

## Enlèvement de la matière organique dans les filtres CAB

### Removal of organic matter in BAC filters

N. MERLET<sup>1</sup>, M. PREVOST<sup>2</sup>, Y. MERLET<sup>1</sup>, J. COALLIER<sup>3</sup>

Reçu le 12 novembre 1991, accepté pour publication le 31 juillet 1992\*.

#### SUMMARY

The biodegradable organic fraction of the dissolved organic carbon (DOC) is mainly responsible for growth of microorganisms in water distribution network. Utilisation of high chlorine dosages is often used for controlling this regrowth, but the presence of high contents of DOC results in a large chlorine demand and in the formation of undesirable by-products. Biological activated carbon (BAC) filtration can reduce the regrowth potential by removing biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) and some of the side effects of chlorination.

This paper presents results of a study performed at the Ste Rose water treatment plant (110 000 m<sup>3</sup>/d) situated in the city of Laval (Quebec - Canada) in order to get better understanding of the elimination of DOC and chlorine demand by the processes involved in biological filtration (combination of ozonation and granular activated carbon filtration). The plant has used BAC filtration at full scale since 1984 and this research was part of a large research effort to evaluate and optimize biological treatment for North American conditions (PREVOST, 1991). Ozonation is applied at a dosage of approximately 1.5 mg/l adjusted to maintain an ozone residual of 0.4 mg/l after 8 minutes of contact. The carbon filters are equipped with 2 m of media and are operated at a rate of 5-10 m/h; sampling ports are available on 10 different depths in the bed.

The major objective of this study was to determine the parameters to optimize BDOC removal by BAC filtration in order to reduce the chlorine demand of the plant effluent. To achieve this, a number of water quality parameters were

1. Laboratoire de chimie de l'eau et des nuisances, URA CNRS n° 1468, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, 40, av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex, France.
2. Ecole Polytechnique de Montréal, Département Génie Civil - Environnement, 2900, Bd Edouard Montpetit, Case Postale 6079, Succ. A, Montréal (Québec), Canada H3C 3A7.
3. Ville de Laval, Laboratoire d'expertises, Service du Génie, Division Environnement, 2, rue Hotte, Laval (Québec), Canada H7N 1A2.

\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 juin 1993.

measured at different depths in the BAC filters : DOC, BDOC, short and long term chlorine demand, ammonia (fig. 1, 2, 3 and 4). A Dohrman DC 80 analyser was used for the determination of DOC. Chlorine demand is performed using a chlorination dosage adjusted by a ratio of 2 mg of chlorine per mg of DOC, incubation was done at pH 7 and 20 °C and residual chlorine is measured at different times by the DPD method. BDOC was measured at 20 °C by SERVAIS method (SERVAIS *et al.*, 1987). Additional characterization of organic matter was performed by ultrafiltration (UF) in stirred cells (Amicon 8400) to identify the size of the molecules more likely to be eliminated.

Molecular size distributions of the dissolved organic matter of raw and treated water, determined using ultrafiltration, show large seasonal differences resulting in significant changes of DOC (table 1) and chlorine demand reduction (table 2). The fractionning by UF was performed on ozonated water and in BAC filtered water for various empty bed contact times (EBCT) ; it shows that BAC filtration does not affect significantly the distribution of the different sizes of molecules as measured through DOC evolution (fig. 8).

The removal of DOC in the BAC filters is associated with bacterial degradation as measured through BDOC (fig. 5). Monitoring of filters showed that BDOC removal is maintained (50 – 100 %) whatever the temperature (1 °C during 5 months in winter and sometimes as high as 28 °C in summer) and the organic composition of the ozonated water. The removal of BDOC is associated with a significant reduction of the short and long term chlorine demand (fig. 6). The results demonstrate that BDOC which is a part of DOC removed by biological filtration, is more reactive to chlorine than refractory carbon (fig. 7). However, if it is possible to correlate these two parameters for one type of water, no correlation could be established for the entire study because of the variations of chlorine reactivity of the refractory organic carbon.

The use of UF techniques, linked to the monitoring of various parameters (DOC, chlorine demand) during a batch incubation of the various size fractions, enables us to precise their biodegradable character (fig. 9 and 10). Ozonated water was ultrafiltered and the different ultrafiltrates were incubated for 35 days ; BDOC and chlorine demand were measured on samples taken from the incubation bottles at different times of incubation (fig. 11). The data indicate that the degree of biodegradability differs among different molecular weight fractions.

The highest molecular weight fraction (> 10 000 daltons) is the least bioeliminable and the fraction in the low molecular weight (< 1000 daltons) represents more than 50 % of BDOC and chlorine demand. However the smallest molecules (< 500 daltons) seem stable and they go through the filter without significant changes neither in DOC nor in chlorine demand. As for the medium fraction (between 1000 and 10 000 daltons), it is significantly bioeliminated but this BDOC reduction is not associated with a large chlorine demand removal. On the opposite, the removal of the chlorine demand of the largest molecules (> 10 000 daltons), without any carbon elimination during incubation, suggests that these molecules undergo important structural changes under the action of biological treatment.

**Key-words :** drinking water, activated carbon, organic matter, biodegradation, biodegradable dissolved organic carbon (BDOC), chlorine demand, ultrafiltration.

## RÉSUMÉ

Cet article présente les résultats d'une étude sur le traitement par filtration sur charbon actif biologique (CAB), utilisé en usine de production d'eau potable en second étage de filtration, en aval d'une étape d'ozonation. L'objectif principal de cette étude était de caractériser la matière organique bioéliminée au cours de la filtration sur charbon actif afin d'obtenir une meilleure compréhension de l'abattement du carbone organique dissous (COD) et de la demande en chlore par ce procédé. Le carbone organique dissous biodégradable (CODB) éliminé au cours de ce traitement peut être corrélé à l'abattement de la demande en chlore et ce CODB présente une réactivité au chlore supérieure à celle du carbone organique rétractaire.

Le couplage de techniques d'ultrafiltration au suivi des différentes fractions en cours d'incubation en batch pendant 35 jours avec un inoculum de bactéries indigènes libres, permet de préciser la nature des molécules susceptibles d'être bioéliminées et d'appréhender leur impact sur la demande en chlore de l'eau issue du traitement biologique. La nature de la matière organique présente dans l'eau en amont des filtres varie considérablement au cours de l'année ; ainsi, en été, une augmentation importante de la fraction de molécules de haute masse molaire (> 10000 daltons) est observée. La filtration biologique n'affecte pas de manière significative la répartition des différentes tailles de molécules et de petites molécules (< 1000 daltons) peuvent être difficiles à bioéliminer sur un filtre biologique.

**Mots clés :** eau potable, charbon actif, matière organique, biodégradation, carbone organique dissous biodégradable (CODB), demande en chlore, ultrafiltration.

## 1 - INTRODUCTION

La présence dans les eaux d'une fraction biodégradable du carbone organique dissous favorise les processus de recroissance bactérienne dans les réseaux de distribution (VAN DER KOOIJ *et al.*, 1982 ; HUCK, 1990). Elle nécessite par conséquent l'application de taux de chloration importants, ce qui induit la formation de composés organohalogénés indésirables, ainsi que des problèmes de goûts et d'odeurs. Pour éviter ces problèmes, et pour satisfaire aux nouvelles normes de qualité des eaux potables, le traitement de l'eau potable fait de plus en plus souvent appel à la filtration biologique, ce qui permet de réduire considérablement les risques de la chloration en diminuant la demande en chlore (BABLON, 1986 ; PREVOST, 1991) et par suite la formation de composés organohalogénés (ANDERSON, 1990 ; SHUKAIRY, 1990).

Bien que la filtration sur charbons actifs biologiques conduise à de bons résultats dans de nombreuses usines (BABLON, 1986 ; BOUILLOT, 1990 ; HUCK *et al.*, 1990 ; PREVOST *et al.*, 1989 et 1990) certains problèmes demeurent encore pour optimiser l'enlèvement du carbone organique dissous biodégradable (CODB) par cette technique. Or, la matière organique des eaux naturelles est constituée d'un mélange complexe et changeant de macromolécules

(substances humiques, polysaccharides, acides aminés...) dont les propriétés spécifiques peuvent présenter une incidence considérable sur l'efficacité des traitements utilisés (BRUCHET *et al.*, 1990). En effet, les mécanismes d'action des oxydants utilisés à l'usine (ozone -- chlore) ont fait l'objet de nombreuses études sur une grande variété de composés organiques susceptibles d'être présents dans les eaux à traiter (DORE, 1989 ; LEGUBE *et al.*, 1990 ; LANGLAIS *et al.*, 1990) et une connaissance même approximative de la composition du carbone organique dissous (COD) pourrait permettre l'optimisation de l'élimination de la matière organique par couplage ozonation/filtration sur charbon actif biologique (CAB), ainsi qu'un abattement des taux de chloration appliqués en fin de filière.

Dans ce but, nous nous sommes fixés comme objectif de déterminer les paramètres permettant d'optimiser l'enlèvement de la matière organique biodégradable dans les filtres CAB afin de réduire la demande en chlore et le potentiel nutritif des bactéries à la sortie de l'usine. En conséquence, après avoir caractérisé les principaux paramètres de suivi de l'évolution de la qualité de l'eau dans les filtres, nous avons tenté en utilisant les techniques d'ultrafiltration de caractériser la matière organique éliminée par filtration biologique et de préciser les tailles de molécules présentes susceptibles d'être bioéliminées.

## 2 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

### 2.1 Caractéristiques de l'installation

L'étude est conduite sur les filtres CAB de l'usine de Sainte Rose (Laval-Québec), qui a une capacité nominale de 110 000 m<sup>3</sup>/j.

L'eau brute provient de la rivière des Mille-Iles ; elle présente une charge organique élevée (COT de 5 à 10 mg.l<sup>-1</sup>) et est sujette à des variations saisonnières importantes en composition et en température (1 à 28 °C).

La chaîne de traitement est la suivante : coagulation/floculation – décantation – filtration sur sable/anthracite – ozonation – filtration sur CAB – ajustement du pH – désinfection.

Les contacteurs à CAB de 2 mètres de hauteur utilisent plusieurs types de charbon ; la vitesse de filtration est de 10 m.h<sup>-1</sup> ce qui assure des temps de contact de l'ordre de 20 minutes. Les deux filtres étudiés contiennent des charbons différents : le charbon n° 1 (PICABIOL), d'origine végétale est caractérisé par une structure macroporeuse (10 – 100 µm), alors que le charbon n° 2 (CALGON F-400), d'origine bitumeuse ne comporte que des micropores (<< 0,1 µm). Des systèmes d'échantillonnages répartis à 10 profondeurs sur ces deux filtres permettent de suivre les variations des paramètres de traitement à différents temps de contact.

## 2.2 Méthodes analytiques

### 2.2.1 Analyses du COT et du COD

Le carbone organique total (COT) est mesuré à l'aide d'un analyseur DOHRMAN DC 80 étalonné avec une solution d'hydrogénophthalate de potassium à 10 mg de carbone par litre ; des contrôles fréquents d'étalons intermédiaires à 2 et 5 mg.l<sup>-1</sup> de carbone organique permettent de vérifier la linéarité de l'analyseur. L'analyse du carbone organique dissous (COD) est effectuée après une filtration sur filtres MILLIPORE de 0,22 µm (réf. GSWP 047 SO) préalablement rincés à l'eau ultrapure.

Toutes les analyses sont réalisées en duplicata ou en triplicata ; l'incertitude ainsi obtenue est de l'ordre de 0,1 mg.l<sup>-1</sup>.

Les échantillons qui doivent être stockés sont conservés à 4 °C, dans des flacons en verre, après ajout d'acide phosphorique (pH < 2) pour éviter toute évolution par voie biologique.

### 2.2.2 Mesure de la demande en chlore

Toutes les chlorations sont effectuées à 20 °C par ajout de microvolumes d'une solution de chlore titrant environ 2 g.l<sup>-1</sup>. Le taux de chlore appliqué est fixé à 2 mg de chlore par mg de COT initial et en raison du faible pouvoir tampon de l'eau de l'usine, toutes les chlorations sont réalisées en tamponnant le milieu à pH 7,0 (tampon phosphates). Toutes les chlorations sont réalisées en duplication à l'obscurité.

Après le temps de contact souhaité (0 à 200 heures), le chlore résiduel libre est mesuré par la méthode à la DPD (AFNOR 1987).

### 2.2.3 Mesure du CODB

La méthode choisie pour cette étude est celle de SERVAIS *et al.* (1987) avec un inoculum mixte indigène constitué de bactéries en suspension. Cet inoculum est extrait des filtres biologiques selon la méthode décrite par PREVOST (1991). La différence de mesure du COD avant incubation et après 30 jours d'incubation à 20 °C donne la valeur du CODB. L'obtention d'une précision acceptable ( $\pm 0,1$  mg.l<sup>-1</sup>) nécessite des précautions analytiques très rigoureuses.

### 2.2.4 Analyse de l'azote ammoniacal

Cette analyse est réalisée par la méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol (AFNOR 1975) qui conduit à une très bonne précision ( $\pm 2$  µg.l<sup>-1</sup>) pour des teneurs supérieures à 5 µg.l<sup>-1</sup>.

## 2.3 Ultrafiltration

L'ultrafiltration a été réalisée sur des cellules agitées de marque AMICON (modèle 8400) de 400 ml de capacité avec des membranes YC 05, YM 1, YM 10, YM 30 présentant des seuils de coupure respectivement à 500, 1 000,

10 000 et 30 000 daltons. Les membranes utilisées sont soigneusement rincées (eau chlorée – eau ultrapure) pour éliminer tout relargage de composé organique. L'ultrafiltration est effectuée à 20 °C sous une pression d'azote de 5 à 25 psi et toutes les manipulations sont réalisées en parallèle sur des échantillons de même origine.

Précisons à ce stade qu'en raison de la technique utilisée (membranes) et des difficultés liées à la détermination des tailles des molécules, nous ne parlerons que de masse molaire apparente en gardant en mémoire le domaine d'imprécision de l'ultrafiltration.

En outre, afin de limiter au maximum les interférences, le volume ultrafiltré a toujours été inférieur à 60 % du volume initial d'échantillon placé dans la cellule.

### 3 - RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Évolution de la qualité de l'eau dans les filtres CAB

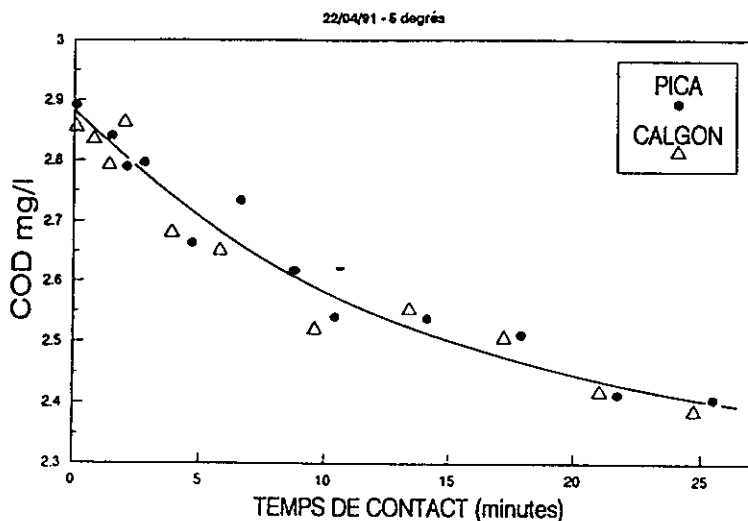
Des bilans de fonctionnement, effectués périodiquement sur l'usine (8 à 10 échantillonnages complets par an) permettent de suivre les différents paramètres sur l'ensemble des points de prélèvements des filtres CAB. Les filtres à charbon actif contiennent 2 m de matériau filtrant et travaillent à des vitesses de passage de 5 à 10 m.h<sup>-1</sup> ; les filtres n° 1 (Pica) et n° 2 (Calgon) totalisent au début de cette campagne respectivement 6 mois et 4 ans de fonctionnement.

Le temps de contact exprimé dans l'ensemble des courbes est le temps de contact en fût vide ; cette unité, bien que traditionnellement employée ne traduit cependant pas le temps de contact réel de l'eau dans le filtre.

##### 3.1.1 Profils d'enlèvement du COD dans les filtres CAB

Les profils de COD obtenus avec les charbons 1 et 2 lors de l'échantillonnage du 22/04/91 (température de l'eau = 5 °C) sont présentés sur la figure 1. L'enlèvement est progressif dans les filtres et il est sensiblement le même pour les 2 types de charbon (Pica ou Calgon).

Il faut également préciser que l'allure de ces profils et l'amplitude de l'abattement de la matière organique varie avec la nature de l'eau et/ou sa température. Ainsi en période hivernale ( $\theta_{\text{eau}} = 1$  °C), l'abattement s'effectue dans toute la profondeur du filtre, mais il est de faible amplitude (0 à 15 % du COD) alors qu'en période estivale ( $\theta_{\text{eau}} = 20$  à 25 °C) un abattement rapide est observé en surface des filtres CAB et il peut atteindre 25 à 30 % du COD présent dans l'eau ozonée en amont des filtres.



**Figure 1** Enlèvement du COD dans les deux filtres CAB.  
*DOC removal in the 2 BAC filters.*

### 3.1.2 Enlèvement de l'azote ammoniacal

L'azote ammoniacal, présent dans l'eau brute à des concentrations faibles (30 à 80  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) peut subir une nitrification au sein des filtres à charbon actif. Cette nitrification se produit sur certains charbons, principalement en période tempérée ou chaude (*fig. 2*).

La différence observée sur les 2 filtres pour l'élimination de l'ammoniaque peut vraisemblablement être reliée à la structure macroporeuse du charbon PICABIOL, les macropores pouvant servir de sites d'attachement protégés pour la biomasse bactérienne nitrifiante.

### 3.1.3 Enlèvement de la demande en chlore

La réduction de la demande en chlore par la filtration biologique varie de manière significative avec la température de l'eau et/ou sa composition comme l'a montré PREVOST (1991) sur l'eau de l'usine. Pour un faible temps de chloration (4 h), ce qui représente assez bien l'eau à la sortie de l'usine, l'enlèvement peut varier de 25 à 60 % alors qu'une chloration à long terme (7 jours et plus) présente un enlèvement généralement plus faible (15 à 43 %). Un exemple de profil obtenu est présenté à la figure 3 pour les deux filtres à différents temps de chloration.

Sur le filtre CALGON qui n'élimine pratiquement pas l'ammoniaque l'abattement de la demande en chlore à court ou à long terme par filtration biologique est de l'ordre de 0,7 à 1  $\text{mg.l}^{-1}$ , ce qui représente 31,7 % de la demande en chlore 4 h et seulement 23,7 % de la demande en chlore 168 h.

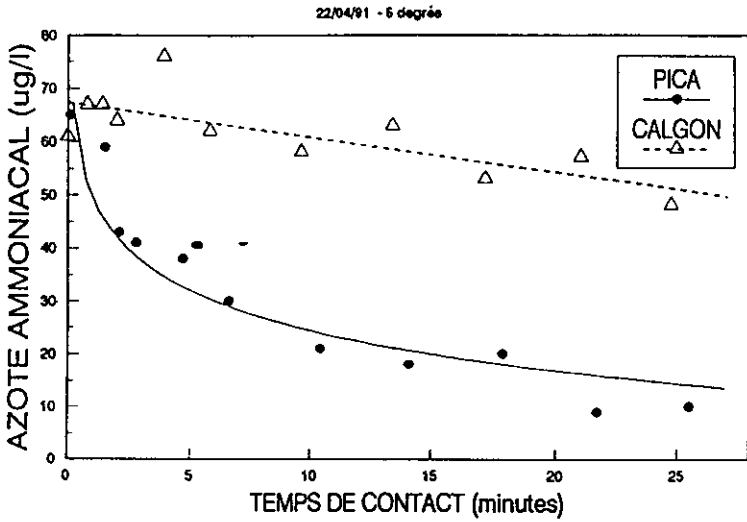


Figure 2 Enlèvement de l'azote ammoniacal dans les filtres CAB Pica et Calgon.  $NH_4^+$  removal in the Pica and Calgon BAC filters.

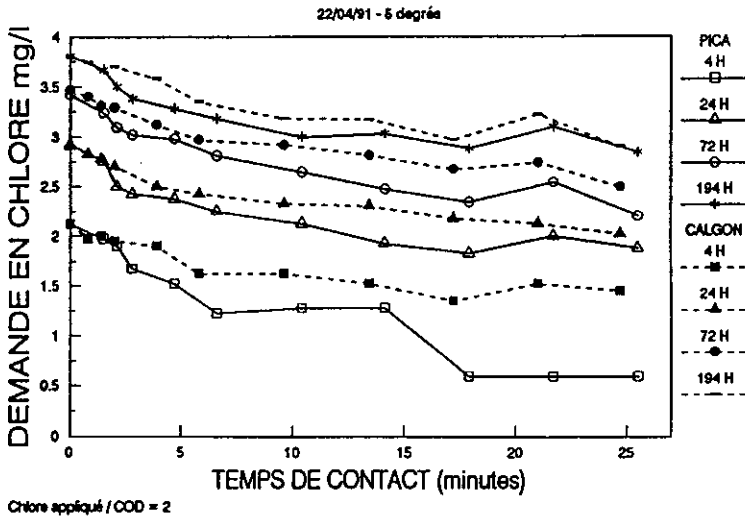


Figure 3 Abattement de la demande en chlore à court ou long terme dans les deux filtres en fonction du temps de passage en fût vide. Short and long term chlorine demand removal in the two filters versus the empty bed contact time.



### 3.1.4 Biodégradation de la matière organique

Les performances des filtres à CAB présentent des fluctuations notables au cours de l'année. Ainsi, PREVOST (1991) a pu montrer que pendant la période froide ( $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant environ 5 mois) le CODB présent est le plus souvent inférieur à  $0,4\text{ mg.l}^{-1}$  dans l'eau ozonée qui arrive sur les filtres CAB, et la filtration biologique en élimine  $0,2$  à  $0,4\text{ mg.l}^{-1}$ . Dans les eaux chaudes, le CODB présent peut atteindre  $0,5$  à  $0,8\text{ mg.l}^{-1}$  et le traitement biologique en dégrade  $0,4$  à  $0,7\text{ mg.l}^{-1}$  (PREVOST, 1991). La filtration biologique, telle quelle est pratiquée à l'usine avec des temps de contact de l'ordre de 20 minutes, assure généralement 80 % de l'enlèvement du CODB. Cependant, il a été possible d'observer dans quelques rares cas, une élimination très faible ( $0,1$  à  $0,2\text{ mg.l}^{-1}$ ) du carbone organique non biodégradable, qui pourrait être attribuée à des phénomènes d'adsorption sur le charbon actif.

Un exemple de profil d'élimination du CODB obtenu le 22/04/91 pour une eau à  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  est présenté sur la figure 4. Dans ces conditions, l'enlèvement du CODB est rapide dans les couches supérieures du filtre, mais une concentration résiduelle notable du CODB traverse ce dernier. La fraction du CODB non éliminée après 25 minutes de temps de contact apparent représente vraisemblablement une fraction de matière organique lentement biodégradable et les variations saisonnières du CODB résiduel pourraient alors être attribuées à une modification de la nature des matières organiques présentes dans l'eau.

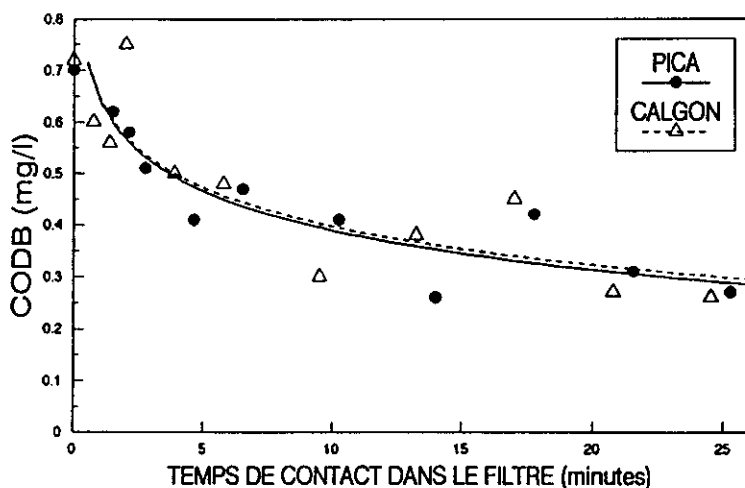


Figure 4 Evolution du CODB dans les filtres CAB en fonction du temps de passage en fût vide.

*BDOC evolution in BAC filters versus the empty bed contact time.*

Cette dégradation du CODB dans le filtre a pu être associée à la réduction du COD, comme le montrent les courbes de la figure 5, qui rapportent pour les 2 charbons utilisés l'élimination du COD et du CODB aux différentes hauteurs de prélèvement. Ces résultats montrent donc que, dans ce cas particulier, aucune élimination significative du carbone organique réfractaire n'a été réalisée sur les filtres.

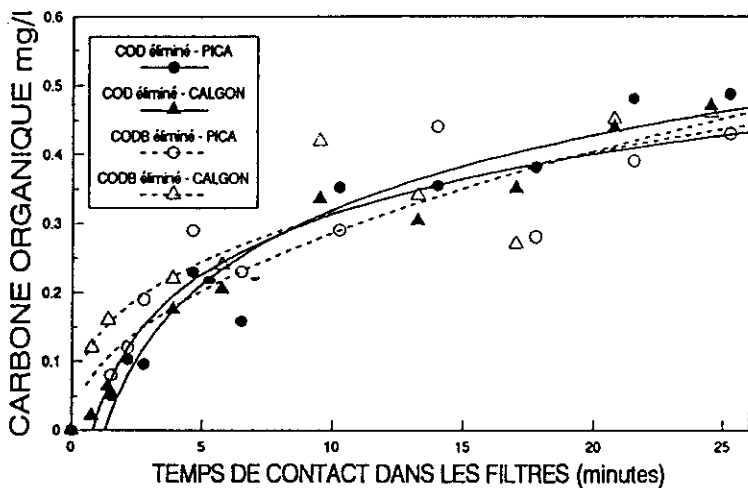


Figure 5 Elimination du COD et du CODB en fonction du temps de passage en fût vide.

*DOC and BDOC elimination versus the empty bed contact time.*

En conséquence, et en l'absence d'autres hypothèses, il semblerait que l'élimination du COD sur le filtre CAB et la diminution du CODB, tel que mesuré par la méthode de SERVAIS *et al.* (1989), présentent une bonne similitude ; ceci tendrait à montrer que la matière organique biodégradable mesurée par le CODB représente correctement celle qui est effectivement éliminée sur les filtres.

### 3.1.5 Corrélation CODB/demande en chlore

Si l'on observe les variations respectives du COD et de la demande en chlore éliminée sur les filtres CAB (*fig. 6*), on s'aperçoit qu'une élimination de 15 à 17 % du COD conduit à un abattement de 23 à 26 % de la demande en chlore à long terme. Cette observation qui semble assez générale à ce stade du traitement (PREVOST *et al.*, 1990) laisse à penser que le CODB est plus réactif avec le chlore que ne l'est le carbone organique réfractaire.

Il est alors possible de tenter de corréler le CODB et la demande en chlore, ce qui permettrait de connaître rapidement l'impact de l'élimination de tout ou partie du CODB sur la demande en chlore. De telles corrélations ont été testées par PREVOST (1991) dans une étude antérieure. Les résultats obtenus lors de l'échantillonnage du 22/04 sont illustrés sur la figure 7. Seules les données du charbon CALGON ont été exploitées, car l'élimination d'ammoniacque y est suffisamment faible ( $< 10 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) pour ne pas interférer significativement sur l'évolution de la consommation en chlore. Les prélèvements effectués sur le filtre CAB pour différents temps de contact (11 hauteurs réparties sur le filtre) ont permis de reporter la demande en chlore (à court, moyen ou long terme) en fonction de la valeur du CODB.

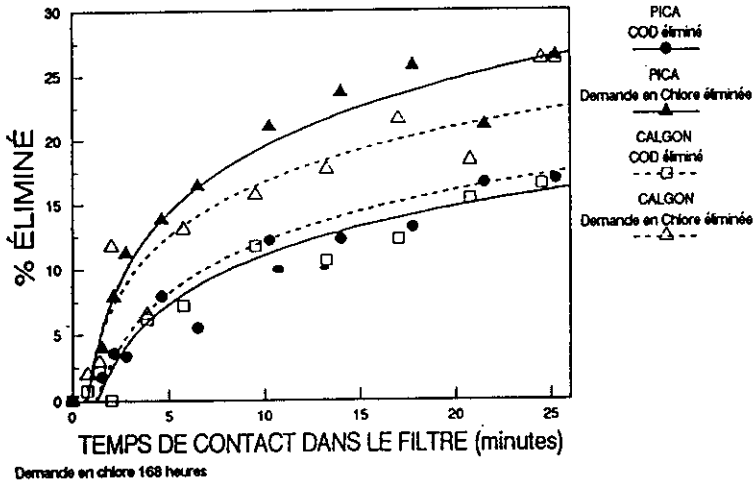


Figure 6 Rendement d'élimination du COD et de la demande en chlore en fonction du temps de passage en fût vide.

*Removal yield for DOC and chlorine demand versus the empty bed contact time.*

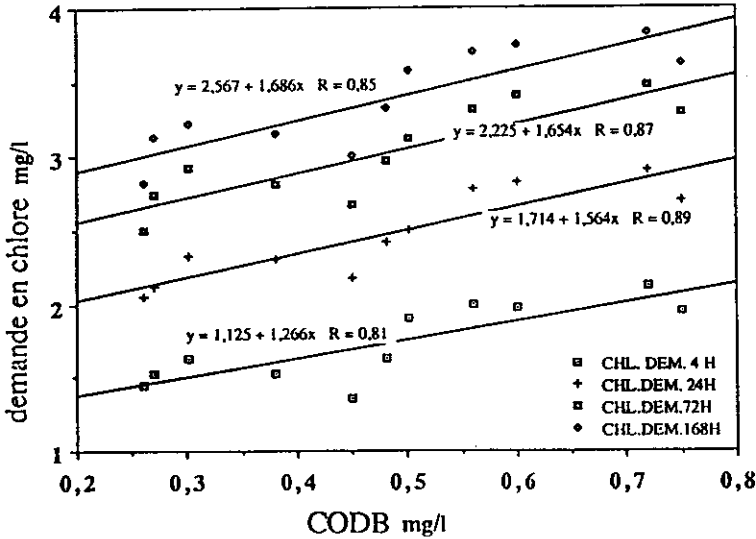


Figure 7 Corrélation CODB/demande en chlore.

*BDOC/chorine demand correlation.*

L'ensemble des résultats obtenus présente des coefficients de corrélation satisfaisants compte tenu de la précision des techniques analytiques concernées. L'enlèvement de la matière organique biodégradable se traduit généralement par une diminution importante de la demande en chlore. Les droites observées sont de la forme :

$$\text{Demande en chlore} = a (\text{CODB}) + b$$

où "b" représente la demande en chlore (à court, moyen ou long terme) de la matière organique non biodégradable et "a" caractérise la demande en chlore du carbone organique réfractaire. Les paramètres a et b dépendent non seulement des caractéristiques intrinsèques de l'eau (nature et réactivité de la matière organique), mais ils varient également avec la durée de la chloration (fig. 7).

Les résultats présentés sur cette figure montrent que la réactivité au chlore en 168 heures du CODB est de l'ordre de 1,7 mg de chlore par mg de COD alors que le carbone organique dissous non biodégradable (réfractaire) présente une demande en chlore (en 168 h) de 2,6 mg.l<sup>-1</sup> de chlore pour une teneur en carbone réfractaire de l'ordre de 2,4 mg.l<sup>-1</sup> (fig. 1). Ces corrélations mettent donc clairement en évidence que le CODB est plus réactif avec le chlore que ne l'est le carbone réfractaire.

### 3.2 Caractérisation de la matière organique éliminée sur filtre CAB

Afin d'optimiser l'élimination de la matière organique biodégradable sur les filtres CAB, il serait intéressant de pouvoir connaître plus précisément la nature de cette fraction organique bioéliminable.

Une première approche à cette question a été réalisée par SERVAIS *et al.* (1989) qui a défini 3 classes de composés organiques assimilables selon qu'ils sont :

- directement assimilables ;
- rapidement biodégradables ;
- ou lentement biodégradables.

La voie d'approche que nous avons suivie au cours de cette étude s'appuie sur le fractionnement de la matière organique par ultrafiltration et tend à mettre en évidence les fractions responsables de la demande en chlore et/ou du CODB.

En effet, l'efficacité de nombreux procédés de traitement d'eau est souvent liée à la répartition de la taille des composés organiques en solution (LOGAN et JIANG, 1990). Ainsi, COLLINS *et al.*, (1985) ont montré que la majorité des trihalométhanes produits lors de la chloration des eaux potables provenait de composés de taille inférieure à 10000 daltons. De la même manière, les recherches de EL-REHAILI et WEBER (1987) confirment que les substances organiques de très haute masse molaire (> 40 000 daltons) sont difficilement adsorbées. Cependant, si le flux de composés organiques dissous dans un biofilm est proportionnel à la taille de la molécule, comme le montrent LOGAN *et al.* (1987), on ne connaît pas, dans les eaux naturelles, la répartition des tailles de molécules organiques susceptibles de se biodégrader.

### 3.2.1 Evolution de la distribution des masses molaires au cours de la filtration biologique

Le fractionnement par ultrafiltration de l'eau en amont des filtres biologiques et en cours de filtration a été réalisé à différentes périodes de l'année sur le charbon PICA. Les résultats, rapportés au tableau 1, en terme de variation du COD des différentes fractions ultrafiltrées, montrent tout d'abord la grande variabilité de la composition de l'eau qui sort des cuves d'ozonation. Ce tableau met en évidence que plus de 90 % des molécules présentes dans l'eau ozonée en hiver, ont une masse molaire apparente inférieure à 10 000 daltons alors qu'en été, plus de 35 % du COD est composé de molécules de plus de 10 000 daltons.

De plus, si l'abattement du COD total a toujours été observé, l'enlèvement spécifique d'une fraction particulière de la matière organique semble difficile à mettre en évidence ; la tendance générale semble plus aller dans le sens d'une diminution légère de toutes les tailles de molécules, ce qui est représenté sur les courbes de la figure 8 pour l'échantillonnage du 18/12/90. Le COD est éliminé progressivement à travers le lit de charbon, et seule la fraction de plus haute masse molaire (> 10 000 daltons) semble significativement réduite. Les petites molécules (< 1 000 daltons) qui devraient logiquement être facilement assimilées par la biomasse, présentent une stabilité relative dans le filtre, peut être en raison d'une dégradation des grosses molécules par biodégradation.

**Tableau 1** Evolution de la répartition du COD des fractions ultrafiltrées sur le filtre CAB.

**Table 1** Variation of the DOC repartition of the ultrafiltrated fractions in the BAC filter.

Date de prélèvement	$\theta_{\text{eau}}$ °C	Point de prélèvement	COD des fractions mg.l <sup>-1</sup>				Total
			Fraction < 500	Fraction < 1 000	Fraction < 10 000	Fraction < 30 000	
7 décembre 1990	1	Entrée	0,84	—	—	—	2,92
		Sortie	0,44	—	—	—	2,92
11 décembre 1990	1	Entrée	—	1,12	2,70	—	2,92
		Sortie	—	0,94	2,16	—	2,50
18 décembre 1990	1	Entrée	—	1,28	2,34	—	2,80
		h = 12,5 cm	—	0,99	2,52	—	2,72
		h = 82,5 cm	—	0,91	2,26	—	2,53
		h = 140 cm	—	1,05	2,35	—	2,47
		Sortie	—	1,20	2,20	—	2,45
30 janvier 1991	1	Entrée	—	1,54	—	—	2,86
		h = 15 cm	—	1,27	—	—	2,88
		h = 85 cm	—	1,28	—	—	2,81
		h = 142,5 cm	—	1,39	—	—	2,78
		Sortie	—	1,00	—	—	2,53
18 mars 1991	5	Entrée	0,61	1,11	2,64	—	2,87
		Sortie	0,54	1,20	2,20	—	2,45
11 juin 1991	22	Entrée	0,52	1,03	2,21	3,23	3,44
		Sortie	0,40	0,70	1,67	2,39	2,75

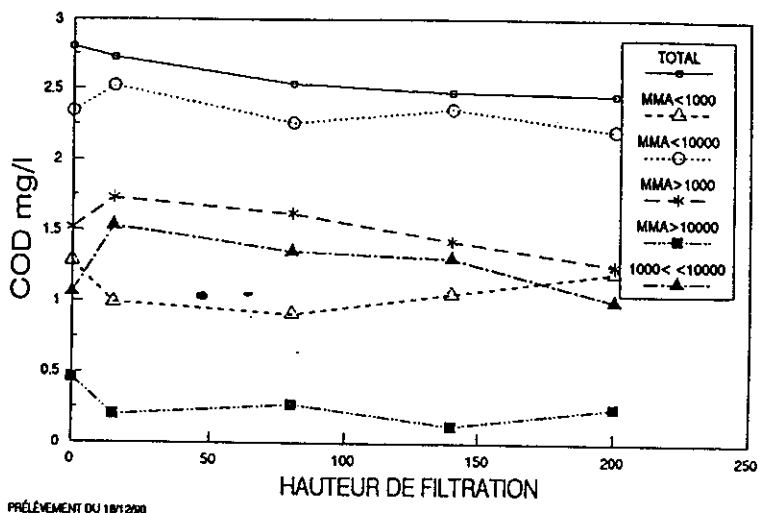


Figure 8 Répartition du COD des ultrafiltrats d'échantillons prélevés à différentes hauteurs dans le filtre CAB.

*Distribution of the DOC of UF fractions of samples collected at various depths in the BAC filter.*

### 3.2.2 Réactivité au chlore des différentes fractions ultrafiltrées

Le critère choisi pour évaluer l'incidence de la filtration biologique sur l'abattement de la demande en chlore est le paramètre réactivité au chlore, qui est le quotient de la demande en chlore par le COD.

Pour utiliser ce paramètre dans les conditions optimales, il est nécessaire de se placer dans une situation telle que la demande en chlore par les composés non organiques soit négligeable ; en particulier, l'élimination de l'ammoniaque doit être nulle ou tout au moins extrêmement faible, en raison de la stœchiométrie de la réaction ( $Cl/N \approx 7,6$ ).

Sur le tableau 2 sont rapportées les données obtenues pour une chloration à court terme (4 h). La tendance générale pour la totalité des fractions est à une diminution de la réactivité au chlore lors de la filtration biologique. Cependant, si dans certains cas la fraction de plus haute masse molaire présente une réactivité élevée (essai du 18/12/90), il n'est pas possible non plus de négliger les petites molécules (< 1000 daltons), qui lors de l'échantillonnage du 30/01/91 présentent une réactivité supérieure à celle des molécules de taille plus élevée. En conclusion, il semble bien que le plus souvent toutes les fractions concernées participent notablement à la demande en chlore.

**Tableau 2** Evolution de la réactivité au chlore des différentes fractions ultrafiltrées à différentes hauteurs dans le filtre CAB.**Table 2** Variation of the chlorine reactivity of the various ultrafiltrated fractions at various depths in the BAC filter.

Date de prélèvement	$\theta_{\text{eau}}$ °C	Point de prélèvement	Réactivité au chlore des fractions mg CL <sub>2</sub> /mg COD			
			Total	< 1 000 daltons	1 000 << 10 000 daltons	> 10 000 daltons
11 décembre 1990	1	Entrée	0,64	0,89	0,47	0,59
		Sortie	0,46	0,43	0,78	0,29
18 décembre 1990	1	Entrée	0,88	0,73	0,31	2,56
		h = 12,5 cm	0,58	0,86	0,19	2,15
		h = 82,5 cm	0,51	0,63	0,25	1,44
		h = 140 cm	0,52	0,67	0,10	2,75
		Sortie	0,52	0,46	0,28	1,80
30 janvier 1991	1	Entrée	0,65	0,69	-	-
		h = 15 cm	0,57	0,72	-	-
		h = 85 cm	0,58	0,69	-	-
		h = 142 cm	0,55	0,74	-	-
		Sortie	0,55	0,64	-	-

### 3.3 Evolution de l'eau ozonée en cours d'incubation

Cette approche consiste à suivre l'eau ozonée au cours d'une incubation en batch suivant la méthode de SERVAIS *et al.*, (1989) utilisée pour la détermination du CODB (cf.§ 2.2.3).

Pour différents temps d'incubation, le COD résiduel et la demande en chlore de l'eau incubée sont mesurés ; la fraction de masse molaire apparente inférieure à 1000 daltons, obtenue par ultrafiltration est soumise aux mêmes déterminations. L'échantillonnage est réalisé le 18/03/91 sur une eau à 5 °C ; deux échantillons d'eau ozonée sont mis en incubation en parallèle, et les ultrafiltrations sont effectuées à différents temps d'incubation (fig. 9).

La biodégradation du COD total de l'eau ozonée s'effectue lentement et la fraction de faible masse molaire semble ne diminuer que dans de faibles proportions. Il est donc possible de penser que le COD qui disparaît en cours d'incubation peut :

- provenir de la fraction > 1 000 daltons ; mais dans ce cas, on devrait envisager une dégradation très rapide des grosses molécules en carbone minéral, de telle sorte que les intermédiaires réactionnels de plus petite taille soient dégradés eux-mêmes très rapidement et donc non décelés dans le milieu par l'augmentation de la fraction inférieure à 1 000 daltons ;

- ou bien être originaire de la fraction inférieure à 1 000 daltons. Dans ce cas et c'est ce qui paraît le plus vraisemblable, les molécules bioéliminées sont remplacées par des molécules initialement plus grosses.

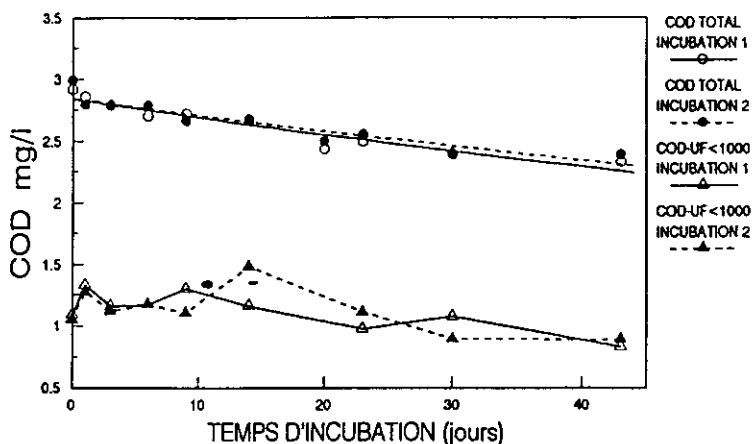


Figure 9 Eau ozonée : évolution en cours d'incubation du COD des différentes fractions.

*Ozonated water : variation during a batch incubation of the DOC of various UF fractions.*

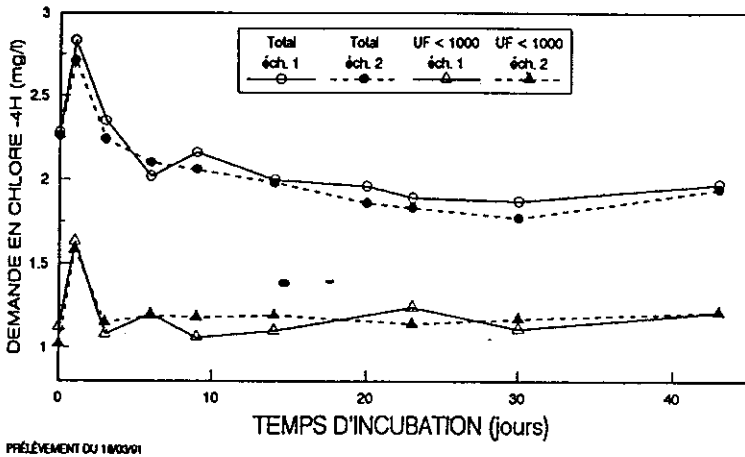
Cette dernière hypothèse serait à rapprocher des résultats de SERVAIS (rapportés par B. LANGLAIS *et al.*, 1990) qui stipule que, tant qu'il persiste dans le milieu une fraction H notable de composés rapidement ou lentement biodégradables, son hydrolyse conduit à la formation de substrat S facilement assimilable et la concentration de S demeure pratiquement inchangée. L'élimination complète de S dépend donc de celle des fractions H.

Quant à la demande en chlore (mesurée en duplicata sur l'eau ozonée incubée et son ultrafiltrat), elle présente une augmentation notable en début d'incubation (*fig. 10*) qui peut vraisemblablement s'expliquer par une modification de structure des molécules présentes sans élimination de COD. Ce phénomène, qui conduirait à la formation, par décomposition bactérienne, de structures plus réactives avec le chlore que les structures initialement présentes, n'est que transitoire et la tendance est ensuite à une diminution progressive de la demande en chlore pour l'eau ozonée non fractionnée, tandis que l'ultrafiltrat ne présente pas de variation notable.

En fin d'incubation (42 jours), la demande en chlore augmente à nouveau. Cette augmentation peut avoir la même origine que décrite précédemment, mais elle peut aussi provenir de la lyse cellulaire et de la production de métabolites cellulaires pouvant exercer une forte demande en chlore pour un COD faible (par exemple des acides aminés).

Si l'on admet que l'utilisation des matières organiques dans une incubation en flacons simule la filtration sur CAB (cf. § 3. 1.4), ces derniers résultats confirmeraient donc que la fraction de matière organique qui est bioéliminée, et dont dépend l'enlèvement d'une partie importante de la demande en chlore, n'est pas nécessairement la fraction de faible masse molaire.





**Figure 10** Eau ozonée incubée : évolution de la demande en chlore des différentes fractions.

*Incubated ozonated water : short term chlorine demand of various UF fractions.*

Il est à noter cependant une différence marquante entre les 2 techniques sur le plan cinétique. Les bactéries fixées sur le film biologique du filtre biodégradent le CODB en quelques minutes alors qu'une trentaine de jours sont nécessaires pour parvenir à un résultat équivalent en incubation batch, avec un inoculum de bactéries libres extraites du charbon.

### 3.4 Bioélimination des différentes tailles de molécules

L'eau ozonée prélevée en amont des filtres CAB le 18/03/91 a été ultrafiltrée sur des membranes de 500, 1 000 et 10 000 daltons. Les différents ultrafiltrats, dont on a déterminé le COD et la demande en chlore, sont additionnés d'un inoculum de bactéries libres et mis en incubation à 20 °C (2 échantillons en parallèle). Le COD est suivi au cours du temps, et la demande en chlore est déterminée après 35 jours d'incubation.

Il est intéressant de constater (*fig. 11*) que si les molécules de masses molaires apparentes supérieures à 10 000 daltons présentent un CODB négligeable, toutes les molécules de taille inférieure à 10 000 daltons participent significativement au CODB de l'eau ozonée. Quant aux molécules inférieures à 1 000 daltons, elles représentent 61 % du CODB total et seulement 38,7 % du COD total (*tableau 3*), et parmi celles-ci, ce sont les molécules de masses molaires comprises entre 500 et 1 000 qui contiennent la fraction la plus importante de carbone organique biodégradable.

Enfin, il convient de signaler que les petites molécules (< 500 daltons) ne sont que peu biodégradables, et ce, suivant une cinétique de dégradation très lente. Ceci confirme que les petites molécules, présentes dans cette eau ne sont pas directement assimilables, tout au moins par incubation avec un inoculum de bactéries libres.

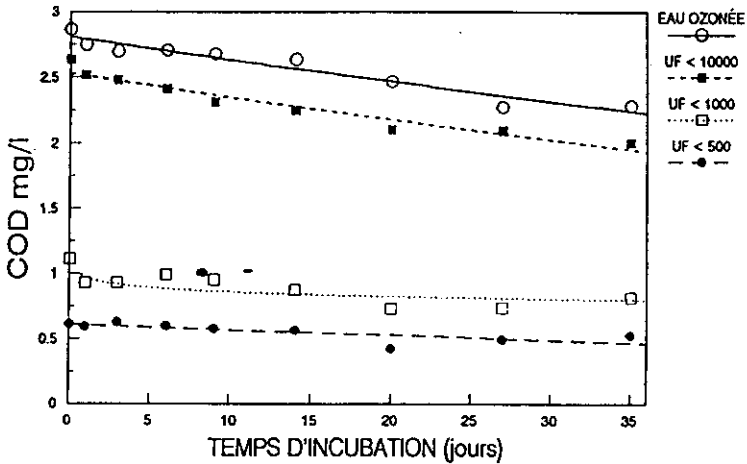


Figure 11 Evolution en cours d'incubation du COD des fractions ultrafiltrées de l'eau ozonée.

*Variations during batch incubation of UF fractions of the ozonated water.*

Tableau 3 Caractéristiques analytiques de l'eau ozonée et de ses ultrafiltrats.

Table 3 Analytical characteristics of ozonated water and its ultrafiltrated fractions.

	COD (mg/l)	CODB (mg/l)	Demande en chlore 4 h (mg/l)	Demande en chlore 4 h de l'eau incubée 35 jours (mg/l)
Eau ozonée	2,87	0,59	2,43	1,80
> 10 000 daltons	0,23	0,00	0,32	0,02
1 000 << 10 000 daltons	1,53	0,23	0,88	0,86
500 << 1 000 daltons	0,50	0,23	0,45	0,20
< 500 daltons	0,61	0,13	0,78	0,72

Si l'on compare les résultats de la figure 11 avec ceux présentés à la figure 9, il apparaît que l'évolution de l'ultrafiltrat sur membrane 1 000 daltons est comparable dans les 2 cas, ce qui exclut que ces petites molécules puissent être produites dans le milieu en tant que sous-produits de biodégradation de molécules de tailles plus élevées. En d'autres termes, si la biodégradation de certaines grosses molécules conduit nécessairement pour partie à une minéralisation totale sous forme de  $\text{CO}_2$ , il paraît vraisemblable que la majeure partie des intermédiaires réactionnels de petite taille (< 1000 daltons) présente une durée de vie très courte, et ne sont donc pas détectés dans le milieu.

En ce qui concerne la demande en chlore éliminée lors de l'incubation en batch, on constate que la fraction supérieure à 10 000 daltons qui élimine le plus de demande en chlore a un CODB négligeable. On peut donc en conclure que les molécules de cette fraction ne sont pas éliminées par biodégradation, mais elles sont transformées en molécules moins réactives, ou pas

réactives, avec le chlore. Parmi les molécules plus petites, seules les molécules de taille comprise entre 500 et 1 000 daltons éliminent une quantité notable de demande en chlore comparativement au CODB qu'elles représentent.

En conséquence, si l'on s'intéresse aux molécules que l'on pourrait souhaiter éliminer (ou transformer) par biodégradation pour obtenir un abattement de la demande en chlore, ce sont bien sûr les petites molécules (et en particulier les molécules comprises entre 500 et 1000 daltons), mais aussi les très grosses molécules (> 10 000 daltons).

#### 4 - CONCLUSION

Le suivi des performances des filtres au charbon actif biologique réalisé à l'usine Ste Rose a permis de préciser l'impact de ce traitement sur les différents paramètres de contrôle de l'évolution de la matière organique.

Le COD de l'eau de l'usine varie notablement au cours de l'année (5 à 10 mg.l<sup>-1</sup>), ce qui, lié à des fluctuations importantes de la température de l'eau (0,5 °C à 28 °C) induit des variations significatives dans l'élimination de la matière organique par voie biologique. La réduction de la teneur en COD atteint dans les meilleures conditions 25 à 30 % du COD présent à la sortie des cuves d'ozonation et elle peut être reliée à la dégradation de la matière organique par voie biologique telle que mesurée en batch avec des bactéries indigènes libres. Ceci s'accompagne d'un abattement important de la demande en chlore (25 à 60 % de la demande en 4 heures).

En ce qui concerne la corrélation entre l'enlèvement de la demande en chlore et le CODB résiduel, de bonnes corrélations sont observées pour une eau donnée, mais les variations saisonnières de la température et/ou de la nature de l'eau, modifient de manière importante les coefficients de corrélation, ce qui exclut la possibilité de remplacer la mesure (très longue) du CODB par la mesure unique de la demande en chlore. Les résultats mettent aussi en évidence que la fraction biodégradable de la matière organique présente une réactivité au chlore supérieure à celle du carbone réfractaire.

L'utilisation des procédés de fractionnement par ultrafiltration, appliqués à des échantillons prélevés en cours de filtration biologique, ont permis de montrer que la nature de la matière organique, existant dans l'eau à traiter, présente des différences saisonnières importantes caractérisées par une augmentation des fractions de hautes masses molaires en période estivale. De plus, la filtration biologique n'affecte pas significativement la répartition des différentes tailles de molécules.

L'ultrafiltration en cours d'incubation d'une eau ozonée montre que :

- la répartition moléculaire de la matière organique, évaluée par la détermination du carbone organique dissous, n'est pas sensiblement modifiée lors de la filtration biologique ;

– la fraction de masses molaires apparentes inférieures à 1 000 daltons représente plus de 50 % du CODB et de la demande en chlore à court terme (4h), mais seules les molécules de tailles comprises entre 500 et 1000 daltons se biodégradent significativement ;

– les molécules supérieures à 10 000 daltons ne semblent pas être bioéliminées, mais elles subissent vraisemblablement des modifications de structure car leur réactivité au chlore se trouve diminuée après incubation ;

– la matière organique de taille intermédiaire (masses molaires apparentes comprises entre 1000 et 10 000 daltons) présente une bonne aptitude à la biodégradation mais cette bioélimination ne s'accompagne pas d'un abattement sensible de la demande en chlore.

En conséquence, s'il paraît intéressant pour réduire la demande en chlore d'éliminer les molécules organiques de petite taille (< 1 000 daltons), les plus petites d'entre elles (< 500 daltons) semblent peu biodégradables, ce qui justifierait peut-être, par une meilleure connaissance de leur nature, d'essayer de les éliminer en amont de la filtration biologique.

## 5 - REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier les organismes ayant permis la réalisation de cette étude et en particulier, le Service d'Environnement de la Ville de Laval (Québec), le Département Génie Civil de l'École Polytechnique de Montréal ainsi que le Cabinet de Consultants GENDRON-LEFEBVRE (Laval-Québec).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR, Norme NFT 90-015, août 1975.  
Dosage de l'azote ammoniacal : méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol.
- AFNOR, Norme NFT 90-038, octobre 1987.  
Dosage du chlore libre et du chlore total. Méthode colorimétrique à la N, N-diéthylphénylène-1,4 diamine.
- ANDERSON W.B., HUCK P.M., FEDORAK P.M., 1990. Reduction of adsorbable organic halide and trihalomethane formation potential and chlorine demand during biological drinking water treatment. *AWWA Annual Conference Cincinnati (OHIO)*, june 17-21.
- BABLON G., VENTRESQUE C. et DAMEZ F., 1986. Utilisation combinée de l'ozone et du charbon actif biologique dans une grande unité de traitement. *Water Supply*, 4, 35-45.
- BOUILLOT P., BILLEN G., SERVAIS P., TRANCART J.L., 1990. Biological contactors in the treatment of surface water to produce drinking water. Design and operating data. Proceedings AWWA Annual Conf. DENVER (USA) June 1990.

- BRUCHET A., ROUSSEAU C., MALLE-VIALLE J., 1990. Pyrolysis - GC-MS for investigating high molecular weight THM precursors and other refractory organics. *JAWWA*, 82 (9), 66-74.
- COLLINS M.R., AMY G.R., KING P.H., 1985. Removal of organic matter in water treatment. *J. Environ. Engineering*, 111 (6), 850-864.
- DORE M. (1989). Chimie des oxygénés et traitements des eaux. Technique et Documentation, Lavoisier.
- EL-REHAILI A.M., WEBER W.J., 1987. Correlation of humic substance trihalomethane formation potential and adsorption behavior to molecular weight distribution in raw and chemically treated waters. *Water Research*, 21 (5), 573-582.
- HUCK P.M., 1990. Measurement of biodegradable organic matter and bacterial growth potential in drinking water. *JAWWA*, 82 (7), 78-86.
- HUCK P.M., FEDORAK P.M., ANDERSON W.B., 1990. Biodegradation of aquatic matter with reference to drinking water treatment. 5th International Humic Substances Society Meeting, NAGOYA (Japan), August 6-10.
- LEGUBE B., XIONG F., CROUE J.P., DORE M., 1990. Etude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises : Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore. *Revue des Sciences de l'Eau*, 3, 399-424.
- LOGAN B.E., HERMANOWICZ S.W., PARKER D.S., 1987. A fundamental model for trickling filter process design. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 59 (12), 1017-1028.
- LOGAN B.E., JIANG Q., 1990. Molecular size distributions of dissolved organic matter. *J. Environ. Engineering*, 116 (6), 1046-1062.
- LANGLAIS B., RECKHOW D.A., D.R. BRINK D.R., 1990. Ozone in water treatment. Application and Engineering. AWWARF and LEWIS Publishers, Chelsea, Michigan.
- PREVOST M. Thèse de Doctorat - Ecole Polytechnique Montréal (Québec - Canada) 30 juillet 1991.
- PREVOST M., DUCHESNE D., COALLIER J., DESJARDINS R., LAFRANCE P., 1989) Full-scale evaluation of biological activated carbon filtration for the treatment of drinking water. WQTC, AWWA Annual conference, Philadelphia (USA), nov. 11-16th.
- PREVOST M., DESJARDINS R., ARCOUETTE N., DUCHESNE D., COALLIER J., 1990. Etude de la performance des filtres à charbon actif biologique en eaux froides. *Sciences et Techniques de l'Eau*, 23, 25-30.
- PREVOST M., DESJARDINS R., GADBOIS A., DUCHESNE D., BARIBEAU H., COALLIER J. Optimisation de l'enlèvement de la demande en chlore à court terme dans les filtres à charbon actif biologique. *Water Research* (soumis mai 1991).
- SERVAIS P., BILLEN G., HASCOET M.C., 1987. Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Water Research*, 21 (4), 445-460.
- SERVAIS P., ANZIL A., VENTRESQUE C., 1989. Simple method for determination of biodegradable dissolved organic carbon in water. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55 (10), 2732-2734.
- SHUKAIRY H.M., SUMMERS R.S., 1990) The impact of preozonation and biodegradation on the formation of halogenated organic compounds after chlorination and chloramination. AWWA Annual Conference Cincinnati (OHIO), June 17-21.
- VAN DER KOOIJ D., VISSER A., HIJNEN W.A.M., 1982. Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. *JAWWA*, 74 (10), 540-545.