés avec un succès relatif.

4.6.2. Procédé Pyrolusite®

Ce procédé est dédié aux effluents contenant de fortes teneurs de manganèse. Développé à l'université d'Etat de Frostburg, Maryland (Etats-Unis), le procédé Pyrolusite® associe l'alcalinisation de l'effluent par le calcaire à un phénomène

biologique. Cette méthode brevetée consiste à la formation d'oxyde de manganèse également appelé pyrolusite [16].

Un lit de 2 à 8 cm de fragments calcaires disposés dans un canal est inoculé avec des bactéries oxydantes, provenant de sites miniers et précédemment cultivées en laboratoire dans l'eau à traiter. Les populations bactériennes enrichies en nombre d'individus sont introduites dans le canal dans les ports d'inoculation ouverts au travers du calcaire. Plusieurs espèces de bactéries oxydantes peuvent être inoculées à différents endroits du lit pour s'adapter aux différents conditions de concentrations de manganèse et d'oxygène dissous, etc. Un petit wetland précède généralement le lit de calcaire pour générer la matière organique dissoute nécessaire au métabolisme microbien. L'effluent à traiter circule dans le canal et recouvre le calcaire. Le lit doit être linéaire de façon à ne pas s'assécher aux faibles débits et de minimiser la compétition avec les bactéries du sol. Un temps de rétention de 1,25 à 3 jours est recommandé. Le lit doit être pourvu de chicanes pour forcer le transfert de l'eau entre le fond et la surface. Les micro-organismes se développent à la surface des blocs de calcaire et oxydent les métaux présents ce qui conduit à la formation de pyrolusite. La réaction dissous également le calcaire et induit une augmentation de pH. Le système doit être construit au dessus de la surface du sol ce qui limite l'accumulation de feuilles [25] [16].

En 2003, le design du procédé a été amélioré par Socotch et al (2004) [19] au cours d'une étude menée sur site dans l'Ohio (Etats-Unis). Le retour d'expérience a en effet montré que les sites employant le procédé Pyrolusite® rencontraient plusieurs problèmes :

- débits plus importants que prévus;
- concentrations élevées de fer qui conduisent à des précipités à la surface du lit de calcaire;
- accumulation de débris et d'autres matériaux dans le système;
- stagnation de l'eau en surface;
- difficultés de réglage des débits entrant et des trop-pleins.

L'analyse du système a montré que le choix du procédé Pyrolusite® était conforté par le monitoring physico-chimique de l'effluent à traiter :

- concentration en oxygène dissous comprise entre 2,8 et 7,8 $mg.L^{-1}$ pour une concentration recommandée supérieure à 2 $mg.L^{-1}$.
- Concentration en fer dissous inférieure à celle à laquelle se produit l'enrobage des blocs de calcaire.

Par ailleurs, les paramètres du site ont été étudiés pendant une année pour, par exemple, adapter le design du procédé à un débit maximum élevé, supérieur au débit

moyen enregistré de l'eau à traiter. Le système a été conçu pour qu'en cas de débit plus élevé l'excédent d'eau soit évacué vers des bassins de rétention.

Enfin la conception du système a été optimisée :

- Epaisseur du lit de calcaire;
- Epaisseur de la lame d'eau;
- Temps de rétention accrue par des chicanes;
- Installation d'un wetland aérobie à l'entrée du système, permettant d'élever le pH et le taux d'oxygène de l'eau et de retenir les débris solides (matière organique, feuilles).

4.6.3. Wetlands

Les wetlands sont des bassins accueillant une végétation et le siège de plusieurs combinaisons de réactions complexes liées à des paramètres qui ne peuvent y être étudiés séparément :

- Oxydation physico-chimique : absorption, adsorption, précipitation,
- Oxydation biologique : rôle des organismes macroscopiques et microscopiques (bactéries, des algues et des plantes)

Ils ont été décrits dans le rapport BRGM "Drainages Miniers Acides" en 2000 [16]. On y trouve notamment en annexe 8 une évaluation des formules de dimensionnement des procédés de traitement (pp 270-274). Ces formules ont été établies en fonction des teneurs en fer et manganèse.

La pente des bassins est un facteur important à considérer pour la création des wetlands. Brooks (1984) a déterminé qu'une pente de moins de 5% favorise le contact de l'eau avec la végétation et le substrat et influence donc la précipitation du fer et du manganèse. L'Agence de Protection de l'Environnement recommande une pente inférieure à 1% pour optimiser l'efficacité de la remédiation des eaux usées (EPA 1985) [17].

Typha et *Sphagnum* sont deux espèces de plantes, utilisées dans les wetlands, typiquement tolérantes à l'acide et robustes dans des conditions environnementales très variées (Brooks 1984). Ces caractéristiques et l'aptitude de l'espèce *Typha* à adsorber le fer et le manganèse, en font un végétal de choix pour la remédiation des eaux acides en wetland construit [17].

Par ailleurs, les études de l'espèce *Sphagnum* ont montré son influence significative sur la diminution des concentrations de sulfates, fer et manganèse [17].

Les traitements passifs mettent souvent en jeu des wetlands combinés à d'autres procédés et présentant diverses améliorations. Ainsi à l'exutoire d'un système de drain

anoxique et d'un bassin d'oxydation, un bassin de traitement associant algues vertes et biofilm microbien sur un substrat de calcaire a été testé pour éliminer le manganèse. Ce système s'est révélé plus efficace que les bassins comparatifs contenant uniquement le calcaire ou des graviers avec l'élimination de 2,59 g de manganèse par jour et par mètre carré contre respectivement 0,80 et 0,37 g [23].

Par ailleurs, l'étude de petits wetlands en République Tchèque a été réalisée :

- avec des eaux contenant 7 à 11 $mg.L^{-1}$ de fer et 3 à 6 $mg.L^{-1}$ de manganèse à un pH proche de 7;
- en utilisant les espèces *Carex* et *Juncus;*
- avec des surfaces couvrant moins de 2% des sols restaurés et une hauteur d'eau de 2 cm au minimum;

et a montré :

- la possibilité pour un wetland d'accumuler 1kg de fer et de manganèse par m^2 et par an ;
- la formation de précipités de fer et de manganèse et à pH 9,5 la précipitation d'hydrogéno-carbonate et la formation de calcite dolomitique.

[3]

Dans un wetland de 8x4 m et de 70 cm de profondeur, constitué d'une couche de terre enrichie en matière organique, une étude bulgare a mis en évidence la précipitation de manganèse par oxydation du Mn(II) en Mn(IV) puis précipitation sous forme d'oxyde. Toutefois une proportion des précipités était constituée de sulfure et d'hydroxyde de manganèse provenant de la présence de bactéries sulfato-réductrices. Une partie du manganèse a également été éliminée par sorption sur les plantes (essentiellement *Phtragmites australis* et *Juncus bulbosus*), la biomasse microbienne et sur l'argile présentes dans le wetland [13].

4.6.4. Atténuation naturelle

Les mécanismes de l'atténuation naturelle des concentrations en manganèse dans les eaux minières sont mieux compris grâce à l'observation de sites comme celui de Pinal Creek (Arizona, Etats-Unis) où 20 % du Mn(II) précipite sur un parcours de 4 kilomètres [21]. Ils sont l'expression combinée de phénomènes biogéochimiques, hydrologiques qui conduisent à la précipitation d'oxyhydroxydes de manganèse sur les sédiments de surface ou profonds, sous les biofilms d'algues formées à la surface des sédiments et sur les mousses et les plantes aquatiques émergentes.

Trois mécanismes sont particulièrement efficaces pour la précipitation des oxyhydroxydes de manganèse :

- Les bactéries neutrophiles du fer sont les principaux organismes microscopiques qui catalysent l'oxydation du Mn(II) avec ou non production d'énergie;

- Les cyanobactéries et les algues causent la précipitation du manganèse oxydé suite à l'élévation du pH (> 8) due à la photosynthèse;

- Les réactions enzymatiques mettant en œuvre les polysaccharides extracellulaires (EPS) pourraient aussi oxyder le manganèse.

Dans l'exemple cité, les auteurs ont découvert que l'ensemble des organismes présents étaient recouverts par des oxydes de manganèse : les bactéries épilithiques (bactéries vivant à la surface des sédiments), les champignons, les algues, les protozoaires. Les macrophytes (grandes plantes aquatiques) portaient également des précipités d'oxyde de manganèse. Les précipités ont été observés en plus grande quantité en été et dans les courants rapides de façon cohérente avec l'activité photosynthètique et la concentration en oxygène dissous.

4.6.5. The Selective Oxide System ™

Cette nouvelle approche du traitement des drainages miniers acides utilise un bioréacteurs pour oxyder le fer ferreux et un réacteur à lit fluidisé qui conduit à la précipitation du fer à la surface de particules. Un filtre à écoulement est ensuite utilisé pour oxyder et précipiter le manganèse à pH supérieur à 9. Le cuivre, le zinc, le nickel sont également éliminés, apparemment par sorption à la surface des oxydes. Cette technique évite la formation de boues et le recours à des bassins de décantation [22].

4.6.6. Sulfatoréduction

Trois types d'eaux contenant des métaux et des sulfates ont été traités à l'échelle pilote au moyen de bactéries sulfato-réductrices. La source d'énergie utilisée était l'éthanol et le débit de traitement variait entre 50 à 150 litres par jour. La neutralisation des eaux était uniquement assurée par la production alcaline bactérienne. L'optimisation du système a permis la précipitation de 96 % du manganèse et d'autres métaux [22].

4.6.7. Association bactéries/algues fixées sur un support dans une natte

Le taux d'oxydation due aux bactéries augmente quand on utilise une association bactérie/algue [2].

Un projet de recherche mené par Rio Tinto et Kelian Equatorial Mining (KEM) sur un site Indonésien en 1994 [1] a consisté à :

- Identifier les bactéries et les algues locales;
- déterminer les conditions optimales à l'échelle laboratoire : une natte flottante et un système de croissance sur support;
- déterminer le taux de retrait optimum.

Le Procédé BIOMAT ™ / MATS : Microbial and Aquatic Treatment Systems (commercialisé aux Etats-Unis) utilise des nattes flottantes associant des algues et des bactéries spécialement pour le retrait du fer et du manganèse. Le procédé est décrit

dans le rapport BRGM "Drainages Miniers Acides" (Brunet, 2000 [16] - Annexe 4 - Fiche n° P9).

La biomasse utilisée est constituée de communautés hétérotrophes et autotrophes de cyanobactéries (algue bleue-verte) qui s'organisent en structures lamellaires liées par des sécrétions. Elles sont générées rapidement en enrichissant l'eau de surface avec de l'herbe ensilée ou d'autres sources de nutriments. Ces systèmes peuvent être réducteurs ou oxydants et contribuer à traiter les eaux contenant : Pb, Cd, Cu, Zn, Co, Cr, Fe, U et Mn.

Le système aérobie a été testé à l'échelle pilote et sur site pour des pH modérés et des effluents dilués.

L'étude menée par Rio Tinto a montré que :

- une température de 20-35 °C n'a pas d'influence significative sur la biosorption;
- le pH affecte la chimie des métaux et aussi l'activité bactérienne;
- la concentration en biomasse est limitée par la profondeur (pénétration de la lumière, et les pertes dues à sa consommation par le zooplancton, les insectes et les poissons);
- les interactions métalliques avec Cu, Zn, Co et Ni diminuent la précipitation du Mn;
- Les paramètres oxygène dissous et potentiel redox augmentent dans la journée (photosynthèse) mais restent variables;
- Il existe un gradient de concentration des métaux en fonction de la profondeur.

L'étude a toutefois aboutit à :

- Un retrait significatif du manganèse ;
    - <u>A l'échelle laboratoire</u> :

      En tube de 500 mL au cours du test utilisant des cyanobactéries, 280 mg par litre et par semaine de manganèse a été précipité.

      Avec des nattes construites l'élimination de 95 % du Mn est atteinte en partant d'une concentration initiale de 38 $mg.L^{-1}$, et de 73 à 76 % en partant de 20 $mg.L^{-1}$.

    - <u>A l'échelle pilote :</u>

      Avec un procédé amont constitué de trois bassins de décantation et un wetland, on obtient une réduction de 20 % du manganèse pour une concentration initiale de 1,2 $mg.L^{-1}$ à pH 7. L'ajout de foin et de fumier dans le wetland a permis une réduction de la concentration à 0,01-0,02 $mg.L^{-1}$ après 6 semaines. Le système est stable pendant 18 mois sans ajout complémentaire de nutriment.

- L'élimination d'une large part du manganèse sous forme colloïdale ;
- La démonstration d'un effet bénéfique de l'apport d'une concentration de phosphore de 0,5 $mg.L^{-1}$ et d'un temps de séjour long ;
- L'absence d'effet de l'augmentation de la concentration du nutriment carboné ;
- L'observation d'un écosystème de bactéries et d'algues autosuffisant en nutriment.

4.6.8. Lit fixe de nodules de ferromanganèse et bactéries oxydantes

Un lit fixe de verre recyclé de porosité équivalente à de la pierre ponce a été utilisé comme support des biofilms bactériens [12]. Le lit aéré a été ensemencé au moyen de nodules de ferromanganèse (diamètre 2 cm) en provenance d'une mine désaffectée. Ils se trouvaient dans un bassin d'eau à pH 6,9 et contenant 30 $mg.L^{-1}$ de manganèse pour 149 $\mu S.cm^{-1}$. Les nodules mélangés au verre ont été déposés dans une colonne sur une épaisseur d'environ 15 cm. Ce support se trouvait entre deux couches de gravier de 3,5 cm d'épaisseur lavé à l'acide. La colonne était équipée pour l'alimentation en air (2 $L.min^{-1}$) et en éléments nutritifs. L'eau utilisée pour les tests en laboratoire était synthétique.

Plus de 90 % du manganèse soluble a été éliminé en 4 heures par recirculation de l'eau. Alimenté en continu, le système a permis l'élimination de 50 à 68 % du manganèse soluble avec respectivement des débits de 400 et 195 $ml.L^{-1}$.

L'avantage d'un tel système tient au peu de place nécessaire comparativement au wetlands.

4.6.9. Bioréacteur à lit empacté

Les traitements passifs communément employés pour éliminer le manganèse dans l'eau au Royaume-Uni opèrent comme des filtres à lit de gravier à ciel ouvert. Ils sont conçus pour augmenter à la fois l'effet de la lumière et de l'oxygène dissous. Ces systèmes requièrent des surfaces de terrain importantes. Afin d'améliorer ce type de traitement, un lit de gravier passivement aéré sous sa surface a été développé. Il permet d'éliminer le manganèse par voie biologique stimulée par la quantité d'air disponible en profondeur et la présence d'un substrat catalytique. Ces aménagements permettent d'outre passer les problèmes habituellement rencontrés du fait de la cinétique lente de l'oxydation du manganèse. A partir d'une eau initialement chargée d'environ 20 $mg.L^{-1}$ de manganèse, un taux d'élimination de 95 % a été obtenu avec un temps de rétention de 8 heures. Le système fonctionne également efficacement jusqu'à 4°C et dans l'obscurité totale. Les auteurs ont également remarqué que le système produit en continu des oxyhydroxydes de manganèse qui sont connus comme des adsorbeurs puissants de nombreux métaux, comme le zinc [42] [53].

4.7. PROCEDES EXISTANTS POUR LES EAUX SOUTERRAINES

4.7.1. Barrières réactives perméables

Le procédé est décrit dans le rapport BRGM "Drainages Miniers Acides" (Brunet, 2000 [16] - Annexe 4 - Fiche n° P14)

Cette technique peut mettre en œuvre différents matériaux seuls ou de façon combinée. Ainsi l'Agence de Protection de l'Environnement aux Etats-Unis prévoit dans ses programmes de recherche l'évaluation de l'utilisation du fer à valence-zéro, de compost, de zéolites, de slag ou de sulfure de calcium pour le traitement des eaux minières acides riches en métaux. On peut noter que l'oxyde de manganèse pourrait aussi devenir lui-même l'un des matériaux réactifs susceptible d'être employé dans une barrière réactive perméable [45].

L'aquifère de Nickel Rim (Sudbury, Ontario, Etats-Unis) est impacté depuis 50 ans par un panache riche en métaux provenant des tailings de la mine Nickel Rim [26]. Les métaux (dont le manganèse), libérés par l'oxydation de la pyrrhotite dans la zone insaturée des tailings, migrent vers l'aquifère et y affectent l'eau et les sols.

Une barrière réactive a été installée dans l'aquifère à 70 mètres en aval des tailings pour éliminer les sulfates et les métaux dans l'eau souterraine. Elle se compose de graviers, de matière organique et de calcaire. Elle a été conçue pour favoriser la sulfatoréduction bactérienne et la précipitation des métaux sous forme de sulfures.

Les réactions à l'intérieur de la barrière réactive on conduit à une augmentation de la teneur en carbonate de la phase solide. Les concentrations des phases oxydées faiblement cristallines de manganèse, de fer ainsi que d'autres métaux associés au fer sont plus faibles en aval de la barrière. Le fer et le manganèse s'accumulent sous des formes oxydées facilement extractibles dans une couche de tourbe au dessus de l'aquifère. Les conditions redox dans la barrière favorisent la réduction du Mn(IV) en Mn(II) et la barrière génère également de l'alcalinité favorable à la précipitation de rhodocrosite.

Les barrières réactives peuvent donc jouer un rôle important et double dans le traitement des eaux acides et chargées en métaux :

- En permettant le traitement des eaux contaminées,
- En tamponant les panaches acides et en prévenant la libération de métaux dans le futur.

Il convient toutefois de rester vigilant et de ne pas modifier les conditions redox afin de ne pas libérer les métaux oxydés par la barrière [26].

5. Conclusion

Le manganèse est un élément très répandu dans le sols et souvent présent dans les eaux. C'est un micronutriment indispensable à la vie. Toutefois, bien que mal comprise, sa toxicité et celle de ses composés à forte dose ainsi que ces effets sur les organismes vivants sont reconnus. Les nuisances qui découlent de la présence de manganèse dans l'eau de ville et l'eau potable sont rencontrées par les consommateurs du monde entier. Le manganèse fait donc partie des éléments indésirables dans l'eau.

Le fer, autre métal dont les fortes concentrations sont inacceptables dans l'eau potable, est couramment associé au manganèse dans les eaux superficielles et souterraines. Son élimination est souvent réalisée simultanément ou préalablement à celle du manganèse. Toutefois, les propriétés chimiques du manganèse le différencient du fer et de la plupart des autres métaux rencontrés classiquement dans les eaux minières : cuivre, cobalt, nickel. Elles obligent les opérateurs miniers, comme les producteurs d'eau potable, à mettre en œuvre des moyens spécifiques de traitement : pH élevés, oxydation puissante.

Les procédés de traitement pour la production d'eau potable sont efficaces et reposent essentiellement sur trois étapes : oxydation, séparation et filtration. Ils font encore l'objet de recherches en vue d'amélioration, notamment pour atteindre les concentrations réglementaires de plus en plus basses. Leur coût relativement élevé est justifié par les aspects sanitaires et économiques de la production d'eau destinée à l'alimentation humaine.

Pour le manganèse, les eaux rejetées par les mines doivent répondre à des valeurs réglementaires 20 à 80 fois plus élevées, selon les pays, que celles en vigueur pour l'eau potable. Le principe du traitement actif classiquement mis en œuvre pour ces eaux repose sur l'utilisation d'un excès de réactif alcalin et d'oxydants puissants. Cependant, cette méthode présente des inconvénients (coût, pH incompatibles avec les normes de rejet, réactifs polluants) et de nombreuses techniques passives sont testées ou améliorées dans la plupart des pays où se trouvent des sites de mines métalliques ou de charbon.

Pour la plupart, ces procédés passifs sont basés sur la circulation de l'eau à traiter dans un drain ou un bassin contenant un support réactif. Celui-ci est souvent composé de calcaire qui permet l'élévation du pH. Les systèmes font également appel à l'aspect autocatalytique de la réaction de précipitation du manganèse (réaction induite par le manganèse fraîchement précipité ou l'apport de nodules de manganèse par exemple). Les procédés passifs exploitent le large spectre de mécanismes susceptibles de diminuer la concentration en manganèse dans les eaux : précipitation, oxydation, coprécipitation, adsorption par voie physique, chimique et biologique.

La combinaison pertinente de ces mécanismes donne lieu à des procédés innovants et prometteurs qui permettent d'éliminer plus de 95 % du manganèse présent initialement dans des conditions optimisées d'espace utile et de maintenance.

Bibliographie

[1]. Firh I., McAllister P., Eaglen P., McGuire G.
Optimisation of the kinetics of biological manganese removal from mine site water as a post closure strategy.
1994. Document INAP

[2]. Clayton L.D., Wildeman T.R.
Processes contributing to the removal of Mn from mine drainage by an algal mixture
National meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation
Proceedings of 15th Annual Meeting of American Society for Surface Mining and Reclamation, 17-22 May1998, St. Louis, MO. American Society for Surface Mining and Reclamation, Princeton, WV. p 192-201, 1998.

[3] Hezina, T.1, Pokorny, J.2, Kallistova, I.3
The retention of Fe and Mn in wetlands in post brown-coal mining area
Proceedings of Inteernational Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition 2001
http://www.containment.fsu.edu/cd/content/

[4] C. Acharya *, R.N. Kar, L.B. Sukla
Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore
Regional Research Laboratory, Council of Scienti.c and Industrial Research, Bhubaneswar 751 013, India
Minerals Engineering 16 (2003) 1027-1030

[5] Giehyeon Leea,*, Jerry M. Bighamb, Gunter Faurea
Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee
a Department of Geological Sciences, Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA b School of Natural Resources, Ohio State University, Columbus, OH 43210, USA
Applied Geochemistry, Volume 17 Number 5, May 2002, pp 569-581(13)

[6] **USGS - Statistiques et informations sur le manganèse**
http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/manganese/
Manganese by Thomas S. Jones
http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/manganese/420798.pdf

[7] **Table périodique des éléments**
http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Mn/biol.html

[8] **MERCK .com**
http://www.merck.com/mrkshared/mmanual/section1/chapter4/4h.jsp

[9] **ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry**
http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts151.html

[10] **EUROMINES (European association of Mining Industries)**
http://www.euromines.org/metal%20mining/manganese/manganese.php

[11] **Le traitement du fer et du manganèse dans les eaux minérales**
Note technique n°14 - Mars 1999 - Division Nationale des Eaux Minérales et Thermales et BRGM.
Rapport BRGM/RR-40566-FR - 1999.

[12] D. Barrie Johnson, Helen Miller, Sandra Ukermann and Kevin B. Hallberg
Removal of soluble manganese from mine waters using a fixed bed column bioreactor
Proceedings of the 15th International Biohydrometallurgy Symposium IBS 2003

Voir aussi **Biological manganese removal from acid mine drainage in constructed wetlands and prototype bioreactors**
K.B. Hallberg, D.B. Johnson
Science of the Total Environment 338 (2005) 115-124

[13] S.N. Groudev, K, Komnitsas, II. Spasova and I. Paspaliaris
Clean-up of mine waters from a uranium deposit by means of a constructed wetland
Proceedings of the 15th International Biohydrometallurgy Symposium IBS 2003

[14] K. Sasaki, M. Endo, K. Takano and H. Konno
Removal of Mn(II) ions by manganese oxidizing fungus as neutral pHs in the presence of carbon fiber
Proceedings of the 15th International Biohydrometallurgy Symposium IBS 2003

[15] Brunet J.F.
Drainages Miniers Acides - Contraintes et Remèdes - Etat des connaissances
Document du BRGM 303 - Éditions du BRGM 2002. ISBN : 2-7159-0926-8

[16] Brunet J.F.
Drainages Miniers Acides - Contraintes et Remèdes - Etat des connaissances
Rapport BRGM/RP-50504-FR - Novembre 2000 - Confidentiel.

[17] K. Smith
Constructed wetlands for treating acid mine drainage
Université du Minesota - Etats-Unis
Departement d'Horticulture
http://horticulture.coafes.umn.edu/vd/h5015/97papers/smith.html

[18] K. Komnitsas, D. Kolitsa and I. Paspaliaris.
Efficiency of reactive materials for the decontamination of acidic leachates.
Processing & Disposal of Mineral industry Wastes '03, Falmouth, UK, June 18-20,2003.

[19] Socotch C., Gue J, Seger N.A., Uranowski L.
"Development of the Linden AMD Bioremediation System" Huff Run Watershed, Tuscarawas and Caroll County, Ohio
http://www.huffrun.org/LindenAMDBioremediationpaper.pdf

[20] Xue S.G., Chen Y.X., Reeves R.D., Baker A.J.M., Lin Q., Fernando D.
Manganèse uptake and accumulation by the hyperaccumulator plant Phytolacca acinosa Roxb. (Phytolaccaceae)
Environmental Pollution 131 (2004) 393-399

[21] Robbins E.I., Corley T.I., Conklin M.H.
Manganese Removal by the Epilithic Microbial Consortium at Pinal Crrek near Globe, Arizona
U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program--Proceedings of the Technical Meeting Charleston South Carolina March 8-12,1999--Volume 1 of 3--Contamination From Hard-Rock Mining, Water-Resources Investigation Report 99-4018A

[22] **Mining Waste Research: Additional Bibliographic information related to Source Control or Remediation of Mine Wastes: Low Cost/Low Maintenance Methods**
Site de US-EPA - Mining Waste Technologies -
http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/std/mtb/mwt/

Source Control or Remediation of Mine Wastes: Low Cost/Low Maintenance Methods
http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/std/mtb/mwt/scitosci/scifiles/621-bib-trtmt.PDF

- **The selective oxide system™: acid drainage treatment that avoids the formation of sludge**
  Diz, Harry R.; Charles E. ViaDept. Of Civil Engineering, Virginia Polytechnic Inst. and State Univ., Blacksburg, VAMine Water and the Environment, Vol 17 No 1, p 1-6, Aug 1998

- **The removal of sulphate and metals from mine waters using bacterial sulphate reduction: pilot plant results**
  Hammack, R.W. (U.S. DOE, Pittsburgh, PA); A.L. de Vegt (Paques, Inc., Exton, PA); A.L. Schoeneman(National Inst. for Occupational Safety and Health, Pittsburgh, PA)Mine Water and the Environment, Vol 17 No 1, p 8-26, Aug 1998

[23] P. Phillips*, J. Bender*, R. Simms*, S. Rodriguez-Eaton* and C. Britt**
Manganese removal from acid coal-mine drainage by a pond containing green algae and microbial mat
Water Science and Technology Vol 31 No 12 pp 161–170 © IWA Publishing 1995

[24] D. Larsen, R. Mann
Origin of high manganese concentrations in coal mine drainage, eastern Tennessee.
Journal of Geochemical Exploration 86 (2005) 143-163

[25] A. W. Rose, B Means, P.J. Shah
Method for passive removal for manganese from acid mine drainage
2003 West Virginia Surface Mine Drainage task Force Symposium Papers
West Virginia University www.wvu.edu
http://www.wvu.edu/~agexten/landrec/2003TFS/Rose03.pdf

[26] N. A. Doerr, C. J. Ptacek, D.W. Blowes
Effects of a reactive barrier and aquifer geology on metal distribution on mobility in a mine drainage impacted aquifer
Journal of Contaminant Hydrology 78 (2005) 1-25

[27] O. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. Güzel
Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite
Water research 37 (2003) 948-952

[28] A. Navarre, D. Hrncir, E. Adams, K. Garhart, D. Mcknight
Process controlling manganese removal by clay minerals in streams impacted by acid mine drainage
Rocky Mountain (53 rd) and South-Central (35th) Sections, GSA, Joint Annual Meeting (April 29- May 2, 2001)

[29] **The role of bacteria in bioremediation of metals**
NIEHS/EPA Superfund Basic Research Program (SBRP), Research Brief 91, Jul 2002

[30] E.I. Robbins, R.R. Maggard, E.J. Kirk, H.E. Belkin and H.T. Evans, Jr
Manganese removal by chemical and microbial oxidation and the effect on benthic macroinvertebrates at a coal mine in Wayne County, western West Virginia
Proceedings, 18th Annual West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium, 15-16 April 1997, Morgantown, WV
The Eastern Energy Resources Team
http://energy.er.usgs.gov

http://energy.er.usgs.gov/products/papers/wvsmdtf/

[31] R.A. Geisler
Lead, zinc and manganese recovery from aqueous solutions
Patent Number 6517701 assigned to Centaur Mining Exploration

[32] I.A. Katsoyainnnis, A. I. Zouboulis
Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterisations.
Water Research 38 (2004) 1922-1932

[33] Sesketchewen Environment - Environment Protection Branch
Introduction to iron and manganese removal
EPB 23 - 03/2003

[34] **Iron and manganese removal**
Loughborough University, Leicestershire, UK
http://info.lboro.ac.uk/garnet/tncironm.html

[35] H. Andersson, J. Johansson
Iron removal from groundwater in Rakai District, Uganda. A minor field study.
Master's Thesis - Lulea University of Technology (Sweden) - 2002:292 CIV. ISSB: 1402-1617.IRSN:LTU - EX -- 02/292 -- SE

[36] **Iron and Manganese Removal**
Tech Brief 9 - September 1998
A National Drinking Water Clearinghouse Fact Sheet

[37] E. O. Sommerfeld
Iron bacteria and organic carbons: what they mean to iron and manganese removal
1999 AWWOA Operator's Seminar, Banff Park Lodge, Thursday, March 11, 1999, Anthratech Western Inc. - Calgary Alberta

[38] M.A. Kassim
Biological iron and manganese removal
20th WEDC Conference - Affordable Water supply and sanitation - Colombo, Sri Lanka 1994

[39] Rapport Water Service Association of Australia 124 - Juillet 1997
The microbiological oxidation and removal of manganese from drinking water by a continuous recycle fluidized bedreactor
www.wsaa.asn.au

[40] S.C. Han, K.H. Choo, M.M. Benjamin
Removal of manganese from water using combined chelation/membrane separation systems
Water Science & Technology Vol 51 No 6-7 pp 349-355. IWA Publishing 2005

[41] R. Raveendran, B. Ashworth, B. Chatelier
Manganese removal in drinking water systems
64th annual Water Industry Engineers and Operators' Conference - Bendigo - 5-6 Septembre 2001

[42] K.L. Johnson, P.L. Younger
Rapid manganese removal from mine waters using an aerated packed-bed bioreactor
Journal of Environmental Quality, Vol 34 No 3, p 987-993, May/June 2005

[43] A. Hanson, J. Bates, D. Heil, A. Bristol
Arsenic removal from water using manganese greensand: laboratory scale Batch and column studies
New Mexico State University - Contract No 142596-FC-81-05016
Water treatment Technology Program Report No 41 - June 1999
US Department of the Interior - Bureau of Reclamation - Technical Service Center Water Treatment Engineering and Research Group

[44] D. Dong, L. A. Derry, L. W. Lion
Pb Scavenging from a freshwater lake by Mn oxides in heterogeneous surface coating materials
Water research 37 (2003) 1662-1666

[45] United States - Environment Protection Agency
Research on Permeable Reactive Barriers (PRB)
http://www.epa.gov/ada/topics/prb.html

[46] KD. Mehta, B.D. Pandey, T.R. Mankhand
Studies on kinetics of biodissolution of metals from Indian Ocean nodules
Minerals Engineering 16 (2003) 523-527

[47] J.G. Zafiratos, S. Agatzini-Leonardou
Aerobic and anaerobic bacterial leaching of manganese
Laboratory of Metallurgy, National Technical University of Athens
15780 Zografos Athens Greece

[48] M. W. Pashke, A. Valdcantos, E. F. Redente
Manganese toxicity thresholds for restoration grass species
Environmental Pollution 135 (2005) 313-322

[49] K. Kongolo, D. M. Mwema, P.M. Kyony, K. Mfumu
Enlèvement du manganèse et du zinc de solutions de sulfate de cobalt par extraction par solvant
Techniques de l'Industrie Minérale - n°9 Mars 2001

[50] G.R. Watzlaf
Comparative tests to remove managnese from acid mine drainage
Control of Acid Mine Drainage
Proceedings of a Technology Transfer Seminar
By Staff, Bureau of Mines
United States Department of the Interior
Information Circular 9027

[51] François Ramade
Dictionnaire Encyclopédique des Sciences de l'Eau
Ediscience international - 1998

[52] E. O. Sommerfeld
Iron and manganese removal handbook
American Water Works Association
1999 - ISBN 1-58321-012-1

[53] K. Johnson
Enhanced in situ bioremediation technique for manganese removal from mine waters
CL:AIRE (Contaminated land: Application in Real Environments) - Research Bulletin - RB1 (May 2003) - www.claire.co.uk

[54] N. Stolojan, R. Pelon, P. Gentilomme
Le marché du manganèse : organisation et perspectives
Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie
Extrait de la revue Ecomine, par, et P. Gentilhomme. BRGM, Septembre 2003
http://www.industrie.gouv.fr/energie/matieres/textes/ecomine_note_sept03.htm

[55] D. Artignan
Le manganèse : note d'introduction sur sa géochimie, la typologie de ses gisements, données d'écotoxicologie
Note interne de travail BRGM REM/RESE - 17/03/2003

[56] **Système d'évaluation de la qualité des eaux souterraines - SEQ-Eaux souterraines**.
Rapport de présentation. Versino 0.1 - Août 2003. Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable - Agences de l'Eau - BRGM

[57] Darmendrail D., Baize D., Barbier J., Freyssinet P., Mouvet C., Salpéteur I. Wavrer P.
Fonds géochimique naturel - Etat des connaissances à l'échelle nationale.
Rapport BRGM/RP-50158-FR. 93 p., 24 fig., 14 tabl.

Annexe 1

Introduction to iron and manganese removal

Saskatchewan Environment EPB 223 03/2003

Introduction to Iron and Manganese Removal

In order to produce good drinking water, many impurities should be removed during a treatment process. Two of these impurities which can cause problems to consumers are the metals – iron and manganese. They are found naturally in the soils and rocks that make up the earth. Iron is probably a little more common than manganese.

Groundwater often contains a number of substances that are dissolved in the water as it passes through soils, sands, gravels and rocks. Iron and manganese can also be dissolved and go into solution in groundwater. Saskatchewan has a lot of groundwater and much of the groundwater used for municipal supplies contains iron and manganese. In fact, there are over 200 municipal water systems that remove iron and/or manganese.

The iron and manganese that are dissolved in the water are said to be in solution or in a reduced form. In this form, they are often tied up with other dissolved salts such as bicarbonates, sulphates or hydroxides; or they may be linked to certain organic materials. In their soluble, or reduced state, iron and manganese are normally colourless and you cannot tell by the appearance of the water if they are present. However, once they become exposed to air or certain other chemicals, they change from a soluble to an insoluble form and yield the rusty colour or sediment which most people are familiar with.

Iron and manganese in drinking water are normally not considered to be a health concern. However, there are a number of problems which can occur if too much iron and manganese are present in the water. These include:

- staining of laundry and plumbing fixtures;
- discolouration of the water;
- taste to the water;
- growth of iron bacteria is encouraged;
- formation of deposits in distribution systems and plumbing;
- interference with treatment processes such as disinfection; and
- fouling of water softeners.

In order to avoid the above problems, objectives for the concentration of iron and manganese in water for human consumptive or hygienic use have been established. They are outlined in the *Saskatchewan Drinking Water Quality Standards and Objectives 2002* published by Saskatchewan Environment. These objectives are as follows:

- iron – 0.3 mg/L maximum; and
- manganese – 0.05 mg/L maximum.

The concentration is measured in units of milligrams per litre (mg/L) which is the same as the parts per million many people used to use. *Note*: The recommended maximum amount of manganese to avoid problems is very small.

EPB 223 03/2003

Saskatchewan Environment
Environmental Protection Branch

Remember:
Treated water should have less than 0.3 mg/L iron and less than 0.05 mg/L manganese.

One of the problems associated with excessive levels of iron and manganese is the discolouration and staining of laundry and plumbing. This happens when the dissolved iron and manganese become exposed to air or chemicals such as household bleach that converts the dissolved forms into precipitate or insoluble forms of iron and manganese. These soluble forms for iron are called ferrous iron and for manganese are called manganous manganese. When they change in form, they become ferric iron and manganic manganese, which can be filtered out. The procedure that often causes problems with these two metals is also one that is suitable for their removal.

The basic treatment approach to remove iron and manganese is to convert the soluble or dissolved forms of iron and manganese into insoluble or precipitate forms so that they can be filtered out.

The change of reduced soluble forms by the addition of air (oxygen) or certain chemicals to an insoluble form is called oxidation. For iron, ferrous iron is oxidized to ferric iron or a form that can be readily filtered. As well, manganous manganese is oxidized to the insoluble manganic manganese that can be filtered. The oxidation of iron and manganese is accomplished by adding air (oxygen) or certain oxidizing chemicals, such as chlorine in its various forms and potassium permanganate.

Water Treatment Processes

The general treatment process for iron and manganese removal is basically accomplished by the addition of air or an oxidizing chemical to convert the dissolved ferrous iron and manganous manganese to an insoluble form of ferric iron and manganic manganese and then filtering. The specific treatment that is required for iron and manganese removal depends on what the iron and manganese may be associated with in the raw water and also on the levels that are present. As well, the ease of oxidizing iron and manganese is different. Manganese is much more difficult to change than iron. It is more slowly oxidized and often requires high pH (measure of acid or base) levels. For manganese removal, special treatment processes are employed. Exact treatment can only be determined experimentally.

Consider two example processes for iron and manganese removal. One involves high iron above 5-7 mg/L and no manganese in the raw water and the other involves an iron concentration of less than 5-7 mg/L and 0.15 mg/L manganese in the raw water.

Iron = 5 – 7mg/L Manganese = 0	So: always oxidize with the cheapest method first—aeration to provide oxygen, next use chlorine
High iron can generally be removed by oxidation to form an insoluble heavy substance that can be settled out and filtered. Pilot testing is the best way to determine treatment methods.	Then: allow insoluble form of iron to settle out; Then: filter either in a single media pressure or gravity filter; and Then: disinfect the filtrate before storage.

Iron = less than 5 – 7 mg/L Manganese = 0.15 mg/L	So: oxidize the iron first, again using the cheapest method first—aeration and chlorine:
Relatively high iron can be removed by oxidation as in Case #1, but manganese requires the use of potassium permanganate and manganese greensand for removal.	Then: allow insoluble form of iron to settle out; Then: add potassium permanganate ahead of the filter; Then: filter in a manganese greensand pressure or gravity filter with an anthracite cap, which filters out any insoluble iron to avoid fouling the rather expensive greensand; and Then: disinfect the filtrate before storage.

As noted in the second example, for the removal of manganese, potassium permanganate is used as the oxidizing agent and further that the water is then filtered through a manganese greensand filter. The potassium permanganate is particularly useful for manganese removal because it not only assists the oxidation of manganese but also regenerates the manganese greensand. Manganese greensand is a specially treated mineral (zeolite) that is mined in the eastern United States. It is treated so that it has particular capabilities for oxidation. With these capabilities, it acts not only as a filter but as a further oxidation agent for the manganese. It also assists to oxidize and filter iron. In order to maintain this oxidation property, manganese greensand has to be regenerated through the application of potassium permanganate.

One of the major differences with processes relates to the iron and concentration. It is desirable to avoid overloading the filter with high amounts of iron sediment. Where the raw water iron levels are high, it is normally useful to have a sedimentation basin ahead of the filters, such as in the first two examples.

Two other examples:

Iron = 1.2mg/L Manganese = 0	So: always oxidize with the cheapest method first—aeration to provide oxygen, next use enough chlorine to oxidize the iron and to carry a chlorine residual into the distribution system;
Low levels of iron can generally be removed by oxidation to form an insoluble heavy substance that can be filtered. Pilot testing is the best way to determine treatment methods.	Then: filter either in a single media pressure or gravity filter; and Then: the filtrate goes to storage.

Iron = 1.2 mg/L Manganese = 0.8 mg/L	So: always oxidize with the cheapest method first—possibly aeration and if not, use enough chlorine to carry a chlorine residual into the distribution system;
Low levels of iron can generally be removed by oxidation to form an insoluble heavy substance that can be filtered. Low levels of manganese can be removed with a manganese greensand filter. Pilot testing is the best way to determine treatment methods.	Then: filter either in a pressure or gravity filter with manganese greensand and an anthracite cap; and Then: the filtrate goes to storage.

Pretreatment Processes

To assist in iron and manganese removal, there are a number of oxidation or other approaches that can be used. These include the following:

Aeration: This is frequently useful for the conversion or oxidation of iron. Aeration is normally too slow to be used with successful manganese oxidation unless the water's pH is very high. Aeration is generally used before other chemical treatment, since it is relatively inexpensive to operate and it can reduce the amount of chemicals that might subsequently be used.

The common types of aeration equipment are either pressure aerators or forced draft aerators:

- in the pressure type, compressed air is diffused into the water in very fine bubbles and the oxygen from the air converts the ferrous iron to ferric iron. This type of aeration treatment is used to avoid double pumping; and
- in the forced draft aerator, the raw water is introduced into the top of a rectangular or circular tank and the water falls over trays breaking up into droplets as it goes to the bottom. Air is added from the bottom by a blower and is blown out through the top. This way there is a good mixing effect between the water droplets and the air so that the iron is easily converted to the ferric type.

Chlorination: Chlorine is a good oxidizing agent particularly for a lot of the ferrous ions. Chlorine is normally not that effective for manganese removal or conversion. Chlorine can be applied as a hypochlorite solution – either calcium hypochlorite (65% available chlorine) or sodium hypochlorite (12% available chlorine) – or as chlorine gas. The use of chlorine also provides disinfection of the water. If chlorine or chlorine solution is used for the pretreatment, it is important that it be used in the right dosages and constantly to avoid problems with the filter. Obviously, if the right amount of chlorine is not added, the iron will not be converted and it will pass right through the sand filters.

Remember:
Keep Chemical Feeders Working Have Backup Equipment or Parts on Hand

Potassium Permanganate: This purple chemical has to be used when manganese greensand filters are used. Potassium permanganate in dilute solution is a pink colour. When it reacts with iron or manganese, the colour is yellow to orange unless extra permanganate is available. The normal operation is to feed potassium permanganate in solution form ahead of a manganese greensand filter in such dosages that the water is slightly pink as it goes onto the filter. The presence of the pink colour tells you there is enough of the chemical being added. Potassium permanganate is normally fed in a pretreatment process following the application of other oxidizing agents such as air or chlorine. It is important that enough mixing time or reaction time be provided to oxidize as much as possible the manganese in solution. The time required depends on the pH – the higher the pH, the shorter the time that is necessary.

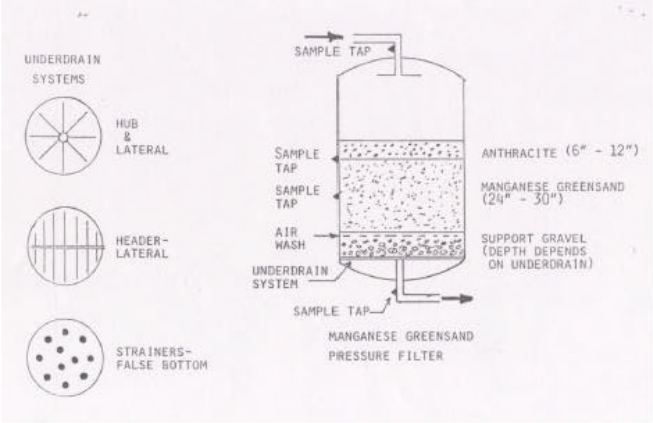
Miscellaneous Processes: One way which can assist in the conversion of iron and manganese is the control of the water's pH (measure of acidic or basic properties). Iron and manganese (particularly manganese) are more readily converted to the sediment forms at a high pH (basis). Chemicals often used for raising the pH in the water include soda ash, lime and caustic soda. Polyelectrolytes also have been used to assist in iron and manganese removal. Their main function is to assist making larger particles that are more readily removed during a filtration step.

Filtration

The filtration step involves the final removal of iron and manganese from the water. It therefore is a critical link in the process. There are two basic types of filters that are used; gravity high rate filters and pressure filters. Basically, they include a means of introducing the water, the filter media and a collection system for the filtered water. The collection system also serves as a distribution system for the backwash water used to clean the filters. Since pressure filters are used in the vast majority of iron and manganese removal plants in Saskatchewan, the operation of pressure filters will be stressed. *Note* that the selection of filtration media and operational cycle of a gravity filter is somewhat similar to that of a pressure filter.

The media for the filters can include anthracite filter material, sands and manganese greensand together with the support sands and gravels. If manganese removal is not required, then the filter can be anthracite and sand, sand only or anthracite only. On the other hand, if manganese removal is required, then normally manganese greensand is used. If there are any significant iron levels present, it is beneficial to have an anthracite cap on top of the manganese greensand to protect it from a lot of iron sediment.

Filter Option: A diagram of a typical pressure filter and underdrains is shown below.



There are two basic operations associated with filtration. They are:

1. The **filtration** step includes application of water uniformly to the top of the filter. Often the rate of water application is described in relation to the area of the filter surface. The application rate can be expressed in cubic metres per hour of water per square meter of area (metres per hour) or gallons per minute per square foot. The rates that can be appropriately used will depend on the raw water quality, the pretreatment provided and the media used in the filter. A typical rate for filtration would be 6 metres per hour (m/hr) or 2 gallons per minute per square foot (2 gpm/ft^2) although some filters have been designed for higher rates. Normally, the lower rate will permit a better operation and subsequently less treatment and filter problems. The underdrain system is designed so that the water is collected evenly from the filter. This type of system can be either a hub and lateral system which has a spoke type configuration or it could be a system of evenly spaced nozzles or collectors on a false bottom. The use of fine porous plates is normally not recommended for iron and manganese removal since the small pore size is susceptible to clogging.

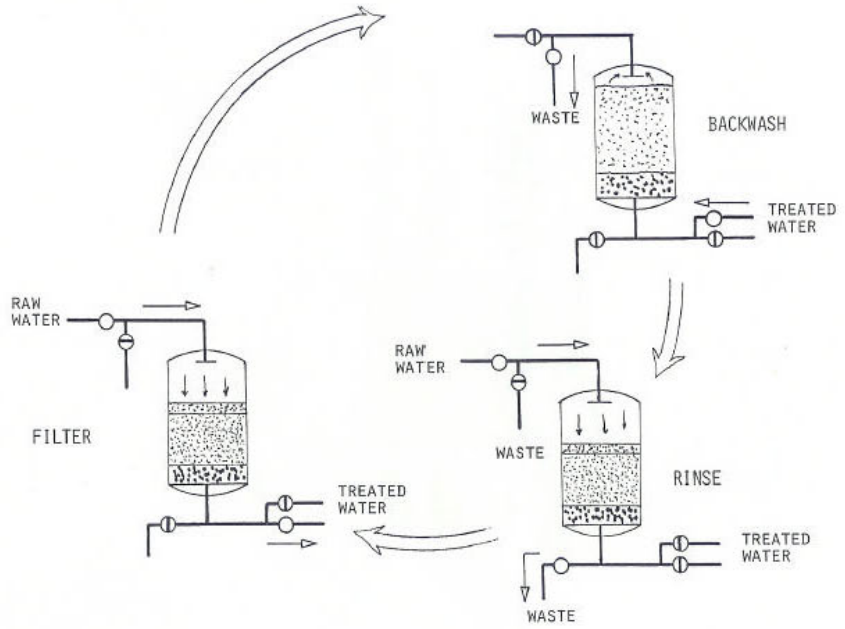
2. The **cleaning or backwashing** of a filter is one of the most important aspects of filter operation. The process is to reverse the flow upwards from the underdrain or distribution system up through the filter and waste that water. The cleaning action arises from the expansion of the bed and the rubbing of the filter particles so that all of the deposits become free and pass out in the wastewater. For effective backwashing, it is important that the rate of water applied be sufficiently large to permit a good expansion of the bed. This rate is also expressed as a water flow per unit area of filter. Typical backwash rates would be in the order of 60 to 70 metres per hour or 10 to 12 gallons per minute per square foot. It is important the distribution water be uniformly applied so that the entire filter bed is expanded evenly. Backwashing is normally carried out until the wastewater turns clear. The backwash water is then stopped and the filter is rinsed to waste before placing it into service. For manganese greensand, an air scour or air wash system is also useful to ensure the media becomes clean. This air wash is normally used during the backwash cycle after the filter has been initially flushed.

It is also important that treated water is used to backwash and clean the filter media, particularly in the case of manganese greensand.

The Filtration Cycle

The diagram on this page shows the filtration cycle beginning with the filter in normal ***Filter Mode*** on the left hand corner. The arrow indicates the raw water entering the filter at the top, passing through the media and exiting to the treated water reservoir. Open and closed valves are indicated. Next, in the ***Backwash Mode,*** treated water travels through the filter in reverse, up through the media loosening the trapped dirt and carrying it to waste. An air wash can be used in the backwash to enhance cleaning of the filter media.

Finally in the ***Rinse Mode,*** raw water enters the filter at the top, passes through the media and exits to waste. The rinse water must go to waste, otherwise any loosened particles and dirt still in the filter media after backwash will go the clear well and will reduce the quality of the treated water. Once the rinse is completed, the filter can be put back into service in the ***Filter Mode.***



If your treatment facility normally removes iron and/or manganese from the raw water, you should plan to attend an Iron and Manganese Removal Workshop. Please refer to the latest edition of SIAST's Water and Waste Training Centre Extension Workshop calendar or the SWWA newsletter "The Pipeline" for further information.

Annexe 2

Iron and manganese removal

Tech Brief 9 Sept. 1998 - A National Drinking Water Clearinghouse Fact Sheet

Tech Brief

A NATIONAL DRINKING WATER CLEARINGHOUSE FACT SHEET

Iron and Manganese Removal

Summary

Iron and manganese are common in groundwater supplies used by many small water systems. Exceeding the suggested maximum contaminant levels (MCL) usually results in discolored water, laundry, and plumbing fixtures. This, in turn, results in consumer complaints and a general dissatisfaction with the water utility.

There are secondary standards set for iron and manganese, but these are not health related and are not enforceable. The secondary (aesthetic) MCLs for iron and manganese are 0.3 milligrams per liter (mg/l) and 0.05 mg/l, respectively.

Small water plants may choose to either sequestrate or remove iron and manganese. Sequestration only works for combined iron and manganese concentrations up to 1.0 mg/L and only in cases where the treatment is not permanent. Removal is usually achieved through ion exchange or oxidation/filtration. There are a number of chemical oxidants and filtration media available that can be used in various combinations.

What problems are caused by iron and manganese?

Small amounts of iron are often found in water because of the large amount of iron present in the soil and because corrosive water will pick up iron from pipes. Clothing washed in water containing excessive iron may become stained a brownish color. The taste of beverages, such as tea and coffee, may also be affected by iron. Manganese produces a brownish color in laundered clothing, leaves black particles on fixtures, and—as with iron—affects the taste of beverages, including coffee and tea.

Well water from the faucet or tap is usually clear and colorless. However, when water containing colorless, dissolved iron is allowed to stand in a cooking container or comes in contact with a sink or bathtub, the iron combines with oxygen from the air to form reddish-brown particles (commonly called rust). Manganese forms brownish-black particles. These impurities can give a metallic taste to water or to food.

The rusty or brown stains on plumbing fixtures, fabrics, dishes, and utensils cannot be removed by soaps or detergents. Bleaches and alkaline builders (often sodium phosphate) can make the stains worse. Over time, iron deposits can build up in pressure tanks, water heaters, and pipelines, reducing the quantity and pressure of the water supply.

Iron and/or manganese in water creates problems common to many water supply systems. When both are present beyond recommended levels, special attention should be paid to the problem. How iron and manganese are removed depends on the type and concentration and this helps determine the best procedure and (possible) equipment to use.

What is the chemistry of iron and manganese in water systems?

Iron (Fe) and manganese (Mn) can be present in water in one of three basic forms:

1. Dissolved: ferrous (Fe^{2+}) and manganous (Mn^{2+})
2. Particulate: ferric (Fe^{3+}) and manganic (Mn^{4+}) states
3. Colloidal: very small particles (difficult to settle and filter).

The predominance of one form over another is dependent on the pH, Eh (redox potential), and temperature of the water. Knowledge of the forms or states of iron and manganese can help fine-tune a given treatment practice for these metals.

What are the most common treatment processes?

The majority of iron and manganese treatment systems employ the processes of oxidation/filtration. The oxidant chemically oxidizes the iron or manganese (forming a particle), and kills iron bacteria and any other disease-causing bacteria that may be present. The filter then removes the iron or manganese particles.

Oxidation followed by filtration is a relatively simple process. The source water must be monitored to determine proper oxidant dosage, and the treated water should be monitored to determine if the oxidation process was successful.

Oxidation

Before iron and manganese can be filtered, they need to be oxidized to a state in which they can form insoluble complexes. Oxidation involves the transfer of electrons from the iron, manganese, or other chemicals being treated to the oxidizing agent. Ferrous iron (Fe^{2+}) is oxidized to ferric iron (Fe^{3+}), which readily forms the insoluble iron hydroxide complex $Fe(OH)_3$. Reduced manganese (Mn^{2+}) is oxidized to (Mn^{4+}), which forms insoluble (MnO_2).

The most common chemical oxidants in water treatment are chlorine, chlorine dioxide, potassium permanganate, and ozone. Oxidation using chlorine or potassium permanganate is frequently applied in small groundwater systems. The dosing is relatively easy, requires simple equipment, and is fairly inexpensive.

Chlorination is widely used for oxidation of divalent iron and manganese. However, the formation of trihalomethanes (THMs) in highly colored waters may be a problem. Chlorine feed rates and contact time requirements can be determined by simple jar tests.

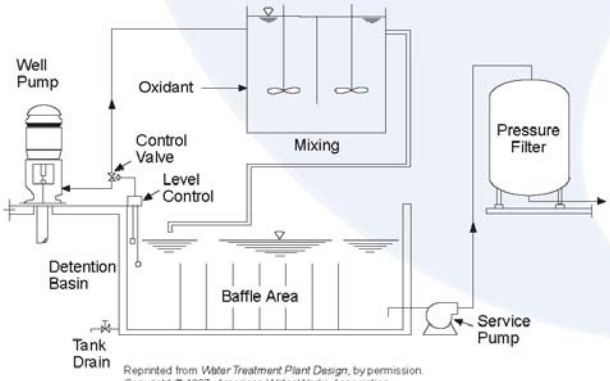
As an oxidant, potassium permanganate ($KMnO_4$) is normally more expensive than chlorine and ozone, but for iron and manganese removal, it has been reported to be as efficient and it requires considerably less equipment and capital investment. The dose of potassium permanganate, however, must be carefully controlled. Too little permanganate will not oxidize all the iron and manganese, and too much will allow permanganate to enter the distribution system and cause a pink color. Permanganate can also form precipitates that cause mudball formations on filters. These are difficult to remove and compromise filter performance.

Ozone may be used for iron and manganese oxidation. Ozone may not be effective for oxidation in the presence of humic or fulvic materials. If not dosed carefully, ozone can oxidize reduced manganese to permanganate and result in pink water formation as well. Manganese dioxide particles, also formed by oxidation of reduced manganese, must be carefully coagulated to ensure their removal.

A low-cost method of providing oxidation is to use the oxygen in air as the oxidizing agent in a tray aerator. Water is simply passed down a series of porous trays to provide contact between air and water. No chemical dosing is required, which allows for unattended operation. This method is not effective for water in which the iron is complexed with humic materials or other large organic molecules. Oxygen is not a strong enough oxidizing agent to break the strong complexes formed between iron and manganese and large organic molecules. Furthermore, the rate of reaction between oxygen and manganese is very slow below pH values of 9.5.

The presence of other oxidizable species in water hinders oxidation of the desired reduced compounds. Volatile organic chemicals, other

Table 1: Chlorination, detention, and filtration (iron and manganese removal)



Reprinted from *Water Treatment Plant Design*, by permission. Copyright © 1997, American Water Works Association.

Other

Systems that have a lime-soda ash softening plant do not need a separate iron and manganese removal plant. The high pH during softening allows rapid oxidation and precipitation of the iron and manganese as well as incorporation in the calcium and magnesium precipitates. Similarly, surface water treatment plants using coagulation, flocculation, sedimentation, and filtration also will remove iron and manganese as long as they make certain the iron and manganese get oxidized. Oxidation is sometimes a problem because of the presence of organic matter.

Finally, biological treatment methods are being pilot tested at different locations. Biological treatment methods are used extensively in European countries, such as the Netherlands, France, and Germany, and are advantageous primarily when water simultaneously contains iron, manganese, and ammonia.

How can iron and manganese problems be minimized in distribution mains?

Problems due to iron and manganese in distribution mains may be minimized by:

- prior removal by appropriate treatment,
- protecting iron/steel mains with bituminous linings, or using noncorrosive materials,
- avoiding dead-end mains,
- avoiding disturbances in the water flow, and
- flushing periodically.

Where can I find more information?

Information in this fact sheet was primarily obtained from the following sources:

(1) American Water Works Association. 1998. *Water Treatment Plant Design.* Third Edition.

(2) American Water Works Association. 1990. *Water Quality 2nd Treatment.* Fourth Edition.

(3) Metcalf, B. M. 1998. "Pressure Filtration for Iron & Manganese Removal," Proceedings of the New England Water Works Association Conference and Exhibition. Marlborough, MA.

(4) National Research Council. 1997. *Safe Water From Every Tap: Improving Water Service to Small Communities*. National Academy Press. Washington DC.

(5) Robinson, R. B. 1998. "State-of the-Art: Iron and Manganese Control," Proceedings of the New England Water Works Association Conference and Exhibition. Marlborough, MA.

(6) U.S. Environmental Protection Agency. 1991. *Manual of Small Public Water Supply Systems*. EPA 570/9-91-003. Office of Water, Washington, DC.

(7) Vigneswaran, S., C. Visvanathan. 1995. *Water Treatment Processes: Simple Options*. CRC Press. New York, NY.

National Drinking Water Clearinghouse (NDWC) offers a Registry of Equipment Suppliers of Treatment Technologies for Small Systems (RESULTS) database. This public reference database contains information about technologies in use at small water systems around the country. A database search could locate other small systems currently treating for iron and manganese.

For further information, call the NDWC at (800) 624-8301 or (304) 203-4191. Additional copies of Tech Brief fact sheets are free; however, postal charges are added to orders. To order, call the NDWC at (800) 624-8301 or (304) 293-4191. You may also order online at ndwc_orders@estd.wvu.edu, *or download Tech Briefs from our Web site at* http://www.ndwc.wvu.edu *where they are available in the educational products section.*

- Tech Brief: Disinfection, item #DWBLPE47;
- Tech Brief: Filtration, item #DWBLPE50;
- Tech Brief: Corrosion Control, item #DWBLPE52;
- Tech Brief: Ion Exchange and Demineralization, item #DWBLPE56;
- Tech Brief: Organics Removal, item #DWBLPE59;
- Tech Brief: Package Plants, item #DWBLPE63;
- Tech Brief: Water Treatment Plant Residuals Management, item #DWBLPE65
- Tech Brief: Lime Softening, item #DWBLPE67
- Tech Brief: Iron and Manganese Removal, item #DWBLPE70

Annexe 3

Iron bacteria and organic carbons: what they mean to iron and manganese removal

AWWOA Operator's Seminar, Banff Park Lodge, 1999

E.O. Sommerfeld (Anthratech Western Inc.) Calgary Alberta

Iron Bacteria and Organic Carbons: What They Mean to Iron and Manganese Removal

The following is the text of a presentation to the 1999 AWWOA Operator's Seminar, Banff Park Lodge, Thursday, March 11, 1999 by Elmer O. Sommerfeld, Marketing Manager, AWI (Anthratech Western Inc.), Calgary, Alberta.

2

IRON & MANAGANESE REMOVAL

The following processes can remove iron & manganese:

1. **Oxidation followed by filtration.** The oxidant used can be oxygen (from air), and/or chlorine, and/or potassium permanganate. Filter media is sand, or sand and coal. Achieving low residuals assumes almost all of the Fe & Mn is in solution, not part of a biological colony and not forming part of organic compounds.

2. **Oxidation followed by filtration and adsorption**. Often potassium permanganate is dosed, followed by filtration through manganese greensand, sometimes with a coal cap. This process works well if the Fe & Mn can be readily oxidized and/or adsorbed.

3. **Oxidation followed by applying a filter aide, then filtration**. Filter media can include sand, filter coal, and manganese greensand. Selection of the correct filter aide (nonionic, anionic, and cationic) and optimum dosage rates depend on extensive knowledge of the raw water chemistry.

4. **Oxidation of the iron only, filtration, then removal of the manganese by adsorption.** In-situ species determination often indicates this is a good process choice. It is all done in the same filter vessel.

5. **Adsorption of iron and manganese at low rates.** Typical rates ranges from 1.5 to 3.5 USgpm/sq.ft. (3.67 to 8.57 m/hr).

6. **Adsorption of iron and manganese at high rates**. Up to 16 USgpm/sq.ft. (39.16 m/hr)

3

CURRENT KNOWLEDGE

Here's some of what we know today:

- Just about every well in Western Canada has some level of iron bacteria present.
- This means ferrous iron, ferric iron (oxidized), BioFe and colloidal iron likely all coexist in the water being treated.
- Further, it is likely manganese exists in solution, in oxidized form, as BioMn and as colloids, all in the same well water.
- Exposing bacterial colonies to strong oxidants such as chlorine, potassium permanganate or ozone kills the bacteria resulting in the release of colloidal iron and manganese so held. Granular media filters without using a filter aide cannot filter colloids.
- A significant percentage of prairie well waters have some level of organic compounds present.
- Where organic compounds exist, some of the iron and manganese often behaves as though bound by certain of the compounds.
- It is often difficult to filter out oxidized iron and manganese that is a part of an organic compound. Filter aides may be required to assist in filtration.
- High Rate Adsorption Iron & Manganese Removal Process (pp) is a recent development. The process, which is patent pending, has performed well in waters containing both high levels of iron bacteria and organic carbons, plus hydrogen sulfide and ammonia. Arsenic can also be reduced to very low levels using this process.
- No process changes should be made to existing ones <u>without</u> the benefit of a pilot study.

4

▪

aBsorption or aDsorption?

- ✓ Absorption means to take into, such as a sponge takes up water within itself, but does not alter its own shape.
- ✓ Adsorption means to retain on the surface of something, such as picking up sugar with a wetted finger. The only change to the finger is a coating of sugar. Only a certain amount of sugar can be picked up this way before the finger's surface reaches its capacity.
- ✓ Manganese dioxide has the ability to adsorb iron and manganese. How much depends on the manganese dioxide's state of regeneration.
- ✓ Adsorption of iron and manganese leaves both in an un-oxidized state. So, there is almost no particulate build-up within the filter bed. Manganese dioxide is the coating on manganese greensand. In some studies the reactive rating of the manganese dioxide coating on manganese greensand was determined to be about 75-80%.
- ✓ Manganese dioxide ore called pyrolusite, mined from ground deposits, can be over 90% manganese dioxide with a reactive rating of 100%.
- ✓ Manganese dioxide adsorption media (pyrolusite) has been the filter media of choice for iron and manganese removal in England for about 70 years.

5

TIPS:

The following conditions may indicate the presence of "iron bacteria" and/or organic carbon compounds:

"IRON BACTERIA" is present when

1. Brown to black slimes are found in a toilet tank.
2. There is stringy material in a water sample.
3. There are tubercles present on the inside of steel filter vessels.
4. Well pumps begin to lose production capacity when still mechanically sound.
5. Chemical analysis shows both ferric and ferrous iron are present.
6. A positive reaction is shown using a BART™ (Biological Activity Reaction Test) for IRB (Iron Reducing Bacteria). This test was developed in Western Canada and is sold by Hach through PrairieChem. If the presence of iron bacteria is suspected, this test should be undertaken. It is inexpensive and a reliable indicator.
7. Many of the same species of bacteria commonly referred to as "iron bacteria" also interact with manganese. If manganese exists in the same water being tested for iron bacteria, a positive BART™ will very likely lead to the conclusion that a portion of the manganese is also affected by biological organisms.

6

HOW CAN I TELL IF "IRON BACTERIA" IS HAVING AN ADVERSE IMPACT ON MY FE & MN REMOVAL PROCESS?

- BioFe and BioMn are the terms applied to iron or manganese that forms part of a bacteria colony (biofilm, slimes, etc.). Fe & Mn may be held captive in solution, be in the process of oxidation, in an oxidized form through intra-cellular or extra-cellular activity, or undergoing reduction from a particulate form back to a soluble form.

- The presence of both ferric and ferrous iron, and iron bacteria will usually indicate the presence of colloidal iron as well. High iron residuals in the filtered water may be mostly colloidal material.

- Colloidal iron and manganese is usually defined as that material which is oxidized but which will pass a 0.1 micron filter membrane.

- As biological colonies are stressed by strong oxidants (chlorine, potassium permanganate, ozone, etc.) colloidal iron and manganese are often released, showing up as elevated residuals in the filtered water.

- If oxidant dosages are increased and residuals of iron and/or manganese also increase, it is likely BioFe and BioMn are undergoing oxidative changes and are responsible for the rising residuals.

- Empirical data indicates colloidal manganese levels are usually considerably higher than colloidal iron levels in the same water. Unrestricted colloidal manganese and the colloidal manganese released by stressed bacteria colonies can account for most of the manganese residual in filtered water.

- If all treatment factors are constant and iron and manganese residuals seem to rise and fall without explanation, the cyclic nature of bacteria colonies in which iron and manganese is captured, processed and released, may account for the variances.

7

HOW CAN I TELL IF ORGANIC CARBON COMPOUNDS ARE HAVING AN ADVERSE IMPACT ON MY FE & MN REMOVAL PROCESS?

- Typically iron is filterable within a minute or so of coming into contact with an oxidant. If this quick reaction is slowed, it may be an indication the iron is forming part of an organic compound, usually certain organic acids.

- If oxidized water is sampled for ferrous iron over time and the oxidation to a filterable state requires extended time, the slowness to oxidize may be caused by organic compounds into which iron has been taken by ion exchange. The same slowness to oxidize or go to a filterable state applies to manganese that has been taken into an organic compound by ion exchange.

- Send a sample of the well water to an independent lab for total organic carbon analysis. Empirical data indicates levels over 2 mg/L total organic carbons can result in elevated iron and/or manganese residuals.

- If, after a filter has been at rest for some time (say, over an hour) and the odor of hydrogen sulfide (a.k.a. rotten egg gas) is present immediately after the filter is put back into service or put into a backwash cycle, organic compounds are present. This is just a warning flag that organic compounds are present and may signal an interference with oxidation and/or filtration of oxidized iron and/or manganese.

8

IN-SITU SPECIES DETERMINATION

METAL	SPECIES	WELL #1	WELL #2
Iron: Fe	total	100%	100%
	ferrous	47%	69%
	oxidized	53%	31%
	BioFe*	41%	29%
	colloidal	12%	1%
Manganese: Mn	total	100%	100%
	soluble	31%	26%
	oxidized	69%	74%
	BioMn*	4.2%	3.5%
	colloidal	65%	69%

*BioFe and BioMn refers to iron or manganese that forms part of a bacteria colony (biofilm, slime, etc.) It may be held captive in solution, be in the process of oxidation, or in an oxidized form through intra-cellular or extra-cellular activity.

Annexe 4

Références complémentaires

Environmental Microbiology

Vol. 6 Issue 4 Page 434 April 2004
Manganese and bacteria. An annotated selection of World Wide Web sites relevant to the topics in environmental microbiology
Lawrence P. Wacket
http://www.blackwell-synergy.com/links/doi/10.1111/j.1462-2920.2004.00612.x/abs

Société Hungerford & Terry, Inc.
Ferrosand® filter
http://www.hungerfordterry.com/iron_summary.htm

North Dakota University
Treatment systems for houshold water supplies
Iron and Manganese Removal
http://www.ext.nodak.edu/extpubs/h2oqual/watsys/ae1030w.htm

P. Williams, ONDEO Degrémont
Biological iron and manganese removal as a viable alternative for groundwater treatment
http://www.esemag.com/0302/biological.html

Optimisation of the kinetics of biological manganese removal from mine site water as a post closure strategy.
http://www.inap.com.au/inap/inap3.nsf/0/2eb506f2c34bdf9a6925674400110fb9/$FILE/MCA_Paper.PDF

Subsurface Technologies Inc
http://www.subsurfacetech.com
Iron and Manganese Removal - Ferropure process
Insitu iron and manganese removal has been utilized for decades in many different parts of the world and its application is gaining acceptance as a very cost-effective method for water treatment. With the installation of a FERROPURE™ system, you can "naturally" filter the water reducing iron and manganese levels in the aquifer before the water reaches the pumped, supply well. FERROPURE™ is a completely automated, environmentally sound solution for iron and manganese removal. It can provide very effective removal to acceptable levels with less initial construction cost and less operation cost per unit of water than that offered by traditional water treatment systems. The complete automation and very low maintenance makes these installations very suitable for any size system and are ideal for small or remote systems. FERROPURE™ works completely without chemicals, using a natural processes and can be viewed as enhancing natures role.

Université de Newcastle - Royaume-Uni
Civil Engineering
Programme de recherche
http://www.ncl.ac.uk/wrgi/pg/research/profiles/kj.html

Iron and Manganese Removal

The ClO_2 Water Treatment Resource Center
http://www.clo2.com

Liste Bibliographique

http://www.clo2.com/reading/Subject_Papers/iron_and_manganese_removal1.htm

Title: **Sequestering Methods of Iron and Manganese Treatment**
Accession Number: 0027322WATERNET No.: BK001707
Author: Robinson, R. Bruce--- Reed, Gregory D.--- Christodos, Daniel --- Frazier, Brett--- Chidambariah, Venkatesh
Corporate Source: University of Tennessee, Knoxville, TN--- American Water Works Association Research Foundation
Publisher: AWWARF--- AWWA
Publication Date: 1990
Page Number: xxvii 296 p
Language: English
Non-Text: references, tables, figures
ISBN: 0-89867-510-3
Document Type: Book
Availability: AWWA
Descriptors: Sequestration--- Iron--- Manganese--- Chlorine Dioxide--- Manganese Oxide --- Ultrafiltration--- Hardness--- pH--- Calcium--- Sodium Silicate --- Chlorine--- Color--- Turbidity--- Phosphates--- Costs
Abstract: This report summarized research performed at the University of Tennessee on the sequestering of iron and manganese by sodium silicate and polyphosphate. Iron and manganese are common in groundwater supplies and can lead to objectionable color and turbidity in drinking water as well as staining of laundry and fixtures. An alternative treatment technique to removal of iron and manganese by oxidation and filtration is sequestration of iron and manganese. Here sequestration means preventing the formation of objectionable color and turbidity without actually removing the iron or manganese. Sodium silicates and polyphosphates have typically been added as sequestrants. This and other research shows that sequestering of iron by the nearly simultaneous addition of sodium silicate and chlorine is successful at many sites. There are a multitude of operational and water quality variables affecting the success of this sequestration method however. Costs for using chlorine and silicate are given. The role of pH is still uncertain, giving conflicting results in some studies. While sequestering by sodium silicate and chlorine was field tested, sequestering by polyphosphates was studied in laboratory tests. Polyphosphates have better prospects than do silicates for sequestering significant concentrations of manganese. Polyphosphates also sequester iron. Orthophosphate performed nearly as well as some of the polyphosphates in terms of color and turbidity, but gave lower iron filterability. It was found that streaming current could be correlated with treatment effectiveness in laboratory waters. This book is publication order number 90558.

Title: **Alternative Oxidants for the Removal of Soluble Iron and Manganese**
Accession Number: 0027313WATERNET No.: BK001698
Author: Knocke, William R.--- Van Benschoten, John E.--- Kearney, Maureen --- Soborski, Andrew--- Reckhow, David A.
Corporate Source: Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA--- State University of New York, Buffalo, NY--- University of Massachusetts, Amherst, MA--- American Water Works Association Research Foundation

Publisher: AWWARF--- AWWA
Publication Date: 1990
Page Number: 132 p
Language: English
Non-Text: references, tables, figures
ISBN: 0-89867-511-1
Document Type: Book
Availability: AWWA
Descriptors: Oxidants--- Iron Removal--- Manganese Removal--- Chlorine Dioxide --- Potassium Permanganate--- Ozone--- Chlorine--- Hydrogen Peroxide--- Humic Substances--- Fulvic Acid--- Oxidation--- pH--- Temperature
Abstract: This study examines the efficiency of various alternative oxidants for use in removal of soluble iron and manganese. Efficiency was defined with respect to both oxidant dose requirements and kinetics rates of oxidation achievable. Oxidants included in the study were free chlorine, chlorine dioxide, potassium permanganate, hydrogen peroxide, and ozone. Also studied were how variations in solution parameters such as reduced-metal ion concentration, pH, temperature, and presence of organic matter impacted the rate of oxidative removal observed. The oxidation of reduced manganese by potassium permanganate, chlorine dioxide, or ozone is extremely rapid under most solution conditions. The oxidation of reduced manganese by free chlorine is extremely slow for pH values below 8.5. No evidence of manganese oxidation by hydrogen peroxide was obtained over the pH range of 5.5 - 9.0. Reduced manganese is not well complexed by dissolved humic or fulvic acids. Uncomplexed ferrous iron is oxidized almost instantaneously by the addition of KMnO4, ClO2, or O3. All of the oxidation reactions studied were significantly affected by changes in solution temperature. Computer modeling techniques appropriately described the experimental results that were obtained during the study. Practical applications of the work to full-scale treatment facilities include: the proper placement and sequencing of oxidant addition points during treatment; alternative techniques for removal of the colloidal MnOx(s) solids; the need for proper chemical dosing with respect to competitive oxidant demands which are present in solution; and the role of coagulation in the removal of organically complexed iron. This book is publication order number 90573.

Title: **Mechanisms of Mn(II) Oxidation by Various Oxidants**
Accession Number: 0026578WATERNET No.: ACE89089
Author: Van Benschoten, John E.--- Knocke, William R.--- Kearney, Maureen --- Soborski, Andrew--- Lin, Wei
Corporate Source: State University of New York at Buffalo, Buffalo, NY--- Virginia Polytechnic and State University, Blacksburg, VA--- University of Massachusetts, Amherst, MA
Conference Title: 1989 Annual Conference Proceedings; American Water Works Association; Dedicated to Excellence
Conf. Location: Los Angeles, CA
Meeting Date: June 18-22, 1989
Publication Date: 1989
Page Number: p 1133-1150
Language: English
Non-Text: 12 references, tables, figures
ISSN: 0360-814X
ISBN: 0-89867-487-5
Document Type: Conf Proc
Availability: AWWA
Descriptors: Manganese Oxide--- Manganese--- Oxidants--- Iron--- Oxidation--- Potassium Permanganate--- Chlorine Dioxide--- Ozone--- Kinetics--- Modeling --- Manganese Removal
Abstract: This paper presents results of kinetic studies of conventional and alternative oxidants for control of Mn(II) in water treatment facilities. The focus of this paper is on the oxidation of Mn(II), although selected results and comparisons to Fe(II) systems are made. The objectives of this paper are to

evaluate the effects of solution parameters such as Mn(II) concentration, pH, temperature, and the presence of organic matter on the kinetics of Mn(II) oxidation by KMn04 and C102, and to identify the mechanisms controlling the oxidation process.

Title: **Mechanisms of Mn(II) Oxidation by Various Oxidants**
Accession Number: 0026578WATERNET No.: ACE89089
Author: Van Benschoten, John E.--- Knocke, William R.--- Kearney, Maureen --- Soborski, Andrew--- Lin, Wei
Corporate Source: State University of New York at Buffalo, Buffalo, NY--- Virginia Polytechnic and State University, Blacksburg, VA--- University of Massachusetts, Amherst, MA
Conference Title: 1989 Annual Conference Proceedings; American Water Works Association; Dedicated to Excellence
Conf. Location: Los Angeles, CA
Meeting Date: June 18-22, 1989
Publication Date: 1989
Page Number: p 1133-1150
Language: English
Non-Text: 12 references, tables, figures
ISSN: 0360-814X
ISBN: 0-89867-487-5
Document Type: Conf Proc
Availability: AWWA
Descriptors: Manganese Oxide--- Manganese--- Oxidants--- Iron--- Oxidation--- Potassium Permanganate--- Chlorine Dioxide--- Ozone--- Kinetics--- Modeling --- Manganese Removal
Abstract: This paper presents results of kinetic studies of conventional and alternative oxidants for control of Mn(II) in water treatment facilities. The focus of this paper is on the oxidation of Mn(II), although selected results and comparisons to Fe(II) systems are made. The objectives of this paper are to evaluate the effects of solution parameters such as Mn(II) concentration, pH, temperature, and the presence of organic matter on the kinetics of Mn(II) oxidation by KMn04 and C102, and to identify the mechanisms controlling the oxidation process.

Title: **Iron and Manganese Removal, Prospect Park Halton Hills (Acton), Ontario Regional Municipality of Halton**
Accession Number: 0022314WATERNET No.: SN000687
Author: Laughton, Richard V.
Corporate Source: Pollutech Limited, Oakville, Ontario, Canada
Conference Title: 1987 Joint Annual Conference, Ontario Section, American Water Works Association, and Ontario Municipal Water Association
Conf. Location: Ottawa, Ontario, Canada
Meeting Date: May 3-6, 1987
Publication Date: 1987
Page Number: 43 p
Language: English
Non-Text: tables
Document Type: Section Paper
Availability: AWWA
Descriptors: Iron Removal--- Iron--- Manganese Removal--- Manganese--- Water Treatment --- Filtration--- Aeration--- Sodium Carbonate--- Chlorine Dioxide--- Ozone --- Potassium Permanganate--- Hydrogen Peroxide--- Hypochlorites
Abstract: Continually high manganese and iron levels were found in the water supply feeding the Prospect Park pumping station in Halton Hills, Ontario. Although the iron and manganese levels were not high enough to be a health hazard, they caused several aesthetic problems, particularly in households, where staining of toilet bowls and staining of clothing were noticed. Because of this the

Ontario Ministry of Environment undertook tests to determine the best chemical treatment for this water supply. Among the treatment processes examined were: aeration and filtration; pH adjustment followed by aeration and filtration; lime soda softening; ozone oxidation and filtration; chlorine dioxide oxidation and filtration; potassium permanganate oxidation and filtration; hypochlorite oxidation and filtration; and hydrogen peroxide oxidation and filtration. On the basis of performance and cost the treatments decided upon were potassium permanganate or chlorine dioxide followed by filtration.

Title: **Using Alternative Oxidants to Remove Dissolved Manganese From Waters Laden With Organics**
Accession Number: 0020610WATERNET No.: JAW87049
Author: Knocke, William R.--- Hoehn, Robert C.--- Sinsabaugh, Robert L.
Corporate Source: Virginia Polytechnic Institute and State University, Department of Civil Engineering, Blacksburg, VA--- Clarkson University, Department of Biology, Potsdam, NY
Publisher: AWWA
Journal Name: Journal American Water Works Association
Publication Date: 1987
Volume Number: 3
Page Number: p 75-79
Language: English
Non-Text: 7 references, tables, figures
ISSN: 0003-150X
Document Type: Jnl Article
CODEN: JAWWA5
Availability: AWWA
Descriptors: Hypochlorous Acid--- Potassium Permanganate--- Chlorine Dioxide --- Hydrogen Peroxide--- Oxidants--- Oxidation--- Manganese Removal --- Surface Water--- Organics--- Trihalomethanes--- Water Treatment
Abstract: Attempts to optimize water treatment for reducing trihalomethane (THM) formation have resulted in the need for modifications with respect to manganese removal. This article reviews the use of hypochlorous acid, potassium permanganate, chlorine dioxide, and hydrogen peroxide for their ability to oxidize reduced manganese from surface water supplies. The effects of changes in the total organic carbon concentration of the raw water, temperature, and pH on oxidation efficiency are evaluated. Results indicate that chlorine dioxide, potassium permanganate, and free chlorine are effective for manganese oxidation, although each had advantages and disadvantages. Free chlorine was found to oxidize manganese efficiently, but only under alkaline pH conditions. Also, its use would be limited to waters with low THM formation potentials. Other oxidants were costly, oxidized manganese inefficiently in the presence of significant organic matter, or were not highly effective at low temperatures. Hydrogen peroxide was found to be ineffective for manganese removal.

Title: **Experiences With the Use of Chlorine Dioxide and Potassium Permanganate as Preoxidants for Trihalomethane and Manganese Control**
Accession Number: 0020330WATERNET No.: ACE86027
Author: Carlson, Mark A.--- Hoehn, Robert C.--- Knocke, William R.--- Hair, David H.
Corporate Source: Virginia Tech, Department of Civil Engineering, Blacksburg, VA
Conference Title: 1986 Annual Conference Proceedings, American Water Works Association; Water -- Key to Life
Conf. Location: Denver, CO
Meeting Date: June 22-26, 1986
Publication Date: 1986
Page Number: p 319-345
Language: English
Non-Text: 8 references, tables, figures

ISSN: 0360-814X
ISBN: 0-89867-367-4
Document Type: Conf Proc
Availability: AWWA
Descriptors: Chlorine Dioxide--- Potassium Permanganate--- Oxidation --- Trihalomethanes--- Organic Carbon--- Manganese Removal--- Water Treatment
Abstract: Chlorine dioxide (ClO2) and potassium permanganate (KMnO4) were evaluated as preoxidants under laboratory and full-scale treatment conditions for their effect on trihalomethane formation potential (THMFP) in treated water samples, total organic carbon (TOC) removal efficiency by conventional alum coagulation, and oxidative removal of reduced iron and manganese (Mn) from organic-laden surface waters. During summer months, treatment with ClO2 as a preoxidant produced water with the lowest THMFP and long filter cycles. During overturn, a combination of KMnO4 and ClO2 was the most effective treatment technique for removing Mn and extending filter cycles. Problems with odors hindered the use of ClO2 by itself or in conjunction with KMnO4. When used in conjunction with KMnO4, ClO2 causes KMnO4 to persist in the Mn (VII) state even at a low pH and a high TOC concentration. ClO2, at a pH of 6.3 and at a TOC concentration of approximately 5mg/L, was ineffective for oxidizing Mn (II). KMnO2 alone, or in combination with ClO2, was effective for oxidizing Mn (II) even with high TOC concentrations and a low pH.

Title: **Use of Alternate Oxidants for the Removal of Iron and Manganese from Organic-Laden Surface Waters**
Accession Number: 0018084WATERNET No.: ACE85057
Author: Knocke, W.R.--- Hoehn, R.C.--- Sinsabaugh, R.L.
Corporate Source: Virginia Polytechnic Institute and State University, Department of Civil Engineering
Conference Title: Proceedings AWWA 1985 Conference; Managing a Priceless Resource
Conf. Location: Washington, DC
Meeting Date: June 23-27, 1985
Publication Date: 1985
Page Number: p 697-711
Language: English
Non-Text: 5 references, tables, figures
ISSN: 0360-814X
ISBN: 0-89867-333-X
Document Type: Conf Proc
Availability: AWWA
Descriptors: Oxidants--- Oxidation--- Hypochlorous Acid--- Potassium Permanganate --- Chlorine Dioxide--- Hydrogen Peroxide--- Iron Removal--- Manganese Removal--- Organic Carbon--- pH--- Temperature--- Surface Water--- Water Treatment--- Chlorine
Abstract: This study was designed to address the following objectives: assess conventionally used oxidants (hypochlorous acid and potassium permanganate) and alternate disinfectants/oxidants (chlorine dioxide and hydrogen peroxide) for their ability to oxidize reduced iron and manganese from surface water supplies; assess how changes in solution parameters (e.g., soluble organic carbon content, pH, and temperature) would affect the efficiency of these oxidants; and investigate the possibility of an iron-organic matter interaction and its possible role in affecting filtration cycle times. The results of this study indicate that several commercially available chemical oxidants exist for use in controlling iron and/or manganese concentrations in finished waters. Each of the oxidants examined during this study had both positive and negative aspects associated with its use. For example, chlorine was a relatively efficient oxidant for removing both metal species; however, it required alkaline pH conditions to do so. Also, its use would be limited to waters with relatively low total trihalomethane (TTHM) formation potentials. Other oxidants had potential problems associated with their unit cost, their ability to oxidize iron or manganese in the presence of significant organic matter, and/or reduced oxidation efficiency under low temperature conditions. It is important that each treatment facility consider onsite testing of

several of these chemicals to determine which most efficiently promotes oxidation under the range of conditions prevalent in their particular facility. With respect to iron-organic matter interactions, this study showed that a significant amount of iron may become incorporated with the high molecular weight or humic acid fraction present in surface waters. The fate of this iron during treatment will be site specific. For treatment plants which do not prechlorinate or utilize some alternate form of pre-oxidation, problems may develop with respect to the formation of additional particulate matter prior to filtration when postchlorination after settling is practiced. One consequence of such a phenomenon could be a significant increase in particular loading to the filters with a corresponding decrease in filtration cycle times between backwashing.

Title: **Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide**
Accession Number: 0030316WATERNET No.: JAW91091
Author: Knocke, William R.--- Van Benschoten, John E.--- Kearney, Maureen J. --- Soborski, Andrew W.--- Reckhow, David A.
Corporate Source: Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA--- State University of New York, Buffalo, NY--- Metcalf & Eddy, Boston, MA--- South Deerfield, MA--- University of Massachusetts, Amherst, MA
Publisher: AWWA
Journal Name: Journal American Water Works Association
Publication Date: 1991
Volume Number: 6
Page Number: p 80-87
Language: English
Non-Text: 20 references, tables, figures
ISSN: 0003-150X
Document Type: Jnl Article
CODEN: JAWWA5
Availability: AWWA
Descriptors: Manganese Removal--- Iron--- Oxidation--- Potassium Permanganate --- Chlorine Dioxide--- pH--- Temperature--- Kinetics--- Organic Carbon --- Research--- Modeling--- Humic Substances
Abstract: This article describes research to quantify the kinetics of Mn(II) and Fe(II) oxidation by potassium permanganate and chlorine dioxide; illustrates the effects of reduced metal ion concentration, pH, temperature, and the presence of dissolved organic carbon (DOC) on these kinetics; and investigates aspects of oxidation through modeling analyses. Among conclusions based on experimental results were the following: oxidation of reduced Mn(II) was rapid except at low solution temperatures; rates of Mn(II) oxidation are acceptable in the presence of humic or fulvic acids, but those acids strongly inhibit Fe(II) oxidation efficiency; poor manganese removal may be caused by inefficient capture of colloidal MnOx(s). The sequence in which oxidants are added may be an important issue for design and operation.

Title: **Impacts of Dissolved Organic Carbon on Iron Removal**
Accession Number: 0035233WATERNET No.: BK001936
Author: Knocke, William R.--- Shorney, Holly L.--- Bellamy, Julia
Corporate Source: Virginia Polytechnic Institute and State University, Department of Civil Engineering, Blacksburg, VA
Publisher: AWWA--- AWWARF
Publication Date: 1993
Page Number: xix, 87 p
Language: English
Non-Text: 53 references, tables, figures
ISBN: 0-89867-701-7
Document Type: Book

Availability: AWWA
Descriptors: Organic Carbon--- Molecular Weight--- Oxidants--- Iron--- Iron Removal --- Chlorine--- Alum--- Coagulation--- Chlorine Dioxide--- Ozone--- Hydrogen Peroxide--- Potassium Permanganate--- Research
Abstract: This research study addressed the need for a better understanding of the interactions between soluble ferrous iron (Fe(II)), dissolved organic carbon (DOC), and alternative oxidants. Pursuing such knowledge is warranted if treatment facilities are to optimize the use of such chemicals for iron removal. Thus, the objectives of this study were to 1) evaluate how the concentration and relative molecular weight distribution of the DOC present in water affect the ability of various oxidants to oxidize complexed Fe(II). Oxidants considered during the study included free chlorine, potassium permanganate, chlorine dioxide, ozone, and hydrogen peroxide. 2) Consider how effective alum coagulation (with or without the addition of an oxidant) could be in promoting complexed Fe(II) removal. This book is AWWA order number 90633.

Title: **Examining the Reactions Between Soluble Iron, DOC, and Alternative Oxidants During Conventional Treatment**
Accession Number: 0036090WATERNET No.: JAW94013
Author: Knocke, William R.--- Shorney, Holly L.--- Bellamy, Julia D.
Corporate Source: Virginia Polytechnic Institute and State University, Civil Engineering, Blacksburg, VA
Publisher: AWWA
Journal Name: Journal American Water Works Association
Publication Date: 1994
Volume Number: 1
Page Number: p 117-127
Language: English
Non-Text: 21 references, tables, figures
ISSN: 0003-150X
Document Type: Jnl Article
CODEN: JAWWA5
Availability: AWWA
Descriptors: Iron Removal--- Organic Carbon--- Oxidants--- Coagulation--- Separation Techniques--- Potassium Permanganate--- Chlorine Dioxide
Abstract: Greater knowledge of the interaction between soluble iron, dissolved organic carbon (DOC), and alternative oxidants is warranted if the latter are to be optimized for iron removal. An important conclusion of the work is that speciation of iron (differentiation of particulate, colloidal, and soluble forms) in source- and treated-water samples is needed to determine whether oxidant addition will prove advantageous. Source waters that contain predominantly particulate or colloidal iron may be effectively treated by coagulation and separation processes alone, whereas removal of soluble iron requires the addition of any one of the oxidants studied: potassium permanganate, chlorine dioxide, or hypochlorous acid. Both the concentration and nature of DOC in water were found to affect the residual iron speciation that followed oxidant addition.

Title: **Oxidation of Dissolved Manganese in Natural Waters**
Accession Number: 0042101WATERNET No.: ACE96132
Author: Gregory, Dean--- Carlson, Kenneth
Corporate Source: Fort Collins Water Utility, Fort Collins, CO
Publisher: AWWA
Conference Title: 1996 Annual Conference Proceedings; American Water Works Association; Water Research
Conf. Location: Toronto, Ontario, Canada
Meeting Date: June 23-27, 1996
Publication Date: 1996

Page Number: p 453-470
Language: English
Non-Text: 9 references, table, figures
ISSN: 0360-814X
ISBN: 0-89867-881-1
Document Type: Conf Proc
CODEN: PWACDO
Availability: AWWA
Descriptors: Manganese--- Oxidation--- Chlorine Dioxide--- Potassium Permanganate --- Ozone--- Dosage--- Organic Carbon
Abstract: This study evaluated the limitations of three oxidants, chlorine dioxide, potassium permanganate, and ozone, for the oxidation of dissolved manganese (Mn2+) to less than 10 ug/L. For each oxidant, bench-scale experiments were performed in which Mn2+ residuals were measured over time. Independent variables investigated were: initial Mn2+ concentration; relative stoichiometric dose of oxidant; and for ozone, TOC concentration. Low Mn2+ concentrations were oxidized less efficiently than higher concentrations. Of the three oxidants, ClO2 possessed the optimum oxidation potential, resulting in [Mn2+] less than 10 ug/L within sixty seconds. Oxidation with ozone resulted in [Mn2+] greater than 20 ug/L and increasing TOC concentrations caused increasing Mn2+ residuals. Oxidation of Mn2+ by KMnO4 was slower than ClO2 and ozone.

Title: **Iron and Manganese Removal Handbook**
Accession Number: 0050914
Author: Sommerfeld, Elmer O.
Corporate Source: Anthratech Western Inc.
Publisher: American Water Works Association
Publication Date: 1999
Language: English
Non-Text: 11 references, tables, figures, appendices
ISBN: 1-58321-012-1
Lib of Congress No.: 99-047524
Document Type: Book
Availability: AWWA
Descriptors: Iron--- Manganese Removal--- Standards--- Chemistry--- Mathematics --- Training--- Filtration--- Hydraulics--- Microbiology--- Particle Counting --- Adsorption--- Pretreatment--- Ozone--- Chlorine Dioxide--- Hydrogen Peroxide--- Testing--- Equipment--- Filter Media--- Softening--- Flotation --- Cleaning
Abstract: Although developed as a training tool, this handbook will be a useful reference for anyone interested in removing iron and manganese from potable water, as well as the basic operation of water treatment and filtration plants. This handbook is readily understandable by operators of small water treatment systems. Although highly scientific or technical subject matter has been avoided, all basic concepts of iron and manganese removal have been included. Chapters and sections on mathematics, chemistry, physics, microbiology, hydraulics, and hydrology have been included. This handbook emphasizes metric units. The currently accepted standard for each area of the industry will be shown in brackets. A table of common conversions is included at the end of the book.

Title: **Manganese in Water Supplies - Target Concentrations and Treatment Strategies**
Accession Number: 0043308WATERNET No.: CO002002
Author: Waite, T.D.--- Zaw, M.--- Chiswell, B.--- Dixon, D.R.--- Hamilton, G.R. --- Sly, L.I.
Corporate Source: Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Lucas Heights--- University of Queensland, Department of Chemistry, St. Lucia--- CSIRO Division of Chemicals and Polymers, Clayton, Victoria, Australia--- Buckley, Hamilton and Associates, Lismore --- University of Queensland, Department of Microbiology, St. Lucia
Publisher: Australian Water and Wastewater Association

Conference Title: Platform Papers, 15th Federal Convention, Australian Water and Wastewater Association, Volume 1
Conf. Location: Gold Coast, Queensland, Australia
Meeting Date: April 18-23, 1993
Publication Date: 1993
Page Number: p 287-293
Language: English
Non-Text: 18 references, figures
ISBN: 0-908255-17-9
Document Type: Conf Proc
Availability: AWWA
Descriptors: Manganese--- Distribution Systems--- Reservoirs--- Aeration --- Destratification--- Water Quality--- Ozone--- Potassium Permanganate --- Chlorine Dioxide--- Oxidation--- Filter Media--- Biofilm

Abstract: In recent years, water authorities have adopted a range of target concentrations for manganese in drinking water. Low target concentrations, 20 ppb or lower in some instances, are often difficult to achieve in conventional water treatment plants. A number of factors influence the need for and ease of manganese removal including dam characteristics and management practices, manganese speciation and organic content in source waters, configuration of the existing treatment plant, and the nature and management of the distribution system. To achieve the lower target concentrations being promulgated, it is necessary to employ a range of treatment strategies. This paper discusses the following manganese treatment strategies: reservoir manipulation; addition of oxidants such as potassium permanganate, ozone or chlorine dioxide; use of pre-coated filters; and, careful management (including disinfection procedures) of the distribution system. Successful removal of manganese requires specific strategies for each system and the optimal strategy for one plant cannot necessarily be transferred to another because of differences in source waters, the physical constraints of the existing plant and the expectations of the consumer.

Références d'articles

Brant, D.L., and Ziemkiewicz, P.F., 1997, Passive removal of manganese from acid mine drainage in Proceedings of the 1997 National Meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation, May 10-15, 1997, Austin, Texas: Princeton, W.V., American Society for Surface Mining and Reclamation, p. 741-744.

Knocke, W.R., Hamon, J.R., and Thompson, C.P., 1988, Soluble manganese removal on oxide- coated filter media: American Water Works Association Journal, v. 80, no. 12, p. 65-70.

Robbins, E.I., and Norden, A.W., 1994, Microbial oxidation of iron and manganese in wetlands and creeks of Maryland, Virginia, Delaware, and Washington, D.C., in Shiao-Hung Chiang, ed., Coal-energy and the environment: Proceedings Eleventh Annual International Pittsburgh Coal Conference, v. 2, p. 1154-1159.

Duggan, L.A., T.R. Wildeman, and D.M. Updegraff. 1992. The aerobic removal of manganese from mine drainage by an algal mixture containing Cladophora. p. 241-248. In: Proceedings, 1992 American Society for Surface Mining and Reclamation Conference, May 14-17, 1992, Duluth, MN.

Gerber, D.W., J.E. Burris, and R.W. Sone. 1985. Removal of dissolved iron and manganese ions by a Sphagnum moss system. In: Wetlands and Water Management on Mined Lands. The Pennsylvania State University, University Park, PA.

Henrot, J., and R.K. Wieder. 1990. Processes of iron and manganese retention in laboratory peat microcosms subjected to acid mine drainage. J. Env. Qual. 19:312-320.

Phillips, P., J. Bender. R. Simms, S. Rodriguez-Eaton, and C. Britt. 1994. Manganese and iron removal from coal mine drainage by use of a green algae-microbial mat consortium. p. 99-109. In: Proceedings, International Land Reclamation and Mine Drainage Conference, April 24-29, 1994, Pittsburgh, PA.

Stark, L.R., W.R. Wenerick, F.M. Williams, and P.J. Wuest. 1995. The effects of pH, flow rate, and carbon supplementation on manganese retention in mesocosm wetlands. J. Environ. Qual. 24:816-826.

Belzile, N., DeVitre, R. R., and Tessier, A., 1989, In situ collection of diagenetic iron and manganese oxyhydroxides from natural sediments: Nature, v. 340, p. 376-377.

H. R. Diz
Chemical and Biological treatment of acid mine drainage for the removal of heavy metals and acidity
Dissertation submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University - August 1997
http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-81697-135443/unrestricted/etd.pdf

Centre scientifique et technique
Service Environnement et Procédés Industriels
3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34