

Le manganèse dans l'eau - Elimination du manganèse dans l'eau par traitement biologique Manganese in water - An overview of biological treatment

A. Montiel and B. Welte

Volume 3, Number 4, 1990

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705086ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705086ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Montiel, A. & Welte, B. (1990). Le manganèse dans l'eau - Elimination du manganèse dans l'eau par traitement biologique. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 3(4), 469–481. <https://doi.org/10.7202/705086ar>

Article abstract

Manganese is a mineral element which is often found in differing types of water. The manganese content is rather consistent, especially in underground waters. In surface waters, manganese can only be found as a result of an accidental pollution or in rivers supplied with water from a dam whose tank has been seved.

This metal is not dangerous for humans but it can create problems in drinking water as it becomes progressively oxidized and thus precipitates in the water supply. This oxidation can produce direct effects like spots on linen or sanitary appliances, but also indirect effects, like important bacterial developments, as well as bacteria protection against biocides used as bactericidal or bacteriostatic agents.

This study aims at :

1) Underlining the possible effects of manganese in case of an accidental pollution.

2) Underlining how much time the system takes to react to an increased manganese content, given that ferric salts which permanently include manganese (500 to 600 ppm in the 40 % commercial solution) are used in the coagulation phase.

Amongst several methods to eliminate the manganese, the biological oxidation seems to be the most appropriate to this occasional pollution problem. Indeed, if filters are continually contaminated by manganese, the bacteria is likely to oxidize the divalent manganese, resulting in an immediate ceasing of the pollution, without human intervention. This is what the operation aims at.

The existing data regarding the biological elimination of manganese in underground waters shows it to be consistent. There is no such data on manganese elimination by slow sand filtration, in surface waters, in case of a short accidental pollution. As far as slow sand filtration is concerned, the available results only represent waters with consistent manganese contents.

This study has been carried out with a 50 m³/h pilote system, which was located in Paris surroundings. It was supplied with water from the Marne river and combined physicochemical and biological treatments. The physicochemical phase consisted of a coagulation-flocculation-decantation reaction in a pulsator, with ferric chloride including 500 to 600 ppm divalent manganese. Then, it was quickly filtered through sand, at a flow rate of 5 m/h. The water was subsequently poured into a storage tank in which it remained for around two hours. Then, it was filtered through slow sand filters, which biologically treated it. The filters contained 1 m high of sand and the filtration rate was 1 m/h, which allowed the development of a biological membrane on their surfaces.

Simulated manganese pollution tests have been realised as follows :

- water with two different manganese contents have been tested (0.5 and 1 mg/l),

- ammonium ions have been simultaneously added to show a possible inhibition of nitrification.

Each test lasted around two weeks and time was spent as follows :

- polluting agents were continuously added during 3 days (which is the maximum duration of an accidental pollution).

These two tests gave the following results :

1st test (0,5 manganese/l) :

- 35 % of the manganese was eliminated during the coagulation-decantation-quick filtration phase.

- 100 % of the manganese was held lock by the slow sand filtration.

- An important amount of nitrites appeared in water at the end of the treatment, which suggested an inhibition of the nitrification, or a competition between manganese and ammoniacal oxidation.

- After the manganese pollution was stopped, no release of manganese and no inhibition of the nitrification were noticed.

2nd test (1 mg manganese/l) :

- 25 % of the manganese was eliminated during the coagulation-decantation-quick filtration phase.

- 97 % of the manganese was eliminated by slow sand filtration.

- In this case, the ammonium and nitrites were eliminated by the biological filtration, which suggested a readaptation of the bacterial flora to this kind of pollution.

The result showed that the biological chain adapts itself very quickly to a rapid increase in water manganese content (no more than 2 hours). Indeed, the biological membrane, which was already contaminated by a permanent accumulation of manganese, reacted very quickly. The first test shows that nitrites appear and confirms the results that other searchers had already obtained before, in there is competition between nitro bacteria and the bacteria which oxidize manganese.

A less efficient elimination of organic matter also shows competition during the biodegradation phase.

In the second series of tests, a modification of the bacterial flora, due to the first manganese simulated pollution tests, is noticed.

These encouraging results allowed us to propose an original system for water treatment, based on a physicochemical treatment and biological slow treatments and, afterwards, a refining phase with combined ozone and granular actiated carbon.

In addition to its well-known properties, ozone allows to avoid the possible appearance of nitrites in water.

Le manganèse dans l'eau

Elimination du manganèse dans l'eau par traitement biologique

Manganese in water
An overview of biological treatment

A. MONTIEL, B. WELTE¹

RÉSUMÉ

Le manganèse est un élément minéral fréquemment rencontré dans différents types d'eau, surtout souterraines. Dans le cas des eaux de surface, le manganèse peut se trouver lors de pollutions accidentelles où lorsque la rivière reçoit des eaux d'un barrage réservoir en fin de vidange.

Des essais de traitement d'une pollution par du manganèse par filtration lente ont été effectués sur un pilote.

Les essais ont porté sur différentes concentrations de manganèse pendant des périodes de courte durée. La filtration lente semble très efficace pour l'élimination de ce composé, mais il faut noter que la nitrification biologique est altérée par la présence de fortes concentrations de manganèse.

SUMMARY

Manganese is a mineral element which is often found in differing types of water. The manganese content is rather consistent, especially in underground waters. In surface waters, manganese can only be found as a result of an accidental pollution or in rivers supplied with water from a dam whose tank has been sewed.

This metal is not dangerous for humans but it can create problems in drinking water as it becomes progressively oxidized and thus precipitates in the water supply. This oxidation can produce direct effects like spots on linen or sanitary appliances, but also indirect effects, like important bacterial developments, as well as bacteria protection against biocides used as bactericidal or bacteriostatic agents.

1. SAGEP, Eau de Paris, Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris, 9, rue Schoelcher, 75014 Paris, France.

This study aims at :

- 1) Underlining the possible effects of manganese in case of an accidental pollution.
- 2) Underlining how much time the system takes to react to an increased manganese content, given that ferric salts which permanently include manganese (500 to 600 ppm in the 40 % commercial solution) are used in the coagulation phase.

Amongst several methods to eliminate the manganese, the biological oxidation seems to be the most appropriate to this occasional pollution problem. Indeed, if filters are continually contaminated by manganese, the bacteria is likely to oxidize the divalent manganese, resulting in an immediate ceasing of the pollution, without human intervention. This is what the operation aims at.

The existing data regarding the biological elimination of manganese in underground waters shows it to be consistent. There is no such data on manganese elimination by slow sand filtration, in surface waters, in case of a short accidental pollution. As far as slow sand filtration is concerned, the available results only represent waters with consistent manganese contents.

This study has been carried out with a 50 m³/h pilote system, which was located in Paris surroundings. It was supplied with water from the Marne river and combined physicochemical and biological treatments. The physicochemical phase consisted of a coagulation-flocculation-décantation reaction in a pulsator, with ferric chloride including 500 to 600 ppm divalent manganese. Then, it was quickly filtered through sand, at a flow rate of 5 m/h. The water was subsequently poured into a storage tank in which it remained for around two hours. Then, it was filtered through slow sand filters, which biologically treated it. The filters contained 1 m high of sand and the filtration rate was 1 m/h, which allowed the development of a biological membrane on their surfaces.

Simulated manganese pollution tests have been realised as follows :

- water with two different manganese contents have been tested (0,5 and 1 mg/l),
- ammonium ions have been simultaneously added to show a possible inhibition of nitrification.

Each test lasted around two weeks and time was spent as follows :

- polluting agents were continuously added during 3 days (which is the maximum duration of an accidental pollution).

These two tests gave the following results :

1st test (0,5 manganese/l) :

- 35 % of the manganese was eliminated during the coagulation-decantation-quick filtration phase.
- 100 % of the manganese was held back by the slow sand filtration.
- An important amount of nitrites appeared in water at the end of the treatment, which suggested an inhibition of the nitrification, or a competition between manganese and ammoniacal oxidation.
- After the manganese pollution was stopped, no release of manganese and no inhibition of the nitrification were noticed.

2nd test (1 mg manganese/l) :

- 25 % of the manganese was eliminated during the coagulation-decantation-quick filtration phase.
- 97 % of the manganese was eliminated by slow sand filtration.
- In this case, the ammonium and nitrites were eliminated by the biological filtration, which suggested a readaptation of the bacterial flora to this kind of pollution.

The result showed that the biological chain adapts itself very quickly to a rapid increase in water manganese content (no more than 2 hours). Indeed, the biological membrane, which was already contaminated by a permanent accumulation of manganese, reacted very quickly. The first test shows that nitrites appear and confirms the results that other searchers had already obtained before, in there is competition between nitrobacteria and the bacteria which oxidize manganese.

A less efficient elimination of organic matter also shows competition during the biodegradation phase.

In the second series of tests, a modification of the bacterial flora, due to the first manganese simulated pollution tests, is noticed.

These encouraging results allowed us to propose an original system for water treatment, based on a physicochemical treatment and biological slow treatments and, afterwards, a refining phase with combined ozone and granular activated carbon.

In addition to its well-known properties, ozone allows to avoid the possible appearance of nitrites in water.

1 - INTRODUCTION

Le manganèse est présent en quantité très importante dans la nature. Beaucoup de roches métamorphiques et sédimentaires en contiennent. KOTHARI (1988) remarque que dans le sol, il est essentiellement sous forme d'oxyde. Dans les eaux naturelles, il peut avoir quatre origines différentes (KIRCHNER, 1972) :

- les roches où il sera essentiellement sous forme de carbonate,
- les pollutions accidentelles,
- le drainage des sols,
- l'accumulation dans la zone réductrice des barrages réservoirs.

Ce métal ne présente pas de risque majeur pour la santé humaine, mais il peut poser des problèmes dans les eaux de consommation lors de son oxydation lente et sa précipitation dans le réseau de distribution. BOOGERD *et al.* (1987), KOTHARI (1988), O'CONNOR (1986), BURRET *et al.* (1977) ont résumé ces problèmes :

- Il peut donner un goût métallique ou amer à l'eau ;
- Dans certaines conditions, des dépôts d'oxyde de manganèse peuvent se produire causant certains désagréments :
 - taches sur le linge ou sur les sanitaires,
 - encrassement des adoucisseurs d'eau,
 - dégradation de la qualité de l'eau due à un développement bactérien sur le support chimique d'oxyde de manganèse. Cela peut conduire parfois à une réduction du diamètre des tuyaux ou à l'apparition de fortes turbidités dans l'eau distribuée en cas de remise en suspension de ces dépôts ;
- Protection des bactéries contre l'effet biocide du chlore.

Il faut signaler d'autre part, que les traitements de coagulation par les sels de fer ajoutent une quantité importante de manganèse puisque les solutions commerciales de sels de fer peuvent contenir de 500 à 2 000 ppm de manganèse bivalent. Ceci a été considéré par la Société Anonyme de Gestion des Eaux de Paris (SAGEP) dans le cadre de la rénovation d'une de ses usines de traitement d'eau de surface. La SAGEP, pour l'alimentation en eau de Paris, possède trois usines de traitement d'eau de surface. Dans le cadre de la rénovation de l'une d'entre elles, il a été décidé de conserver l'étape de filtration biologique (dite filtration lente) mais de la protéger par un prétraitement chimique de coagulation par des sels de fer.

Le but de l'étude est :

– d'une part de mettre en évidence les possibilités d'élimination du manganèse pouvant provenir d'une pollution accidentelle en sachant que l'utilisation en amont de la filtration lente de chlorure ferrique contenant du manganèse (500 à 700 mg/kg pour le produit utilisé) permet la maintien en permanence dans les filtres de bactéries pouvant oxyder biologiquement cet élément.

– d'autre part de mettre en évidence le temps de réponse du système à toute augmentation de la teneur en manganèse.

1.1 Elimination du manganèse par voie biologique

Avant de rechercher les possibilités d'élimination du manganèse, nous devons voir son état le plus courant. Dans les eaux naturelles, la forme bivalente du manganèse occupe une place très importante (fig. 1). Le manganèse est alors soluble, formant des complexes avec les carbonates sulfates et silicates, ou avec les acides humiques. Ce dernier cas est particulièrement délicat car on se trouve confronté à traiter des eaux très colorées et très riches en manganèse. Dans les eaux de surface, on peut le trouver sous forme matière en suspension ou colloïde. Il est alors tétravalent sous forme de dioxyde de manganèse. Cet état d'oxydation est considéré comme l'état d'oxydation stable et sera donc l'état recherché pour l'élimination chimique du manganèse.

Beaucoup de données existent sur cette voie d'oxydation du manganèse. ROBINSON *et al.* (1985), MOUCHET (1985), POUVREAU (1984) et FRISCHHERZ *et al.* (1982) ont résumé les cinq grandes techniques de démanganisation existant aujourd'hui, ce sont :

- l'oxydation de Mn^{2+} en Mn^{3+} ou Mn^{4+} suivie d'une filtration pour éliminer les précipités formés,
- la séquestration de Mn^{2+} ,
- l'échange d'ions,
- la filtration catalytique,
- le traitement biologique.

Les données existantes portent sur l'élimination du manganèse dans des eaux souterraines où les teneurs sont assez stables. Peu de données existent sur l'élimination du manganèse par filtration lente dans des eaux de surface lors de pollutions accidentelles de courte durée. HATVA (1985/1988) a montré que 94 à 99 % du manganèse étaient éliminés par filtration lente. Ceci avait

été décrit par PIEFRE (1987). Les résultats correspondaient à des teneurs fixes sur de longues périodes. HATVA (1988) a montré que ce traitement était efficace même à basse température et ne semblait pas inhiber la nitrification biologique.

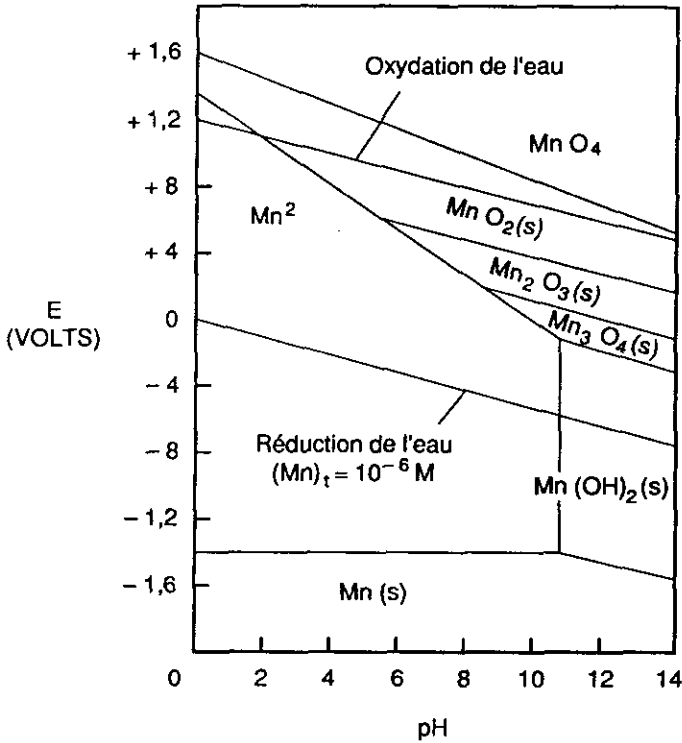


Figure 1 Diagramme EH-pH du système eau - manganèse à 25 °C.
 EH-pH diagram of manganese (temperature 25 °C).
 D'après Morgan-Stumm - 1964.

KIRCHNER *et al.* (1972) et GOUNOT *et al.* (1987) ont étudié l'influence des bactéries sur le comportement du manganèse dans l'environnement. Le diagramme 1 montre l'importance du pH et du potentiel redox. L'insolubilisation : l'activité des bactéries peut provoquer une élévation du potentiel redox conduisant à une oxydation par l'oxygène de l'air du manganèse dissous, ou dans le cas contraire une consommation d'oxygène provoquant ainsi un abaissement du pH et du potentiel redox conduisant à une réduction des oxydes du manganèse.

De nombreuses études ont été faites sur la mise en évidence de bactéries spécifiques de l'oxydation du manganèse SCHWEISFURTH (1972) et HASSELBARTH *et al.* (1973) indiquent que ces bactéries ne forment pas un groupe systématique mais BOOGERD *et al.* (1987) ont montré qu'elles appartiennent

en général à la famille de *Sphaerotilus*, *Leptothrix* et *Metallogenium*. Leur source de carbone peut être différente :

– Les bactéries du type *Siderocapsa* utilisent le carbone de la matière organique pour se développer, provoquant ainsi une élévation du pH et du potentiel redox. C'est ce qu'a montré CZEKALLA (1985). Ceci est illustré figure 2 et HALLBERG (1976) avait montré l'utilisation préférentielle de carbone organique pour la démanganisation biologique en comparant celle-ci à la déferrisation biologique ;

– D'autres bactéries utilisent le dioxyde de carbone comme source de carbone et oxydent le manganèse par une réaction enzymatique. Ceci a été montré par RITTMAN *et al.* (1984), RICHARD (1978) et KJOS (1973). Dans ce cas, la réaction d'oxydation du manganèse a une énergie libre équivalente aux énergies libres d'oxydation de l'ammoniaque et des nitrites. Ceci a été confirmé par MC CARTY (1972) et doit être vérifié dans nos essais.

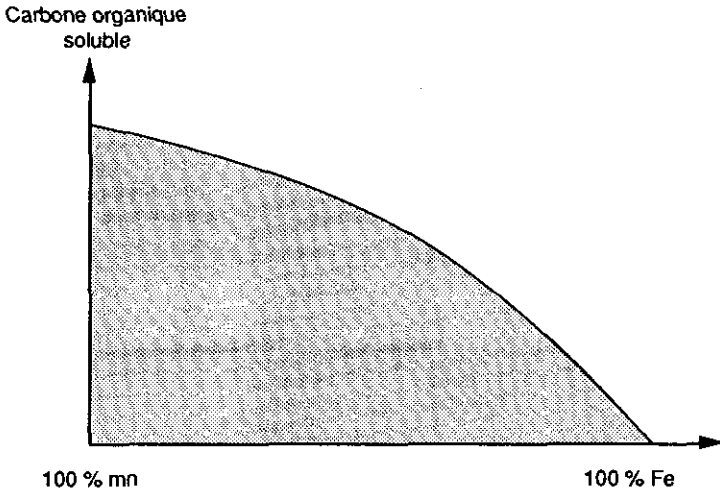


Figure 2 Utilisation préférentielle de carbone organique.
Preferential use of organic carbon for demanganisation.

La démanganisation biologique est utilisée spécifiquement depuis longtemps dans les eaux souterraines. De nombreux exemples sont décrits, soit par traitement directement dans le sol, BERNARD (1984), HALLBERG *et al.* (1976), HASSELBARTH (1971), MENGIS (1984), ANONYME (1984), soit par filtration en milieu ouvert, MOUCHET (1985), LLOYD (1983), MILLINER *et al.* (1988). Pour ce dernier cas, il faut un temps relativement important d'ensemencement des filtres par la flore bactérienne, temps qui peut être réduit par ajout de boues provenant d'autres filtres.

Certaines rivières dont la Marne ont des teneurs variables en manganèse qui peuvent être très différentes d'un jour à l'autre, induisant des problèmes de post-précipitation dans le réseau de distribution. Nous avons voulu vérifier les performances de la filtration biologique à faible vitesse pour l'élimination du manganèse lors de variations importantes des concentrations dans l'eau.

Les questions posées sont :

- L'élimination du manganèse inhibe-t-elle la nitrification biologique ?
- Y a-t-il un temps d'adaptation des bactéries lors d'une augmentation rapide de la teneur en manganèse de l'eau à traiter ? En effet, l'utilisation d'un réactif contenant des traces de manganèse permet d'avoir en permanence une flore bactérienne capable d'oxyder cet élément.

1.2 Etude sur pilote de l'élimination du manganèse

Des essais d'élimination ont été faits sur un pilote de débit 50 m³/h. Ce pilote situé en région parisienne est alimenté par de l'eau de Marne. Il associe un traitement physico-chimique et un traitement biologique. L'étape physico-chimique consiste en une coagulation floculation décantation à l'aide de chlorure ferrique (500 à 600 ppm de Mn⁺⁺) dans un décanteur type superpulsator, suivie d'une filtration rapide sur sable à une vitesse de 5 m/h. L'eau passe ensuite dans une cuve de stockage où elle y séjourne environ deux heures. Ensuite, l'eau passe sur des filtres lents. Ce traitement est dit traitement biologique. Les filtres lents sont remplis de sable sur une hauteur de un mètre et la vitesse de filtration sur ces filtres est de 1 m/h, ce qui permet un développement d'une membrane biologique à la surface de ces filtres.

Les réactifs utilisés sont respectivement du chlorure ferrique comme coagulant et de l'alginate de sodium comme adjuvant de floculation. La dose optimale de chlorure ferrique est fonction de la qualité de l'eau brute et est donc réglée chaque jour par des essais de floculation en Jar-test (35 à 45 ppm). Les doses moyennes de réactifs pendant les essais ont été respectivement 40 ppm pour le chlorure ferrique et 0,5 ppm pour l'alginate de sodium, soit un ajout en manganèse de 17,5 à 22,5 µg/l avec une moyenne de 20 µg/l.

Des essais de pollution simulée au manganèse ont été effectués de la façon suivante :

- deux concentrations de manganèse ont été testées (0,5 et 1 mg/l),
- un ajout simultané d'ions ammonium était effectué afin d'apprécier l'effet éventuel d'inhibition de la nitrification.

Chaque essai a duré environ une semaine et ce temps s'est décomposé de la façon suivante :

- ajout de polluant en continu pendant trois jours (durée maximum d'une pollution accidentelle). Le suivi des concentrations en polluant et en différents paramètres physico-chimiques fut effectué tout le long de la chaîne pilote trois fois par jour. Puis, l'ajout de polluant fut arrêté, mais le suivi des concentrations en polluants et autres paramètres physico-chimiques fut effectué pendant les trois jours consécutifs à l'arrêt de l'injection du polluant, ceci pour voir un éventuel effet rémanent de la pollution simulée. Les paramètres physico-chimiques classiques ainsi que le manganèse ont été dosés selon les normes françaises en vigueur (normes AFNOR).

2 - RÉSULTATS

2.1 Première série d'essais

Le tableau 1 présente les concentrations moyennes des paramètres suivis pendant l'étude pilote avant ajout de polluant. Le tableau 2 nous montre les résultats de la première série d'ajout de polluants. De ces premiers résultats, nous pouvons dire :

- 35 % du manganèse est éliminé par décantation,
- 100 % du manganèse est éliminé par filtration lente,
- une quantité importante de nitrites apparaît sur l'eau filtrée « lente », ce qui laisse supposer une inhibition de la nitrification ou une compétition entre l'oxydation du manganèse et de l'azote ammoniacal : nitrification.

Tableau 1 Moyenne des résultats obtenus sur le pilote.
Ajout de manganèse 0 mg/l. Ajout d'ions ammonium 0 mg/l.

Table 1 Mean of different values and effectiveness of the treatment process before adding pollutants.

	pH	Conductivité μS/cm	Alcalinité °F	NH ₄ ⁺ mg.l ⁻¹	NO ₂ ⁻ mg.l ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg.l ⁻¹	Oxydabilité KMnO ₄ mg.l ⁻¹ O ₂	Mn ⁺⁺ μg.l ⁻¹
Eau brute	8,00	533	23,0	0,25	0,09	15,3	2,55	27
Eau décantée	7,65	544	20,9	0,21	0,10	11,8	1,55	28
Eau filtrée rapide	7,60	546	20,7	< 0,02	0,48	13,7	1,45	< 2
Eau stockée	7,80	549	20,0	< 0,02	0,28	13,9	1,35	3
Eau filtrée lente	7,60	552	19,5	< 0,02	< 0,02	13,2	0,60	5

Tableau 2 Moyenne des résultats de la pollution simulée au manganèse (0,5 mg/l) avec ajout de 0,5 mg/l d'ions NH₄⁺.

Table 2 Mean of results of simulated pollution of manganese (0,5 mg/l) and after an addition of NH₄⁺ ions (0,5 mg/l).

	pH	Conductivité μS/cm	Alcalinité °F	NH ₄ ⁺ mg.l ⁻¹	NO ₂ ⁻ mg.l ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg.l ⁻¹	Oxydabilité KMnO ₄ mg.l ⁻¹ O ₂	Mn ⁺⁺ μg.l ⁻¹
Eau brute ap. ajout	7,85	540	22,2	0,79	0,12	13,5	3,75	450
Eau décantée	7,65	540	20,4	0,79	0,16	11,7	2,45	429
Eau filtrée rapide	7,65	540	20,0	0,32	1,20	14,7	2,40	297
Eau stockée	7,70	534	20,0	0,19	1,00	14,3	2,35	284
Eau filtrée lente	7,75	531	20,0	0,05	0,45	15,0	1,30	< 2

Le tableau 3 nous montre l'efficacité de la chaîne pilote après l'arrêt de l'ajout de polluant : il ne semble pas y avoir de relargage de manganèse et les quantités de nitrites à la sortie du filtre lent sont négligeables, ce qui laisse supposer que la nitrification redémarre.

Tableau 3 Effet éventuel de relargage après arrêt de l'ajout de la première pollution simulée manganèse.

Table 3 Study of an eventual release after the first simulated pollution of manganese.

	NH_4^+ mg.l ⁻¹	NO_2^- mg.l ⁻¹	NO_3^- mg.l ⁻¹	Mn^{2+} µg.l ⁻¹
Eau brute + réactifs	0,37	0,13	12,5	30
Eau décantée	0,30	0,14	13,9	35
Eau filtrée rapide	0,06	0,54	13,8	3
Eau stockée	0,06	0,44	13,7	3
Eau filtrée lente	0,04	0,03	14,2	<2

Nous avons ensuite testé une deuxième concentration en manganèse (1 mg/l) en maintenant l'ajout simultané d'ammoniaque à 1 mg/l. Les résultats sont présentés dans les tableaux 4 et 5 et montrent :

– que la coagulation-floculation-décantation élimine 25 % du manganèse,

– que la filtration lente élimine 97 % du manganèse,

– que l'ammoniaque et les nitrites sont bien éliminés par la filtration lente.

En ce qui concerne l'adaptation de la chaîne biologique à une augmentation brutale de la teneur en manganèse de l'eau, les résultats montrent que l'adaptation est très rapide et ne dure pas plus de deux heures. C'est la raison pour laquelle les résultats donnés ont été des moyennes.

Tableau 4 Effet de la deuxième pollution simulée de manganèse (1 mg.l⁻¹ Mn^{2+} et 1 mg.l⁻¹ NH_4^+).

Table 4 Effect of second manganese pollution (1 mg.l⁻¹ Mn^{2+} and 1 mg.l⁻¹ NH_4^+).

	T °C	pH	Conductivité µS/cm	O_2 dissous	NH_4^+ mg.l ⁻¹	NO_2^- mg.l ⁻¹	NO_3^- mg.l ⁻¹	Oxydabilité KMnO_4 mg.l ⁻¹ O_2	Mn^{2+} µg.l ⁻¹	TAC °F
Eau brute	16,1	7,85	552	7,45	1,34	0,15	13,6	2,25	1 200	23,7
Eau décantée	16,1	7,75	555	–	1,29	0,17	11,0	1,70	1 172	21,2
Eau filtrée rapide	16,1	7,75	554	–	0,52	1,39	12,9	1,80	915	21,0
Eau stockée	16,1	7,75	549	–	0,37	0,89	13,6	1,45	810	20,6
Eau filtrée lente	16,1	7,80	549	–	<0,05	<0,02	14,9	0,85	29	20,6

Tableau 5 Résumé de l'élimination du manganèse en % cumulés par rapport à l'eau brute.

Table 5 Removal of manganese in percentage (calculated in reference to raw water).

Eau brute	Élimination en % cumulés	
	500 $\mu\text{g.l}^{-1}$	1 000 $\mu\text{g.l}^{-1}$
Eau décantée	14,2	5,0
Eau filtrée rapide 5 m/h	40,8	14,4
Eau stockée	52,0	19,0
Eau filtrée biologique 1 m/h	99,8	97,1

3 - DISCUSSION

De ces deux séries d'essais, nous pouvons dire que la filtration lente est efficace pour éliminer le manganèse. Les efficacités différentes des étapes de la filière pilote sont rassemblées dans le tableau 6 et montrent une légère diminution de l'efficacité pour les fortes concentrations en manganèse.

La membrane biologique déjàensemée semble s'adapter très rapidement et nous pensons que des bactéries spécifiques de l'oxydation du manganèse existent déjà dans la membrane puisque l'eau brute ainsi que les sels de fer utilisés pour la coagulation contiennent du manganèse. Nous n'avons pas pu identifier les bactéries responsables de l'oxydation du manganèse, mais il semble tout au moins pour la première série d'essais, que ce soit des bactéries qui utilisent le gaz carbonique comme source de carbone. Le tableau 6 nous montre en effet, une augmentation du pH et du titre alcalimétrique complet à la sortie du filtre lent.

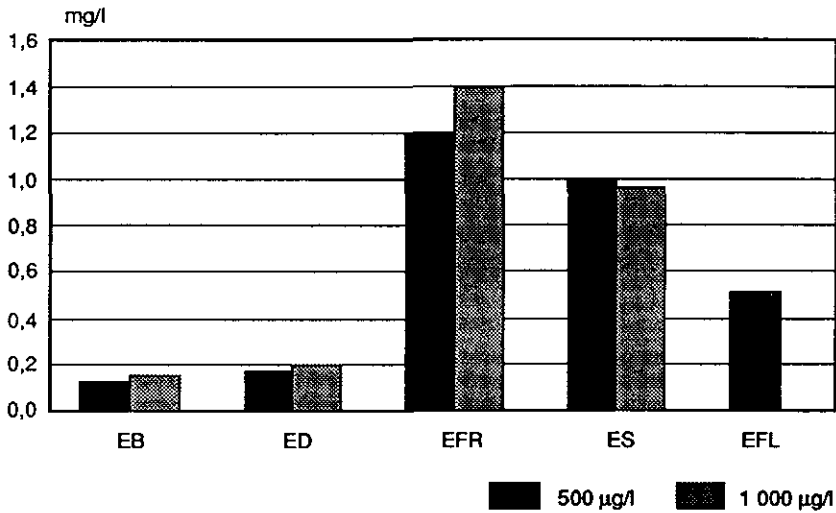
Tableau 6 Pourcentage d'évolution de quelques paramètres par traitement sur pilote.

Table 6 Percentage of variation of some parameters on the pilot plant.

	Avant ajout de polluant	Après ajout (1)	Après ajout (2)
% élimination oxydabilité	-76 %	-65 %	-62 %
% variation TAC	-15 %	-10 %	-9 %
% élimination Mn^{2+}	-81 %	-99 %	-97 %

Nous avons observé dans nos premiers essais, une augmentation de la concentration en nitrites à la sortie des filtres lents (fig. 3) ce qui confirme ce qui avait été trouvé par MC CARTY (1972), RITTMAN (1984) et RICHARD (1978) : il

Il y a compétition pour le CO_2 entre les bactéries nitrifiantes et les bactéries qui oxydent le manganèse. D'autre part, on observe une moins bonne élimination de l'oxydabilité au permanganate de potassium, ce qui suggère la compétition entre les bactéries du manganèse et les bactéries responsables de la biodégradation du carbone organique.



EB : eau brute – *raw water*
 ED : eau décantée – *settled water*
 EFR : eau filtrée rapide – *rapid filtered water*
 ES : eau stockée – *stored water*
 EFL : eau filtrée lente – *slow sand-filtered water*

Figure 3 Valeurs moyennes des nitrites aux différentes étapes du traitement (mg/l NO_2^-)

Mean values of nitrites at different steps of treatment.

Lors du deuxième essai, la nitrification sur les filtres biologiques semble très bonne, tout comme l'élimination du manganèse. On peut donc penser dans ce cas, qu'il y a eu adaptation des différentes bactéries et éventuellement développement d'autres bactéries qui n'utilisent pas la même source de carbone pour se développer. Cette sélection ayant été induite lors de la première pollution simulée à 500 µg/l effectuée la semaine précédente.

4 - CONCLUSION

Les traitements physico-chimiques classiques ne permettent pas facilement l'élimination du manganèse surtout lors de pollution accidentelle de

courte durée (trois jours). Par contre, le manganèse est bien éliminé par filtration lente, surtout quand celle-ci reçoit en continu des teneurs en manganèse de l'ordre de la dizaine de µg/l.

Néanmoins, en cas de pollution accidentelle par du manganèse, on peut avoir inhibition de la nitrification biologique sur les filtres lents, conduisant à une quantité importante de nitrites dans l'eau filtrée biologiquement. Il faudra donc prévoir une étape d'oxydation (ozone) permettant après les filtres biologiques, d'éliminer les nitrites éventuellement formés. C'est ce qui a été prévu dans la nouvelle filière de traitement de l'usine d'Ivry où le couple ozone/charbon actif permet l'affinage final de l'eau.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANONYME, 1984. Removing iron and manganese from groundwater. *J. Am. Water Works Assoc.*, 75 (11) : 67-92.
- BERNARD C., 1984. La méthode vyredox pour la déferri-sation et la démanganisation des eaux souterraines. *Journées Information Eau*, Poitiers, 1-11.
- BOOGERD F.C., VRIND J.P.M., 1987. Manganese oxidation by *Leptothrix discophora*. *J. Bacteriol.*, 489-494.
- BULL R.J., CRAUN G.F., 1977. Health effects associated with manganese in drinking water. *J. Am. Water Works Assoc.*, 69 (12) : 662-663.
- CZEKALLA C., MEVIUS W., HANERT H., 1985. Quantitative-removal of iron and manganese by microorganisms in rapid sand filters (in situ investigations). *Water Suppl*, 3 (1) : 111-123.
- FRISCHHERZ H., SUNG H., ZEROBIN W., 1982. Vergleichende Versuche zur Enteisung und Entmanganung mit Chemisch – physikalischen und biologischen Methoden. *Oster. Wasserwirtschaft*, 34 (9/10) : 204-211.
- GOUNOT A.M., DIRUGGIERO J., HAROUX C., 1987. Transformations bactériennes du manganèse dans les eaux souterraines. Exemple de la nappe aquifère de l'île de la Motte. Colloque Association Verseau – Association des Géologues du Sud-Ouest, Montpellier, France.
- HALLBERG R.O., MARTINELL R., 1976. Vyredox – in situ purification of groundwater. *Ground Water*, 14 (2) : 88-93.
- HALLBERG R.O., 1975. Vyredox – A method for removing iron and manganese from groundwater. Congrès Jönkopin, Norvège.
- HASSELBARTH U., LUDEMAN D., 1971. Die biologische Enteisung und Entmanganung. *Vom Wasser*, 38 : 233-253.
- HASSELBARTH U., LUDEMAN D., 1973. Removal of iron and manganese from ground water by microorganisms. *Water Treatment Examination*, 22 (1) : 62-77.
- HATVA T., SEPPANEN H., VUORINEN A., CARLSON L., 1985. Removal of iron and manganese from ground water by reinfiltration and slow sand filtration. *Aqua Fenn.*, 1 (2) : 211-225.
- HATVA T., 1988. Treatment of groundwater with slow sand filtration. *Water Sci. Technol.*, 20 (3) : 141-147.
- KIRCHNER W.B., GRABOWSKI S., 1972. Manganese in lacustrine ecosystems : a review. *Water Resources Bull.*, 8 (6) : 1259-1264.
- KJOS D.J., FURGASON R.R., EDWARDS L.L., 1973. Ozone treatment of potable water to remove iron and manganese : preliminary pilot plant results and economic evaluation. Congrès International Ozone Institute USEPA, Waterbury, USA.
- KOTHARI N., 1988. Groundwater, iron and manganese : an unwelcome trio. *Water Engr.*

- Manag.*, 2 : 25-26.
- LLOYD A., GRZESKOWIAK R., RENDHAM J., 1983. The removal of manganese in water treatment clarification processes. *Water Res.*, 17 (11) : 1517-1523.
- Mc CARTHY P.L., 1972. Stoichiometry of biological reactions. Intl. Conf. toward a unified concept of biological waste treatment design. (USA).
- MENGIS H., 1984. Viredox – eine wirtschaftliche Methode zur Enteisenerung und Entmanganung von Grundwasser. *Gas – Wasser – Abwasser*, 64 (9) : 595-598.
- MILLINER R., BOWLES D.A., BRETT R.W., 1972. Biological pretreatment at Hewkesbury. *Water treat. exam.*, 21 (4) : 318-326.
- MORGAN J.J., STUMM, 1964. Colloid chemical properties of manganese dioxide. *J. Colloid. Sci.*, 19 (4) : 437.
- MOUCHET P., 1975. Etude bibliographique de la déferrisation de la démanganisation des eaux profondes. *Rapport Degrémont*.
- MOUCHET P. *et al.*, 1985. Elimination du fer et du manganèse contenus dans les eaux souterraines : problèmes classiques, progrès récents. *Water Supply*, (3) : 137-149.
- PIEFRE, 1987. *Zeit. Gasbedeuchtung Wasserversorgung*, (30) : 536.
- POUVREAU P., 1984. Elimination spécifique du fer et du manganèse. *J. Franç. Hydrol.*, 15 (fasc. 2) : 169-179.
- RICHARD Y., DAUTHUILLE P., 1988. La démanganisation biologique. Un exemple d'installation industrielle, l'usine de Sorgues. *Congrès Association Générale Hygiénistes et Techniciens Municipaux – Avignon*, France.
- RITTMAN B.E., SNOEYIN V.L., 1984. Achieving biologically stable drinking water. *J. Am. Water Works Assoc.*, 10 : 106-114.
- ROBINSON R.B., BROWMAN M.G., HOLDEN J.M., 1985. Iron and manganese treatment by the addition of sodium silicate and chlorine. *Proc. Am. Water Works Assoc.*, Denver, USA.
- SCHWEISFURTH R., 1972. Manganoxydierende Mikroorganismen in Trinkwasserversorgungsanlagen. *gwf-Wasser/Abwasser*, 113 H (12) : 562-572.