

**Titre:** Procédé hybride membranaire pour l'eau potable : étude du colmatage de membranes basse pression suite à un prétraitement au charbon actif en poudre  
**Title:**

**Auteur:** Laurent Oigny  
**Author:**

**Date:** 2014

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Oigny, L. (2014). Procédé hybride membranaire pour l'eau potable : étude du colmatage de membranes basse pression suite à un prétraitement au charbon actif en poudre [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1656/>  
**Citation:**

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/1656/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Benoit Barbeau, & Pierre Bérubé  
**Advisors:**

**Programme:** Génie civil  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

PROCÉDÉ HYBRIDE MEMBRANAIRE POUR L'EAU POTABLE :  
ÉTUDE DU COLMATAGE DE MEMBRANES BASSE PRESSION  
SUITE À UN PRÉTRAITEMENT AU CHARBON ACTIF EN POUDRE

LAURENT OLIGNY

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE CIVIL)

DÉCEMBRE 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

PROCÉDÉ HYBRIDE MEMBRANAIRE POUR L'EAU POTABLE : ÉTUDE DU  
COLMATAGE DE MEMBRANES BASSE PRESSION SUITE À UN  
PRÉTRAITEMENT AU CHARBON ACTIF EN POUDRE

présenté par : OLIGNY Laurent

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mme DORNER Sarah, Ph. D., présidente

M. BARBEAU Benoit, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. BÉRUBÉ Pierre, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. BÉRARD Jean-François, M. Sc. A., membre

**DÉDICACE**

*Pour Roger et Jacqueline,*

*Pour Pierre et Danièle,*

*Pour Francis, Nicolas et Élisabeth.*

.

## REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier dans un premier temps Benoit Barbeau, mon directeur de recherche, pour avoir accepté de me confier ce projet et de m'avoir fait confiance tout au long de ma maîtrise. Je le remercie également pour son expertise et ses conseils.

Merci également à mon co-directeur, Pierre Bérubé, pour son aide précieuse, malgré la distance qui sépare Montréal de Vancouver.

Mon projet n'aurait pas vu le jour sans le soutien financier de la Chaire Industrielle CRSNG en Traitement et Distribution des Eaux Potables et de ses partenaires, notamment les villes de Laval et Montréal et John Meunier Inc./Véolia. Merci au personnel technique de Véolia pour leur support avec le pilote.

Un merci spécial à Mireille Blais qui m'a tout particulièrement aidé à mettre en route le pilote et à répondre à ses caprices mécaniques! Je voudrais également remercier pour leur soutien les techniciens et associés de recherche de la Chaire qui ont participé, de près ou de loin, à mon projet de recherche.

Je tiens aussi à remercier Pr. Sébastien Sauvé et son équipe (M. Haouidi et T. Soh) de l'Université de Montréal pour leur collaboration pour les analyses de métaux sur les échantillons de solutions de lavage. Merci aussi à D. Bouchard et J. Mailly de Polytechnique pour les analyses de COT sur ces mêmes solutions.

Je voudrais saluer les étudiants croisés durant mes 7 années d'étude à l'École Polytechnique de Montréal, particulièrement Erika et ceux qui m'ont accompagné tout au long!

Finalement je voudrais remercier ma famille et Laurène pour leur soutien inconditionnel, leurs conseils et leur support depuis le début; je vous en dois beaucoup.

## RÉSUMÉ

Le procédé membranaire hybride est une alternative intéressante aux procédés conventionnels de production d'eau potable, car il combine les avantages de l'adsorption sur charbon actif en poudre (CAP) à ceux de l'ultrafiltration (UF) membranaire. En effet, une fois que le pré-traitement au CAP a enlevé une majorité de contaminants organiques dissous, les membranes UF permettent de retenir la matière particulaire, incluant les colloïdes. Elles permettent également d'aider à la désinfection en retenant les parasites tels que *Giardia* et *Cryptosporidium*. Dans ce contexte, une recherche a été subventionnée par la Chaire Industrielle CRSNG en Traitement de l'Eau Potable afin d'évaluer l'impact du pré-traitement au CAP sur l'important problème qu'est le colmatage membranaire. Cette étude conduite sur un procédé industriel appelé Opaline<sup>MD</sup> a été menée sur un procédé pilote construit par Veolia Water/John Meunier Inc. Ce pilote est composé de deux trains de traitement : un où les membranes sont alimentées par une eau préalablement mise en contact avec du CAP et un agissant comme contrôle, sans pré-traitement au CAP. Chaque train possède deux membranes pressurisées composées de matériaux différents: une membrane céramique et une membrane polymérique.

Des membranes basse-pression sont utilisées et afin de maintenir les particules de CAP dans le contacteur à charbon, un micro-tamis avec des mailles plus petites que les particules de charbon a été utilisé pour assurer la séparation. Étant donné que l'étape de séparation dans le contacteur à charbon n'est pas parfaite, ces travaux se sont concentrés sur l'impact des particules fines de CAP qui s'échappent du contacteur et qui sont exportées vers les membranes céramiques et polymériques. Les colmatages réversible et irréversibles ont été calculés pour trois procédures de nettoyage: rétro-lavage physique (BW), rétro-lavage chimique (CEB) et trempage chimique (CIP). L'impact sur le colmatage du type de membrane utilisée, de l'augmentation du flux d'opération et de la présence/absence d'un prétraitement au CAP a été étudié.

Il a été observé que la présence de fines particules de CAP dans l'eau alimentant les membranes avait un impact sur les membranes polymériques, mais pas sur les membranes céramiques. Pour les membranes polymériques alimentées avec de l'eau pré-traitée au CAP, les colmatages irréversibles physiquement et chimiquement (après CEB) ont respectivement augmenté de 21% et 57% par rapport à la membrane polymérique de contrôle pour un même volume spécifique filtré.

Pour les deux membranes polymériques (avec et sans pré-traitement), les différents essais à flux constants compris entre 20 et 140 LMH ont prouvé que l'augmentation du flux entraîne généralement une augmentation des trois colmatages mesurés (total, irréversible physiquement et irréversible chimiquement par CEB). À l'inverse, l'augmentation du flux n'a eu que peu d'impact sur les membranes céramiques.

De plus, des échantillons des solutions de trempage chimique (CIP) ont été analysés pour mesurer les agents colmatants organiques et inorganiques enlevés par les membranes. L'analyse de ces eaux pour les membranes avec un pré-traitement au CAP ont montré des concentrations en carbone organique total (COT) plus élevées que dans le cas des membranes sans pré-traitement. Aucune conclusion n'a pu être relevée quant à la différence de concentration de contaminants inorganiques entre les membranes céramiques avec et sans pré-traitement au CAP.

Un article contenant tous les détails de cette étude a été soumis à *Journal of Membrane Science*.

## ABSTRACT

The Hybrid Membrane Process (HMP) is an interesting alternative to conventional drinking water processes because it combines the advantages of PAC adsorption with those of ultrafiltration (UF) membrane filtration. Indeed, after the PAC pretreatment removes dissolved organic contaminants, the UF membranes have the advantage of being able to retain particulate material such as colloids, as well as participating in the disinfection by retaining protozoan parasites like *Giardia* and *Cryptosporidium*. In this context, a research funded by the NSERC-Industrial Chair in Drinking Water Treatment aimed to assess the impact of the PAC pretreatment on the important issue of membrane fouling. The study, regarding an industrial process named Opaline<sup>TM</sup>, was conducted on a pilot plant built by Veolia Water/John Meunier Inc. This pilot process had two treatment trains, one where the membranes were being fed with water coming from the PAC pretreatment contactor, while the other one acted as a control without pretreatment. Each train possessed two membranes of different material for comparison purposes: one ceramic membrane and one pressurized polymeric membrane.

Low-pressure membranes were used and in order to retain the PAC particles in the carbon contactor, a micro-strainer with a lower mesh size than the carbon particles acted as the PAC separation stage. The carbon contactor (CC) separation stage ahead of the membranes being imperfect, this study was focused on the impact of exported PAC fines onto ceramic and polymeric membranes. Reversible and irreversible foulings were calculated for three cleaning procedures: physical backwashing (BW), chemically enhanced backwashing (CEB) and Clean-in-Place (CIP). The impact on fouling of membrane type, operation flux increase and the presence/absence of PAC pretreatment was investigated.

It was observed that the presence of PAC fines in the membrane feedwaters impacted the polymeric membranes, but not the ceramic membranes. On the PAC pretreated polymeric membrane, physically irreversible fouling and chemically irreversible fouling through CEB increased respectively from 21 and 57% compared to the polymeric membrane control for a same specific volume filtered.

For both polymeric membranes (with and without PAC pretreatment), the different constant-flux essays between 20 and 140 LMH proved that the flux increase generally led to an increase in fouling for the three measured fouling types (total, physically irreversible and chemically



irreversible through CEB). In contrast, ceramic membranes were barely impacted by the flux increase.

In addition, CIP washwaters samples were analyzed to measure organic and inorganic foulants removed from the membranes. The analysis of CIP washwaters showed a greater total organic carbon (TOC) content on the membranes with a PAC pretreatment. No conclusion could be made regarding the impact of the presence of a PAC pretreatment on inorganic foulants in the CIP washwaters.

A paper containing the results of this study is submitted to the *Journal of Membrane Science* and is under review.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT .....	VII
TABLE DES MATIÈRES .....	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES FIGURES.....	XIII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XV
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Objectifs de recherche.....	2
1.1.1 Objectif général .....	2
1.1.2 Objectifs spécifiques .....	3
1.2 Hypothèses de recherche.....	3
1.3 Originalité de la recherche .....	4
1.4 Organisation du mémoire .....	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE .....	6
2.1 Principes de la filtration membranaire .....	6
2.2 Différents types de membrane.....	8
2.3 Présentation du procédé hybride membranaire .....	9
2.3.1 Membranes immergées ou séparées.....	10
2.3.2 Âge de charbon.....	12
2.4 Colmatage membranaire .....	13
2.4.1 Concepts pertinents sur le colmatage .....	13

2.4.2	Types et mesures de colmatage .....	17
2.4.3	Sources de colmatage .....	19
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE .....		22
3.1	Présentation du pilote Opaline <sup>MD</sup> S.....	22
3.1.1	Alimentation en eau .....	22
3.1.2	Agencement du pilote.....	23
3.1.3	Paramètres du contacteur CAP .....	26
3.1.4	Conditions d'opération des membranes .....	27
3.1.5	Interprétation des résultats de colmatage .....	30
3.1.6	Exportation du CAP .....	33
3.1.7	Agents colmatants .....	33
3.2	Mini-modules de laboratoire .....	34
CHAPITRE 4 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES.....		35
4.1	Sélection des paramètres du contacteur CAP .....	35
CHAPITRE 5 ARTICLE 1: ROLE OF PAC FINES IN FOULING OF POLYMERIC AND CERAMIC LOW-PRESSURE MEMBRANES .....		36
5.1	Introduction .....	37
5.2	Material and Methods.....	39
5.2.1	Source Water .....	39
5.2.2	Pilot-scale membrane set-up .....	40
5.2.3	Experimental Design .....	41
5.2.4	Analysis of fouling behavior .....	44
5.2.5	Types of fouling .....	45
5.2.6	Characterization of foulants .....	46
5.2.7	Measurement of PAC fines release from the carbon contactor.....	46

5.2.8	Seasonal variation of fouling.....	47
5.3	Results .....	47
5.3.1	Feedwater characteristics .....	47
5.3.2	Seasonal fouling variability.....	47
5.3.3	Export of PAC fines from the carbon contactor.....	48
5.3.4	Fouling Behavior.....	49
5.3.5	Relative importance of each type of fouling .....	54
5.3.6	Characterization of irreversible foulants in CIP cleaning solutions.....	55
5.4	Discussion .....	56
5.5	Conclusions .....	58
CHAPITRE 6	SYNTHÈSE ET DISCUSSION .....	62
6.1	Retour sur les objectifs et hypothèses .....	62
6.2	Limites de l'étude.....	64
6.3	Perspectives pour de prochaines études .....	65
CONCLUSION	.....	67
BIBLIOGRAPHIE	.....	69

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3-1 : Qualité de l'eau décantée avec ou sans prétraitement au CAP .....	23
Tableau 3-2 : Caractéristiques des membranes .....	25
Tableau 3-3 : Paramètres du contacteur CAP .....	27
Tableau 3-4 : Procédures de lavage des membranes.....	29
Table 5-1 : Settled water quality with and w/o PAC pretreatment .....	41
Table 5-2 : HMP design parameters and operating conditions .....	42
Table 5-3 : Membranes cleaning procedures .....	43
Table 5-4 : Permeability recovery (%) after the Clean in Place (CIP) procedure between each assay conditions.....	53
Table 5-5 : Contributions (%) of fouling types for each membrane .....	54
Table 5-6 : Organic and inorganic foulant recoveries (in g/m <sup>2</sup> ) from CIP washwaters.....	56

## LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 : Classification des procédés membranaires en fonction des contaminants, adapté de (United States Environmental Protection Agency, 2001) .....	7
Figure 2-2 : Schéma de filtration sur une membrane basse-pression. Les vannes en noir représentent des vannes normalement fermées en mode de filtration « frontale ». ....	8
Figure 2-3 : Illustrations d'une membrane polymérique à fibres creuses à gauche (BacFree, 2010) et d'une céramique tubulaire à droite (Oil and Gas Online, 2014) .....	9
Figure 2-4 : Schéma d'un procédé hybride membranaire avec la membrane immergée, adaptée de (Stoquart et al., 2012).....	10
Figure 2-5 : Schéma d'un procédé hybride membranaire avec la membrane séparée, adapté de (Stoquart et al., 2012).....	11
Figure 2-6 : Illustration du flux critique. Adapté de Bacchin et al. (2006).....	16
Figure 2-7 : Représentation des différents types de colmatage.....	18
Figure 2-8 : Sommaire des types de colmatage.....	19
Figure 3-1: Schéma des deux trains de traitement du procédé pilote. Les étoiles représentent les points d'échantillonnage lors du test d'exportation des fines de CAP.....	24
Figure 3-2 : Schéma du banc d'essai laboratoire du module membranaire simple-fibre.....	34
Figure 4-1 : Comparaison des CAP végétal et minéral .....	35
Figure 5-1 : Schematic of the HMP with PAC pretreatment. See Table 5-2 for design criteria. Stars indicate sampling points used to assess PAC release from the contactor. ....	40
Figure 5-2 : Comparison of lab-scale and pilot polymeric membrane (w/o pretreatment) total fouling coefficients along with settled water TOC concentration variations from May to Sept. 2013.....	48
Figure 5-3 : Particle counts and turbidity measured during the PAC export assay. ....	49
Figure 5-4 : Fouling data for assays at (a) 80 LMH and b) 140 LMH. Permeabilities are normalized at 20°C.....	50

Figure 5-5 : Total fouling coefficients, normalized at 20°C, of membranes fed (a/c/e) without and (b/d/f) with PAC pretreated water.....	52
--	----

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

$\mu$	Coefficient de colmatage
BW	<i>Backwash</i> (Rétro-lavage)
CAP	Charbon actif en poudre
CCI	Colmatage chimiquement irréversible
CCR	Colmatage chimiquement réversible
CEB	<i>Chemical Enhanced Backwash</i> (rétro-lavage chimique)
CIP	<i>Clean in Place</i> (trempage chimique)
CPI	Colmatage physiquement irréversible
CPR	Colmatage physiquement réversible
CT	Colmatage total
FCT	Facteur de correction de température
J	Flux (LMH [=] $\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )
$L_p$	Perméabilité ( $\text{LMH.bar}^{-1}$ )
MF	Microfiltration
MBP	Membrane basse-pression
MHP	Membrane haute-pression
MON	Matière Organique Naturelle
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
PHM	Procédé hybride membranaire
PTM	Pression trans-membranaire
Q	Débit ( $\text{L.h}^{-1}$ )
S	Surface de filtration ( $\text{m}^2$ )



t	temps
T	Température
UF	Ultrafiltration

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

La mise à jour des normes sur la qualité de l'eau potable pousse les municipalités à améliorer leur procédé conventionnel de traitement de l'eau. Celui-ci, généralement composé des étapes de coagulation, de décantation et de filtration, a des limites quant à son efficacité. En effet, le resserrement de la réglementation, notamment sur la désinfection de micro-organismes comme *Giardia* et *Cryptosporidium*, fait en sorte que l'utilisation de la filtration membranaire à basse pression devient plus intéressante. En tant que barrière physique, les membranes basse-pression (MBP, i.e. ultrafiltration et microfiltration) enlèvent non seulement les contaminants particuliers abiotiques, mais retiennent aussi des parasites comme *Cryptosporidium* lequel résiste à la désinfection au chlore. Les MBP étant peu efficaces pour enlever les contaminants dissous (i.e. les toxines algales, les pesticides, etc.), les MBP peuvent être combinées à un prétraitement au charbon actif en poudre (CAP) ciblant spécifiquement ce type de pollution.

Hors, le CAP utilisé en amont des MBP est souvent combiné à une coagulation sous la forme d'un dosage continu avant un décanteur ou dans un mode de filtration directe. Pour de telles configurations, seule une fraction de la capacité du charbon actif peut être utilisée en raison de son court temps de contact (Cook et al., 2001). Cette alternative peut donc devenir coûteuse et il est pertinent de trouver un mode d'utilisation du charbon actif plus rentable. Afin de réduire les coûts d'opération et d'améliorer la performance du procédé, la combinaison d'un contacteur CAP à haute concentration (plusieurs grammes par litre) avec une MBP a été développée à l'intérieur d'un procédé appelé « procédé hybride membranaire » (PHM).

Tel que mentionné dans Stoquart et al. (2012), les PHM peuvent être divisés en deux configurations principales, les membranes étant soit immergées, soit séparées de la suspension de CAP (Stoquart et al., 2012). Bien que, jusqu'à présent, la plupart des recherches se soient concentrées sur la première configuration (M.M.T. Khan et al., 2002; Takizawa et al., 2008; Zhao et al., 2005), séparer la membrane de la solution de CAP (i.e. le contacteur) pourrait limiter les impacts négatifs des particules de CAP sur le colmatage et l'intégrité de la membrane. Cependant, cette configuration demande une étape intermédiaire de séparation et de rétention du CAP à l'intérieur du contacteur.

Le présent projet s'inscrit dans ce contexte où une collaboration entre la Chaire CRSNG-industrielle en eau potable et John Meunier Inc./Veolia a mené vers une étude concernant un

procédé hybride membranaire (PHM) utilisant une cuve de contact au charbon actif en poudre comme pré-traitement. L'utilisation de membranes basse-pression séparées de ce contacteur au CAP fait de la technologie Opaline<sup>MD</sup> une alternative prometteuse, notamment en permettant la possibilité d'utiliser des membranes céramiques ayant la capacité d'être lavées de façon plus agressives. Comme mode de séparation du CAP en amont des membranes, un micro-tamis a été étudié dans le cadre de ce projet. Les essais furent réalisées sur un procédé pilote (débits de 132 et 216 L/h à un flux de 60 LMH sur des membranes céramiques et polymériques respectivement). Ils avaient pour but d'imiter une opération réelle d'un procédé membranaire en usine afin que les observations tirées de cette étude puissent être applicables à échelle réelle.

Même si le contacteur CAP est séparé des membranes grâce à l'utilisation d'un procédé de séparation comme un micro-tamis, il est possible que des particules fines de charbon passent du contacteur à la membrane et contribuent au colmatage de cette dernière (M.M.T. Khan et al., 2002; Saravia et al., 2008). En effet, Khan et al. (2011) ont remarqué que l'agitation et l'aération peuvent mener à une réduction de la distribution des tailles des particules de CAP dans le contacteur. Ce phénomène peut alors engendrer l'exportation des particules ayant une taille plus petite que la taille de la maille du micro-tamis; un phénomène qui pourrait résulter en un blocage de la membrane (Seo et al., 2004). De plus, l'impact des particules fines de CAP peut varier grandement d'un système membranaire à un autre à cause de caractéristiques physiques, chimiques et d'opérations différentes. Par exemple, les membranes céramiques sont de plus en plus étudiées comme une alternative aux membranes polymériques (Markarian et al., 2010). À cause de leur résistance mécanique, elles peuvent être rétro lavées en utilisant une pression plus élevée, ce qui peut être une option pour réduire l'impact des particules fines de CAP sur le colmatage.

## **1.1 Objectifs de recherche**

### **1.1.1 Objectif général**

L'objectif principal du projet était d'étudier et de quantifier l'impact de l'opération d'un contacteur à haute concentration de CAP sur le colmatage de membranes basse-pression localisées en aval. Le contacteur à CAP était alimentée par l'eau coagulée/décantée de l'installation de Ste-Rose (ville de Laval).

### 1.1.2 Objectifs spécifiques

L'atteinte de l'objectif principal s'articulait autour de quatre objectifs spécifiques :

- a) Comparer le colmatage de deux membranes de différents matériaux, soit en polymère et en céramique (respectivement Pentair X-flow et CeraMem);
- b) Comparer le colmatage des membranes à différents flux d'opération;
- c) Distinguer le type de colmatage induit par le pré-traitement (irréversible vs réversible chimiquement ou physiquement);
- d) Identifier et quantifier les composés causant le colmatage des membranes (agents colmatants);
- e) Étudier la variabilité saisonnière du caractère colmatant de l'eau à l'aide d'un module membranaire à l'échelle laboratoire.

## 1.2 Hypothèses de recherche

Les hypothèses de recherche s'énonçaient comme suit :

- 1- La diminution de la concentration en matière organique dans l'eau alimentée aux membranes, par le contact avec le CAP et mesurée par la diminution de la concentration en COT, diminuera le taux de colmatage irréversible des membranes en limitant le colmatage organique. *Cette hypothèse sera validée en alimentant des membranes avec deux trains parallèles, soit l'un sans pré-traitement et l'un avec pré-traitement de CAP.*
- 2- La matière organique présente dans l'eau à filtrer sera le principal agent colmatant à documenter autant pour la membrane polymérique que la membrane céramique. L'aluminium sera quant à lui le principal agent colmatant inorganique à cause de l'utilisation d'alun comme coagulant. *Cette hypothèse sera confirmée en étudiant les caractéristiques des eaux de lavage chimique des membranes.*
- 3- La membrane céramique permettra d'augmenter la productivité du procédé de traitement tout en réduisant le colmatage comparativement à la membrane polymérique. *Cette hypothèse sera démontrée en opérant en parallèle des trains de membranes céramiques et polymériques.*

- 4- Le colmatage induit par la présence de fines de CAP à l'effluent du contacteur cause du colmatage réversible hydrauliquement. *Cette hypothèse sera validée en comparant les types de colmatages pour des membranes opérées selon différents modes (avec/sans) de pré-traitement.*

### 1.3 Originalité de la recherche

Cette étude présente plusieurs originalités. Tout d'abord, la principale originalité de ce projet est l'utilisation des membranes céramiques. Ces constructions récentes, plus robustes et résistantes aux lavages physiques et chimiques, sont en effet moins investiguées dans la littérature que les membranes à base de polymères. De plus, la comparaison entre les membranes céramiques et polymériques dans une opération en parallèle est intéressante. L'innovation vient aussi du fait que la comparaison des membranes a été réalisée dans le contexte particulier d'un procédé hybride membranaire (PHM), soit à la suite d'un contacteur au charbon actif en poudre. En somme, l'utilisation d'un agencement de PHM dans lequel les membranes à basse-pression sont séparées du contacteur de charbon est peu investiguée dans la littérature, comparativement à la configuration dans laquelle les membranes sont immergées directement dans la suspension de CAP.

Une autre originalité provient du suivi qui a été réalisé en parallèle sur un module membranaire laboratoire à une fibre creuse. Sur celui-ci, la capacité colmatante de l'eau utilisée a été mesurée à partir de la technique dite du *Unified Membrane Fouling Index* (UMFI) pendant 6 mois afin d'étudier les variations saisonnières du pouvoir colmatant des eaux. En résumé, une telle étude exhaustive et complète sur un procédé pilote membranaire représente un complément pertinent à la littérature actuelle au sujet des procédés hybrides membranaires.

### 1.4 Organisation du mémoire

Le corps du présent document se divise en cinq chapitres distincts.

- Une revue de littérature fera décrire d'abord le procédé hybride membranaire ainsi que ses procédés unitaires en plus de présenter les concepts pertinents permettant de comprendre la portée des essais qui ont été réalisés. Elle illustrera en plus les points dans la littérature où les présents essais peuvent apporter des compléments d'information.

- La méthodologie présentera le plan expérimental et décrira le procédé pilote utilisé pour les essais ainsi que les paramètres opérationnels. De plus, elle donnera de l'information utile pour l'interprétation des résultats.
- Les résultats sont présentés principalement dans le chapitre 5 sous la forme d'un article scientifique qui a été soumis en octobre 2014 au réputé *Journal of Membrane Science* et qui est sous révision présentement. Les résultats sur les essais de colmatage, sur les analyses des solutions de trempage chimique ainsi que sur l'exportation du CAP y sont entre autres inclus.
- Finalement, une section de discussion permettra de faire une synthèse des objectifs et des conclusions qui ressortent de ce projet, ce qui permettra de faire une ouverture sur de potentielles expérimentations futures.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

La présente section présente une revue de la littérature et des concepts qui pourront aider le lecteur à comprendre les enjeux de la problématique ainsi que la démarche scientifique. Puisque cette étude est basée sur un procédé industriel, il sera intéressant d'en faire une description sommaire. Les différentes étapes du procédé ainsi que leurs avantages y seront présentés. De plus, la problématique du colmatage membranaire sera adressée en se penchant sur ses concepts théoriques, ses différents types de mesure et les sources du colmatage membranaire.

### 2.1 Principes de la filtration membranaire

La membrane est une barrière physique composée de trous microscopiques appelés « pores » pouvant laisser passer l'eau, mais empêchant certains contaminants, en fonction de leur grosseur, de la traverser. La grosseur des pores dicte de façon générale la classification des membranes en fonction des quatre catégories suivantes, classées selon les tailles de pores des plus larges aux plus petites : microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI). Cette classification n'est faite que pour donner une indication du type de membrane utilisé, puisqu'une seule membrane comporte plutôt une gamme de grosseurs de pores et non une taille fixe. Les membranes de MF et UF sont qualifiées de membranes « basse-pression » (MBP), c'est-à-dire qu'elles ne requièrent que peu de pression pour effectuer la filtration, généralement moins de 3 bar. Les membranes de NF et d'OI sont quant à elles des membranes « haute-pression » (MHP) et doivent être alimentées à des pressions plus élevées pour rendre la filtration possible. Les différentes dimensions de pores dictent aussi le type de contaminants qui sont retenus par la membrane. La MF permet d'enlever la turbidité et les parasites tels que *Giardia* et *Cryptosporidium*, qui sont utilisés comme références pour la désinfection. Les virus sont enlevés par l'ultrafiltration alors que les MHP s'occupent des sels et contaminants organiques dissous. Le procédé hybride membranaire de cette étude met en cause des membranes basse-pression, sur lesquelles seront basées les prochaines sections.

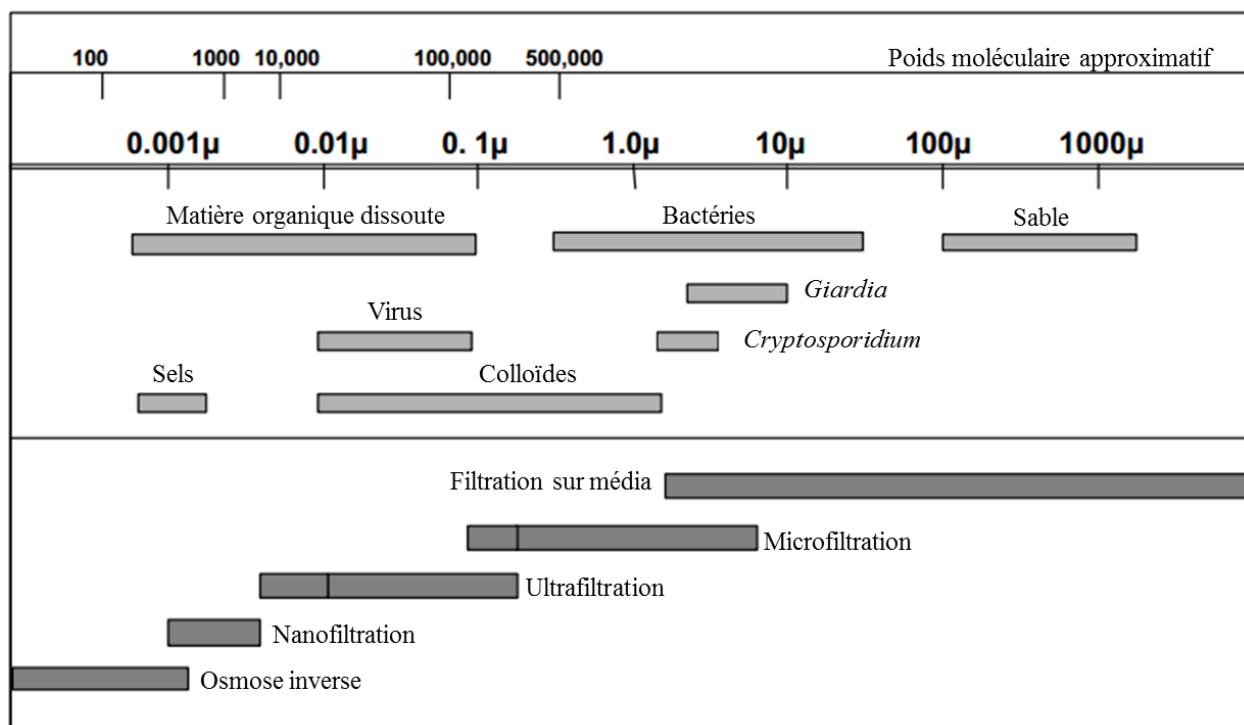


Figure 2-1 : Classification des procédés membranaires en fonction des contaminants, adapté de (United States Environmental Protection Agency, 2001)

La figure Figure 2-2 représente le fonctionnement habituel d'une filtration membranaire utilisant une MBP. L'eau en amont de la membrane est désignée comme « l'alimentation ». Le flux d'opération (débit d'alimentation normalisé selon la surface filtrante de la membrane) est réglé soit à l'aide d'une pompe à vitesse variable P-1 ou d'une vanne modulante V-1. L'eau filtrée, en aval de la membrane, est appelée « perméat ». Lors d'un rétro-lavage (lavage à contre-courant), une partie du perméat est utilisée pour être pompée (via P-2) à travers la membrane en sens contraire pour déloger les contaminants accumulés sur la membrane du côté de l'alimentation. V-1 est alors fermée et la vanne V-3 est ouverte pour emporter l'eau de lavage ainsi que les agents colmatants au drain. Dans un mode de filtration frontale (*dead-end*), la vanne V-3 reste fermée lors de la filtration et toute l'eau alimentée est filtrée par la membrane. Un mode de filtration tangentielle (*cross-flow*) peut être utilisé dans certains cas pour réduire le taux de colmatage. À ce moment, la vanne V-3 sera légèrement ouverte lors de filtration alors qu'une partie de l'alimentation ne sera pas filtrée (concentrat) et sera recirculée à l'alimentation. Il est à noter qu'un mode de filtration frontale a été utilisé dans l'étude présentée dans ce document.



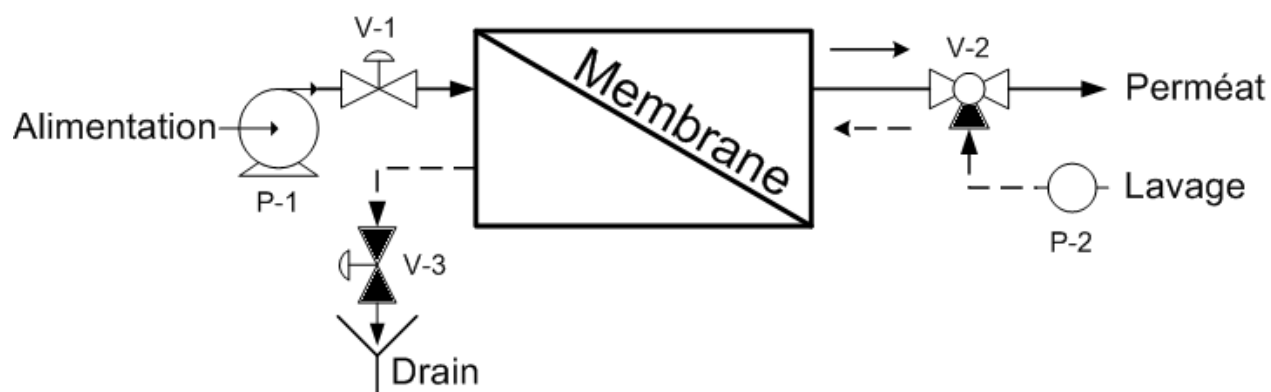


Figure 2-2 : Schéma de filtration sur une membrane basse-pression. Les vannes en noir représentent des vannes normalement fermées en mode de filtration « frontale ».

## 2.2 Différents types de membrane

Deux modèles de membranes aux matériaux différents sont comparés dans cette étude; la membrane polymérique et la membrane céramique. Actuellement, les membranes à fibres creuses (*hollow-fibers*) fabriquées en alliage de polymères sont les plus utilisées, car elles répondent bien aux besoins de l'industrie et à cause de leur coût; ce qui en font des membranes mieux connues. Ces fibres, comparables à des spaghettis vides en leur centre, sont généralement faites de polymères plastiques et sont non-rigides, mais relativement fragiles. Ces fibres sont assemblées côte-à-côte en paquet par milliers pour former un module membranaire. Ces membranes à fibres creuses peuvent être utilisées selon deux types de mode opératoire selon leur alimentation en eau brute. Soit les fibres sont enfermées dans un caisson cylindrique où l'eau passe alors par pression, de l'intérieur des fibres vers l'extérieur et est récoltée dans le caisson (*inside-out*), soit l'eau traverse la membrane de l'extérieur des fibres vers l'intérieur (*outside-in*) sous pression ou par succion. Dans ce dernier cas de figure, les fibres sont plongées directement dans un bassin d'eau à traiter et la filtration se fait via un vide créé à l'intérieur des fibres pour y aspirer le perméat.

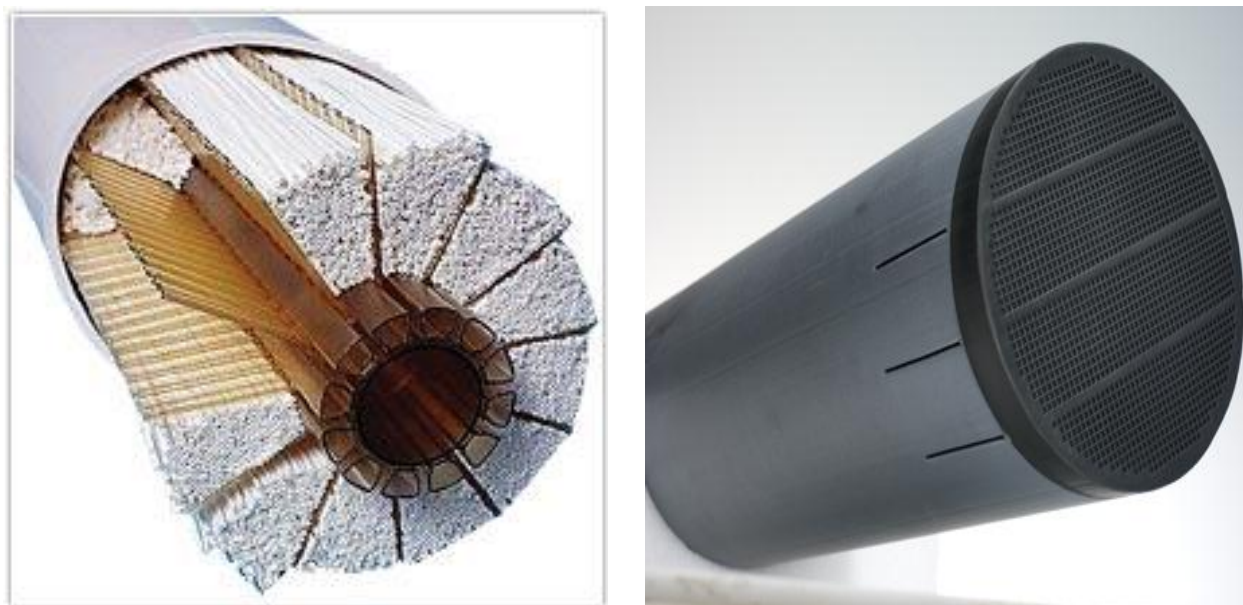


Figure 2-3 : Illustrations d'une membrane polymérique à fibres creuses à gauche (BacFree, 2010) et d'une céramique tubulaire à droite (Oil and Gas Online, 2014)

Les membranes céramiques quant à elles, sont relativement nouvelles par rapport aux fibres creuses, donc plus chères à l'heure actuelle, mais sont de plus en plus utilisées. Contrairement aux fibres creuses, ces membranes tubulaires sont fabriquées d'un seul bloc. De par la résistance de leurs matériaux (des alliages céramiques tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc.), elles semblent avantageuses puisqu'elles ont une durée de vie plus grande et supportent des lavages plus agressifs, en pression comme en concentration de produits chimiques. Comparativement aux membranes polymériques, les céramiques ont été l'objet de moins d'études de par leur nouveauté et il est très intéressant de les comparer, notamment dans des cas spécifiques comme celui d'un procédé hybride membranaire (PHM).

## 2.3 Présentation du procédé hybride membranaire

La présente étude a été basée sur un procédé spécifique de traitement de l'eau potable, soit le procédé hybride membranaire (PHM). Ce procédé est la combinaison de deux procédés unitaires, soit une étape de mise en contact avec du charbon actif, dans ce cas-ci en poudre (CAP), ainsi qu'une étape subséquente de filtration membranaire. La première étape de contact avec CAP agit à titre de prétraitement à la filtration sur membranes. En effet, son objectif principal est d'enlever

les contaminants dissous pouvant provoquer un colmatage de la membrane par la formation d'un film organique.

### 2.3.1 Membranes immergées ou séparées

Deux configurations de PHM peuvent être considérées selon le type de membranes désiré. D'abord, il est possible de plonger directement des membranes immergées *outside-in* (opérées par succion) dans les bassins de contact avec la suspension de CAP. De cette manière, une étape de séparation entre le contacteur et les membranes est évitée puisque ce sont les membranes elles-mêmes qui remplissent ce rôle. Cet agencement peut être utilisé lors de la réfection d'usines déjà existantes par exemple alors que les bassins sont déjà construits. La figure suivante illustre une telle configuration où les membranes immergées sont utilisées.

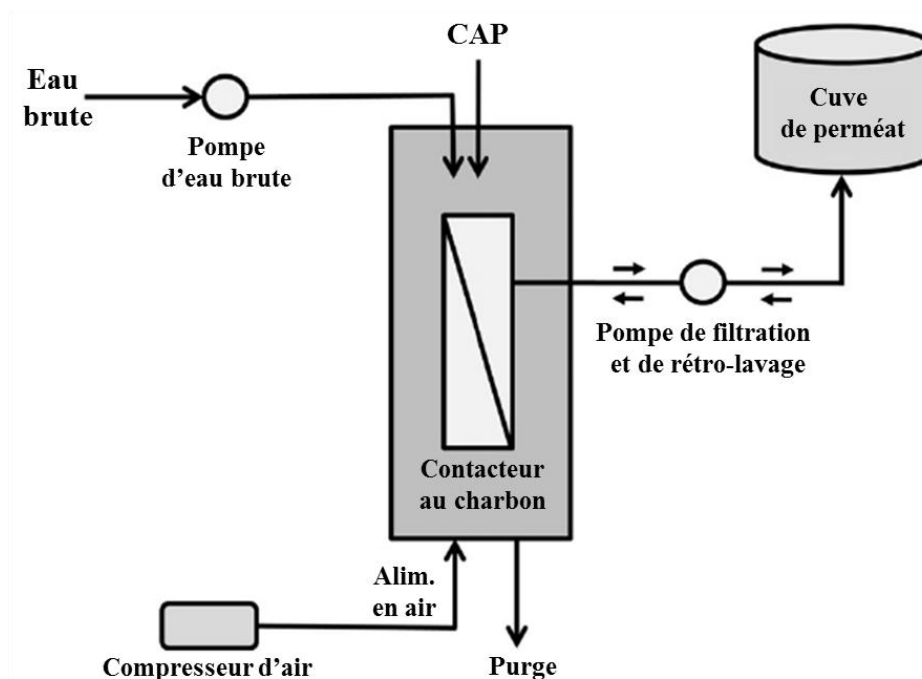


Figure 2-4 : Schéma d'un procédé hybride membranaire avec la membrane immergée, adaptée de (Stoquart et al., 2012)

Un inconvénient de cette disposition est l'abrasion et la dégradation accélérées de la membrane puisqu'elle est en contact direct avec le CAP. Étant donné que la concentration en CAP de la suspension peut être assez élevée (plusieurs g par L), la longévité de la membrane en est alors grandement affectée. De plus, puisque la membrane est à l'intérieur même du bassin de contact, il

devient impossible d'effectuer des lavages chimiques sur celle-ci sans la retirer complètement et l'emporter ailleurs pour y réaliser ces nettoyages. Cela demande donc des manipulations supplémentaires. Il est à noter que la plupart des études à ce jour se sont concentrées sur cette configuration (M.M.T. Khan et al., 2002; Takizawa et al., 2008; Zhao et al., 2005). L'Opaline<sup>MD</sup> B de Veolia est un exemple d'application commerciale de cette technologie et a déjà été étudiée par notre groupe de recherche (Leveillé et al., 2013).

La seconde configuration possible est donc la séparation des deux procédés unitaires de contact avec le CAP et de filtration membranaire. Par le fait même, une étape de séparation est requise pour permettre la réutilisation du charbon actif. De plus, cette étape supplémentaire (par exemple l'utilisation d'un micro-tamis) sert à éviter d'emporter le CAP dans le courant d'alimentation des membranes. Il est par contre difficile de trouver une étape de séparation efficace à 100% et qui ne compromettrait pas la simplicité du procédé à la fois. Cette configuration « séparée » permet aussi l'utilisation de membranes sous pression qui n'auront pas besoin de manipulations additionnelles pour leur lavage. La figure suivante présente cette deuxième approche pour le PHM.

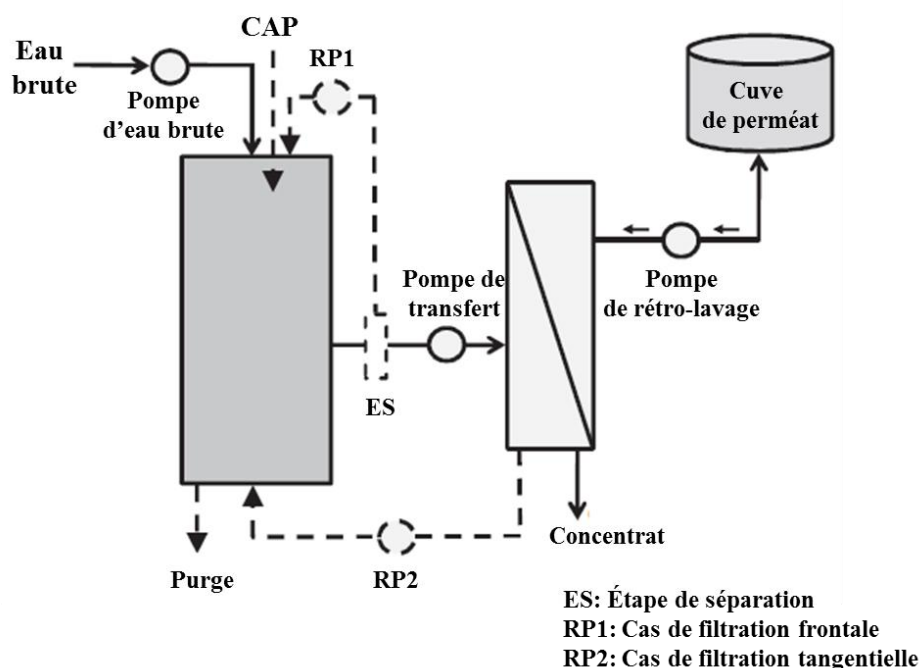


Figure 2-5 : Schéma d'un procédé hybride membranaire avec la membrane séparée, adapté de (Stoquart et al., 2012)

En évitant le contact entre la membrane et le CAP, les membranes ont une longévité plus élevée que dans la configuration « immergée ». C'est cette configuration séparée de PHM qui a été utilisée lors de cette étude. L'utilisation de membranes sous pression permet d'évaluer la possibilité d'utiliser des membranes céramiques qui peuvent avoir plusieurs avantages qui ont été énoncées précédemment.

Cependant, même si le contacteur CAP est séparé des membranes grâce à l'utilisation d'un procédé de séparation comme un micro-tamis, il est possible que des particules fines de charbon passent du contacteur à la membrane. Khan et al. (2011) ont remarqué que l'agitation et l'aération peuvent mener à une réduction de la distribution de tailles des particules de CAP dans le contacteur. Ce phénomène peut alors engendrer l'exportation des particules ayant une taille plus petite que la taille de la maille du micro-tamis. Il en sera question dans une section ultérieure.

### 2.3.2 Âge de charbon

Le charbon actif est principalement utilisé pour ses capacités d'adsorbant; c'est-à-dire que par sa porosité, le charbon actif trappe physiquement les contaminants à sa surface, par exemple les composés organiques. Lorsque leurs sites d'adsorption sont complets, les particules de charbon actif peuvent être régénérées, mais cette opération est onéreuse, car elle doit être accomplie dans un endroit spécialisé, habituellement à l'extérieur de l'usine de traitement. Le charbon peut donc aussi être opéré dans un mode biologique où le charbon est utilisé assez longtemps pour qu'il se développe un biofilm bactérien. À ce moment, le mode de biodégradation prend le dessus sur l'adsorption et la longévité du charbon peut donc en être augmentée, ce qui permet ultimement d'économiser des coûts d'opération. Dépendamment des contaminants cibles à enlever, l'un ou l'autre des modes d'opération du charbon actif sera priorisé.

Puisqu'un contacteur à charbon est opéré dans un équilibre de charbons neuf et âgé par des ajouts et des purges, il est important d'y connaître le temps de séjour moyen du charbon. L'équation suivante permet de calculer cet âge moyen et met en relation la concentration de charbon dans le contacteur ainsi que la dose équivalente requise de CAP pour atteindre les objectifs de pré-traitement.

$$Age = \frac{C * V}{D_E * Q_D} \quad \text{Eq. 2-1}$$

Où  $\hat{A}ge$  est le temps de séjour moyen du CAP dans le contacteur en jours;  $C$  est la concentration (mg/L) de CAP dans le contacteur de volume  $V$  en litres;  $D_E$  est la dose équivalente de CAP (en mg/L) alors que  $Q_D$  est le débit d'eau à pré-traiter (en L/jour).

## 2.4 Colmatage membranaire

Le colmatage est la principale problématique à considérer lors d'une filtration membranaire. En effet, puisque la filtration est un procédé physique de séparation, cela sous-entend que les contaminants particuliers qui seront retenus par la membrane s'accumuleront du côté où l'eau est alimentée. Ainsi, cette accumulation entraîne l'obstruction des pores de la membrane et diminue sa capacité de filtration. C'est ce phénomène qui est appelé « colmatage membranaire ». La résistance à la filtration de l'eau est donc accrue, ce qui se traduit par une augmentation de la pression en amont de la membrane afin de garder le débit constant. Le suivi du colmatage est donc habituellement effectué par la mesure de l'évolution de la pression trans-membranaire (PTM). L'augmentation de la pression et la diminution de la capacité de filtration impliquent des hausses de coûts d'exploitation, ce qui justifie la nécessité de contrôler le colmatage membranaire. Pour ce faire, deux options sont prévues, soit : des lavages physiques et chimiques pour tenter de recouvrer la capacité de filtration initiale ainsi que la diminution des agents colmatants dans l'eau alimentée aux membranes. Il sera question des sources de colmatage dans une prochaine section. D'abord, les concepts pertinents sur le colmatage membranaire tels le flux, le flux critique et la perméabilité seront présentés. Ensuite, il sera question des types de colmatage ainsi que des lavages.

### 2.4.1 Concepts pertinents sur le colmatage

L'étude des membranes comprend l'utilisation de termes et notions propres à cette technologie. La section suivante permettra au lecteur de s'appropriier ce vocabulaire et ces concepts qui seront essentiels à la compréhension de l'interprétation de la méthodologie utilisée ainsi que des résultats.

#### 2.4.1.1 Flux

L'expression de la quantité d'eau filtrée lors de la filtration membranaire est le « flux ». Le flux ( $J$ ) est une mesure de débit ( $Q$ ) normalisée selon la surface de filtration ( $S$ ). La surface de

filtration représente quant à elle l'aire totale de membrane qui est en contact avec l'eau y étant alimentée. Par exemple, dans le cas d'une fibre creuse de type *inside-out*, il s'agit de l'addition de l'aire intérieure de chaque fibre dans le module. La normalisation du débit d'alimentation par la surface de filtration permet notamment de comparer entre elles des membranes ayant différentes surfaces. Les unités du flux sont normalement exprimées en LMH, soit  $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ , tel que présenté dans l'équation 2-2.

$$J = \frac{Q}{S} [=] \frac{\text{L}}{\text{m}^2} [=] \text{LMH} \quad \text{Eq. 2-2}$$

La température de l'eau peut influencer sur le flux. En effet, une baisse de température par exemple fera augmenter la viscosité de l'eau et la rendra plus résistante au passage à-travers la membrane et en diminuera le flux. De plus, dans le cas des membranes à fibres creuses, la température de l'eau agit sur la rigidité de ces fibres et modifiera aussi le flux. C'est pourquoi, afin de garder une cohérence du suivi de l'opération des membranes malgré les variations de température, il est pertinent de présenter un flux corrigé à une température fixe de 20°C. L'équation suivante, tirée du guide de l'USEPA (United States Environmental Protection Agency, 2005), représente l'ajustement du flux ( $J$ ) en fonction de la température mesurée ( $T$ ) pour la viscosité ( $\mu$ ).

$$J_{20} = \frac{J_T \bullet \mu_T}{\mu_{20}} = J_T \bullet [1,784 - 0,0575 \bullet T + 0,0011 \bullet T^2 - 10^{-5} \bullet T^3] \quad \text{Eq. 2-3}$$

Tandis que l'équation suivante, développée par Pentair (X-Flow B.V., 2006) pour ses membranes fibres-creuses X-flow, présente un facteur de correction de température ( $FCT$ ) comprenant les ajustements pour la viscosité et la rigidité des fibres.

$$J_{20} = \frac{J_T \bullet}{FCT_{20}} = \frac{J_T}{0,997} \bullet [1,855 - 0,0596 \bullet T + 0,0006533 \bullet T^2] \quad \text{Eq. 2-4}$$

Pour les équations 2-3 et 2-4, le flux est exprimé en LMH (ou  $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ), la viscosité en Pa.s et la température en degrés Celsius.

#### 2.4.1.2 Perméabilité

Le colmatage est exprimé comme une perte de perméabilité de la membrane lors de la filtration. La perméabilité ( $L_p$ ) met en relation le flux ( $J$ ) d'eau filtrée ainsi que la pression trans-

membranaire (*PTM*) à un temps  $t$ . Il est avantageux de suivre directement l'évolution de la perméabilité lors de l'opération d'un procédé membranaire, car la diminution de celle-ci est une indication du colmatage membranaire (traduit par une augmentation de la *PTM*). La perméabilité est généralement exprimée en LMH/bar.

$$Lp_t = \frac{J_t}{PTM_t} [=] \frac{L/m^2 \cdot h}{bar} [=] LMH/bar \quad \text{Eq. 2-5}$$

### 2.4.1.3 Représentation du colmatage

Le colmatage membranaire peut être représenté de différentes façons. Le plus simplement, il peut être représenté graphiquement en montrant l'évolution de la perméabilité ou d'une de ses composantes : soit la pression trans-membranaire dans le cas d'un essai à flux constant ou du flux dans le cas d'un essai à pression constante. Cette évolution peut être fonction du temps ou du volume d'eau filtré, souvent normalisés selon la surface filtrante ( $m^2$ ) pour des fins de comparaison entre différentes membranes. La linéarité de cette baisse de perméabilité est typiquement associée à un colmatage de modèle « gâteau », *cake layer* en anglais. Ce mode de colmatage, considéré par la littérature comme représentant le plus le colmatage membranaire provoqué par des eaux naturelles, a été introduit par (Hermia, 1982) et se représente comme une accumulation des contaminants à la surface de la membrane en une couche relativement épaisse qui effectue une restriction à la filtration de l'eau. Cette formation de gâteau est opposée à un autre mécanisme comme le blocage de pores (*pore blocking*) qui se traduirait par un remplissage des pores par les contaminants qui obstruerait complètement la filtration localement.

### 2.4.1.4 Théorie sur le flux critique

Le colmatage se définit souvent comme étant la différence entre la masse de contaminants dirigés vers la membrane et celle qui s'en détache. Le colmatage est donc la conséquence d'une accumulation plus importante que la remise en suspension. Or, le flux peut jouer un rôle important dans cet équilibre. En effet, en augmentant le flux, on augmente la masse de contaminants vers la membrane comparativement à ce qui s'en détache et ce déséquilibre provoque le colmatage irréversible. Cette théorie est généralement représentée sur un graphique mettant en relation le flux d'opération et la pression trans-membranaire. La droite proportionnelle du graphique représente la situation d'équilibre entre masse s'accumulant sur la membrane et



s'en détachant. Elle se nomme flux en eau pure (*Clean Water Flux* en anglais) et représente la droite que donnerait la filtration d'une eau pure, sans contaminants. Le point d'inflexion de la courbe, après lequel le colmatage se produit, est appelé le flux critique. Ainsi, en filtration, une membrane devrait être opérée à un flux en-dessous de ce flux critique afin de minimiser le colmatage irréversible. Bien entendu, avec le temps et la quantité d'eau filtrée, du colmatage surviendra évidemment, mais alors il devrait s'agir principalement de colmatage jugé réversible par des procédures de rétro-lavage.

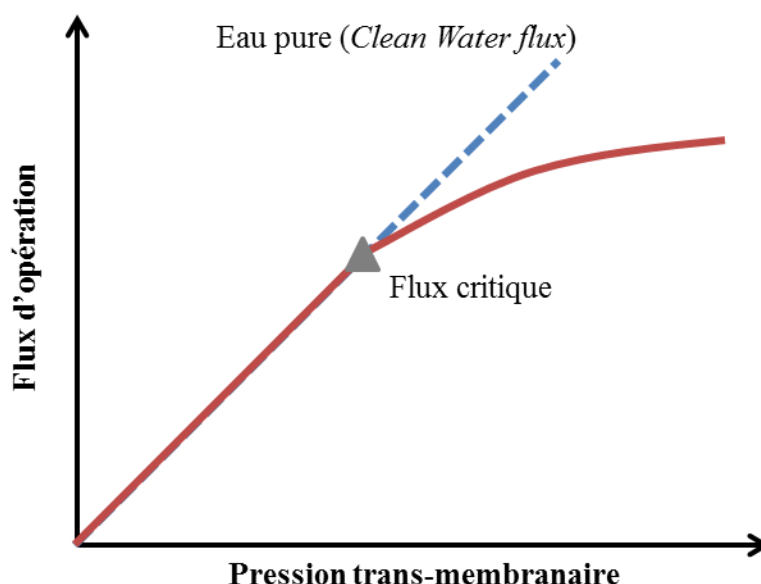


Figure 2-6 : Illustration du flux critique. Adapté de Bacchin et al. (2006)

#### 2.4.1.5 Lavages

Afin de contrôler le colmatage lors de l'opération des membranes et ainsi ne pas limiter la productivité, des lavages sont réalisés sur la membrane. Ils ont pour objectif de recouvrer une partie de la perméabilité perdue avec le temps lors de la filtration. Trois types de lavage sont habituellement utilisés lors d'une opération normale : les rétro-lavages physiques (ou hydrauliques), les rétro-lavages chimiques ainsi que les trempages chimiques. En fonction de l'opération et de l'eau à traiter, les séquences de lavage de ces trois types sont souvent adaptées de manière différente par les fournisseurs ou les utilisateurs de modules membranaires quant aux débits, temps de contact et dosages utilisés. La fréquence des lavages est aussi dictée en fonction du caractère colmatant de l'eau à filtrer.

Le rétro-lavage physique (*backwash*, BW) est un lavage sans utilisation de produit chimique qui consiste, comme son nom le dit, en un retour d'eau en sens contraire au mode normal de filtration. Le perméat sera donc renvoyé à travers la membrane vers le côté d'alimentation et au drain, emmenant au passage une partie des contaminants qui ont été retenus par la membrane. Ces lavages sont les plus fréquents, habituellement une ou deux fois par heure, et ne durent habituellement que quelques secondes. Ils servent surtout à relâcher les contaminants accumulés sous pression à la surface de la membrane lors de la filtration.

Le rétro-lavage chimique (*chemical enhanced backwash*; CEB) combine un rétro-lavage physique et un court trempage chimique. La présence de produits chimiques permet de dissoudre une partie des agents colmatants qui sont « accrochés » à la membrane et qui n'ont pas pu être détachés physiquement par le rétro-lavage. Ces rétro-lavages chimiques durent quelques minutes et s'effectuent de manière régulière, par exemple une fois par jour, pour recouvrer une partie de la perméabilité perdue malgré les rétro-lavages physiques. On peut retrouver l'utilisation de deux solutions de produits chimiques lors d'un rétro-lavage chimique : une solution basique et chlorée, qui s'occupe d'enlever le colmatage organique, et une solution acide, qui s'attaque aux agents colmatants inorganiques. Les courts trempages avec chacune des solutions sont suivis de rinçage pour éviter la formation de sels pouvant aggraver le colmatage.

Un trempage chimique (*clean in place*; CIP) est un lavage exhaustif des membranes. Alors que les deux lavages précédents sont effectués durant l'opération normale des membranes, le CIP requiert l'arrêt de la production pour plusieurs heures sur les modules à laver. Le trempage chimique s'effectue après quelques semaines ou mois d'opération, lorsque la perte de perméabilité de la membrane est trop importante par rapport à celle en début d'opération, malgré l'utilisation des rétro-lavages chimiques. Encore une fois, des trempages subséquents dans des solutions basique et acide sont réalisés durant plusieurs heures pour solubiliser les agents colmatants accrochés à la membrane.

## 2.4.2 Types et mesures de colmatage

Il est à présent approprié de présenter les différents types de colmatage, puisque ceux-ci sont déterminés par les lavages réalisés. Le colmatage se classe d'abord en deux catégories. Premièrement, le colmatage réversible est représenté par la perméabilité qui peut être recouvrée par les lavages. Le colmatage irréversible est plutôt la partie des agents colmatants qui n'a pu être

retirée par les différents lavages et qui cause une perte de perméabilité non recouvrable. Il est représenté par la différence qui subsiste entre la perméabilité initiale et la perméabilité recouvrée après un lavage. Ensuite, le colmatage est séparé en sous-catégories selon les types de lavages qui sont appliqués. La figure suivante en est une illustration graphique.

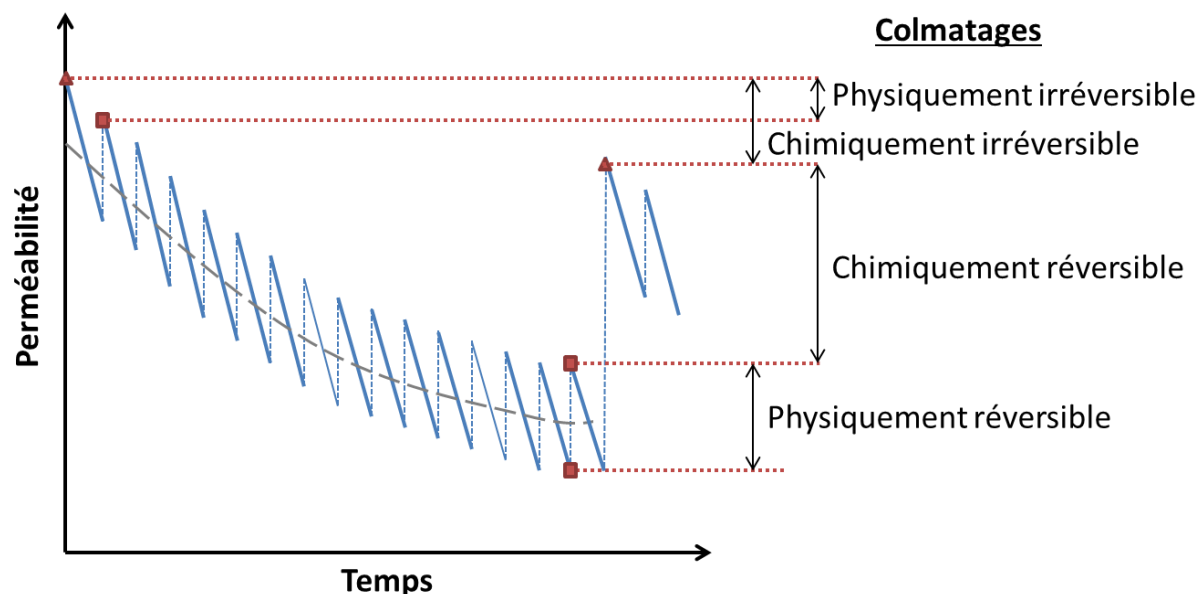


Figure 2-7 : Représentation des différents types de colmatage

#### 2.4.2.1 Colmatage total

Le colmatage total (CT) englobe tous les autres types de colmatage de sorte que chacun de ces colmatages subséquents sera une fraction de ce colmatage total. Il fait référence à la perte de perméabilité brute à travers le temps sans l'intervention de lavages. Sur la figure Figure 2-7, le colmatage total est représenté par les pentes diagonales illustrant la perméabilité qui diminue entre deux rétro-lavages physiques.

#### 2.4.2.2 Colmatage physiquement irréversible

Le rétro-lavage (*backwash*) sans produit chimique introduit deux autres types de colmatage. La partie du CT qui est nettoyée par un BW est appelée « colmatage physiquement réversible » (CPR). Le colmatage restant est désigné comme « physiquement irréversible » (CPI) et est représenté par la différence entre la perméabilité initiale et la perméabilité recouvrée après un rétro-lavage. Le CPI est représenté sur la figure Figure 2-7 par la différence entre les

perméabilités au début de chaque cycle de filtration, donc entre chaque crête consécutive représentant la perméabilité recouvrée après le rétro-lavage physique.

### 2.4.2.3 Colmatage chimiquement irréversible

Le colmatage physiquement irréversible est aussi divisé de même façon en deux autres types de colmatage après un rétro-lavage chimique (CEB). La différence entre la perméabilité initiale et la perméabilité après le CEB désigne donc le colmatage chimiquement irréversible (CCI) par CEB alors que la partie du CPI qui est nettoyée par CEB représente la partie réversible de ce colmatage (CCR).

On peut pousser le même raisonnement pour le trempage chimique (CIP) en divisant le CCI par CEB en deux parties. La figure suivante représente la division du colmatage total tel que présenté ci-haut.

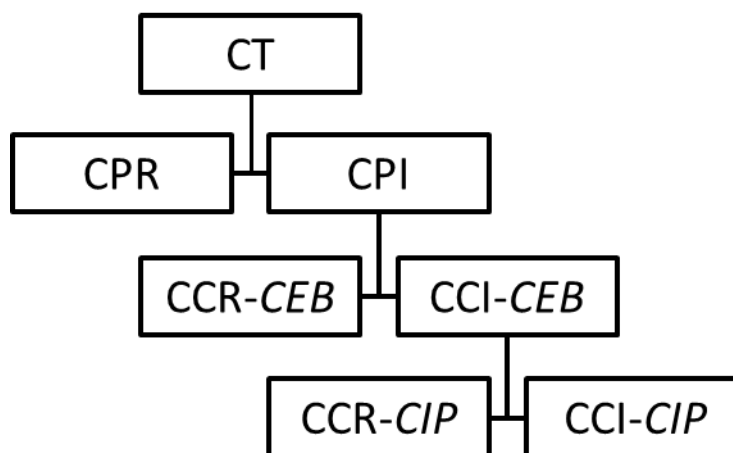


Figure 2-8 : Sommaire des types de colmatage

### 2.4.3 Sources de colmatage

Les sources de colmatage sont nombreuses et variées alors que leurs interactions, entre elles et avec la membrane, sont pour le moins complexes. La prochaine section s'attarde sur les principales sources de colmatage dans le cas de l'étude qui nous intéresse, à savoir la matière organique ainsi que les métaux et sels insolubles en fonction de la présence de CAP comme pré-traitement.

Certaines études ont étudié l'effet du CAP neuf sur la membrane, sans interférence avec d'autres agents colmatants. Elles ont remarqué qu'une suspension de CAP neuf dans de l'eau pure n'affecte pas la perméabilité de la membrane UF (Campinas et al., 2010; Lin et al., 1999). La membrane ne serait donc pas significativement colmatée puisque le gâteau de CAP se trouvant à sa surface serait assez poreux pour ne pas affecter la perméabilité. La couche de CAP peut être facilement rétro-lavée hydrauliquement.

Alors que les membranes sont alimentées avec de l'eau naturelle, différentes sources de colmatage entrent en ligne de compte. D'abord, la matière organique naturelle est souvent considérée comme l'une des principales causes de colmatage irréversible, par les biopolymères et les substances humiques. C'est pourquoi le CAP est souvent considéré comme pré-traitement (H.-S. Kim et al., 2007; J.-S. Kim et al., 1996; Oh et al., 2006; Zhang et al., 2003). Par contre, certaines autres études ont trouvé que le CAP n'aide pas (Matsui et al., 2005; Tomaszewska et al., 2002; Yiantsios et al., 2001) à diminuer le colmatage et peut même plutôt en être responsable (Mozia et al., 2004; Seo et al., 2005; Zhao et al., 2005). En effet, Kim et al. (2008) ainsi que Lin et al. (1999) ont soulevé que le CAP adsorbe préférentiellement une partie de la matière organique qui n'est pas considérée comme colmatante.

Ensuite, il a déjà été relevé que les ions métalliques présents dans l'eau contribuaient aussi au colmatage des membranes. En effet, il a été noté que particulièrement les cations, à charge positive comme  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , étaient attirés par la membrane, chargée négativement et que ces ions renforçaient le gâteau colmatant en liant la membrane à d'autres contaminants comme les substances humiques (S.-J. Lee et al., 2000; Takizawa et al., 2008). En somme, à l'ajout du CAP, chargé aussi négativement, à l'alimentation de la membrane, la présence de ces ions amplifie l'agrégation des particules de charbon dans le gâteau à la surface de la membrane, ce qui contribue au colmatage (Yiantsios & Karabelas, 2001).

Donc, les interactions entre le CAP et les autres agents colmatants comme la matière organique, la biomasse, les colloïdes et les ions métalliques peuvent rendre la couche de CAP à la surface de la membrane très résistante au passage de l'eau. En effet, bien que les particules de CAP puissent former une couche assez poreuse elle-même, les espaces vides entre ces particules peuvent être remplies par les colloïdes et autre matière organique. Les interactions intra et extra-moléculaires de cette somme de contaminants lors de leur déposition forment ainsi une couche complexe et

résistante qui est difficile à déloger par les rétro-lavages (Takizawa et al., 2008; Zhao et al., 2005).

Quant à savoir lequel des contaminants contribue le plus au colmatage, cela dépend évidemment de la composition de l'eau à filtrer. Par exemple, (Seung-Jin Lee et al., 2014) notent que les composés inorganiques ont un effet plus important que les acides humiques sur le colmatage. Zhao et al. (2005) identifient les colloïdes comme contribuant au colmatage le plus sévère alors qu'ils minimisent l'impact de la matière organique comparativement aux ions métalliques. Il est par contre permis d'avancer que chacune des études est différente et il est difficile de prédire l'effet colmatant que l'eau aura. C'est pourquoi il est particulièrement intéressant d'imaginer un module membranaire à échelle laboratoire qui pourrait reproduire la filtration à échelle réelle et ainsi nous donner des informations sur la façon de limiter le colmatage.

## CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

### 3.1 Présentation du pilote Opaline<sup>MD</sup> S

Le présent projet a été basé autour d'une technologie de Veolia Water Technologies appelée Opaline<sup>MD</sup> qui couple un pré-traitement au charbon actif avec un procédé de filtration membranaire. Le procédé Opaline<sup>MD</sup> peut être opéré sous différentes configurations. Dans le cas de cette étude, la séquence choisie consiste à utiliser des membranes alimentées sous pression par des eaux préalablement traitées dans une cuve de contact de CAP (Opaline<sup>MD</sup> S). Les membranes sont donc physiquement séparées du charbon actif bien que des fines particules de CAP soient exportées en continu à très faibles concentrations de la cuve de CAP. Les essais ont été réalisés sur un procédé pilote appartenant au CREDEAU, construit par John Meunier Inc. en 2009 et installé dans l'usine d'eau potable de Ste-Rose à Laval. La section suivante présente le pilote, les conditions d'opération choisies ainsi que le plan des essais effectuées.

#### 3.1.1 Alimentation en eau

L'eau utilisée lors de cette étude était l'eau décantée de l'usine de traitement d'eau potable de Ste-Rose. L'eau décantée est produite à partir de l'eau de la rivière des Mille-Îles préalablement traitée dans un décanteur à lit de boues (SUPERPULSATOR<sup>®</sup>). L'alun et la silice activée sont respectivement utilisés comme coagulant et aide-floculant. Les caractéristiques de l'eau décantée sont présentées dans le tableau Tableau 3-1 et sont assez typiques d'une eau de surface traitée de façon conventionnelle (turbidité < 1 UTN, COD < 3 mg C/L).

Tableau 3-1 : Qualité de l'eau décantée avec ou sans prétraitement au CAP

Paramètres	Unités	Valeurs	
		Sans prétraitement au CAP	Avec prétraitement au CAP
Turbidité	(UTN)	0.2 – 0.8	0.2 – 2.0
COT	(mg/L)	2.64 – 3.37	1.19 – 2.17
pH		6.5 – 7.3	Pas de changement
Alcalinité	mg CaCO <sub>3</sub> /L	< 20	< 20
Dureté	mg CaCO <sub>3</sub> /L	25-40	Pas de changement

### 3.1.2 Agencement du pilote

Puisque l'objectif principal de l'étude visait une comparaison du colmatage membranaire pour des membranes alimentées par une eau prétraitée au CAP, il était intéressant de prévoir un témoin qui mesure le colmatage sans la présence de ce prétraitement. Ainsi, le pilote comportait deux trains de traitement en parallèle. Un premier train, avec prétraitement au CAP, était constitué d'un contacteur à haute concentration en CAP (5 g/L) alors qu'un second train ne comprenait pas ce contacteur afin de servir de contrôle. Chaque train alimentait respectivement deux membranes pressurisées différentes: une membrane céramique de microfiltration (CeraMem<sup>MD</sup>) et une membrane polymérique d'ultrafiltration (Pentair X-Flow). Un second objectif de l'étude était en effet de comparer le colmatage membranaire s'opérant sur deux types de procédés membranaires différents. La figure 3-1 représente schématiquement le pilote utilisé avec ses deux trains de traitement.



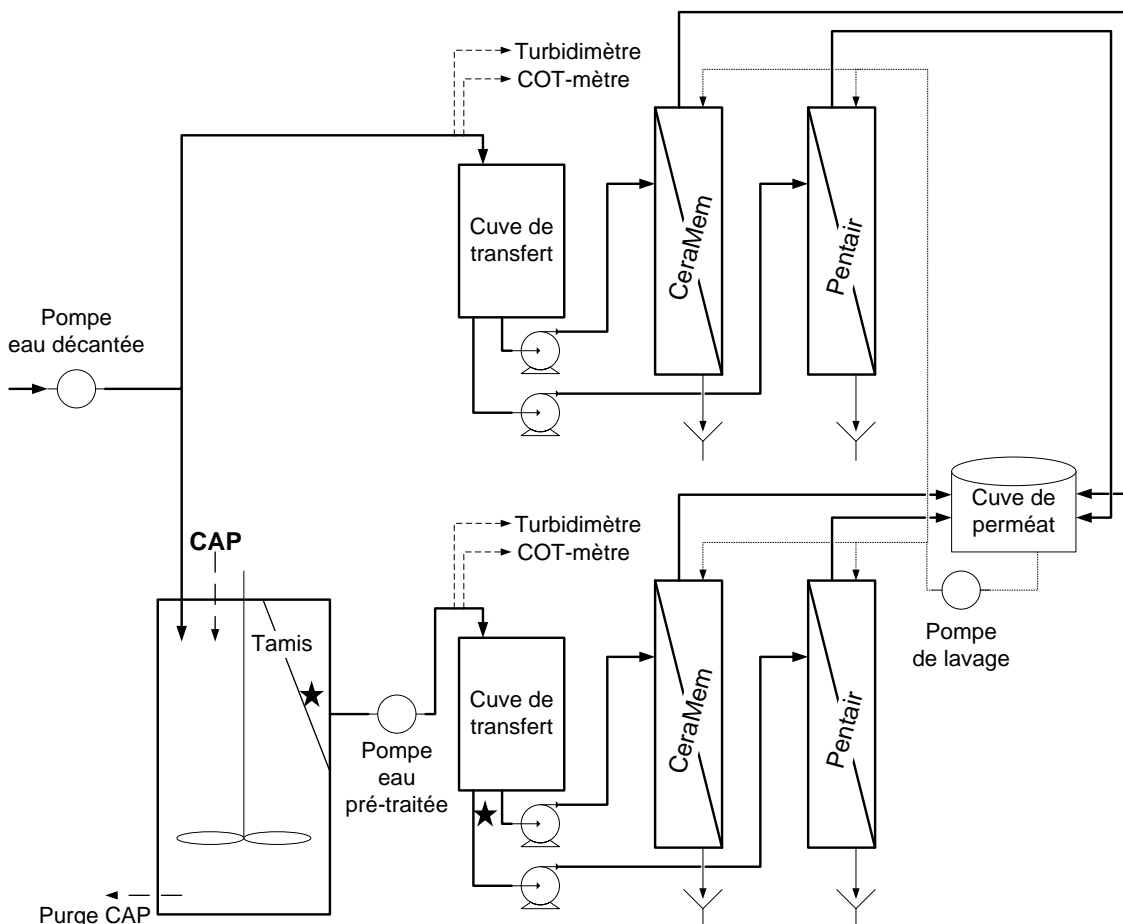


Figure 3-1: Schéma des deux trains de traitement du procédé pilote. Les étoiles représentent les points d'échantillonnage lors du test d'exportation des fines de CAP

Il est intéressant de s'attarder sur les principaux éléments de ce pilote :

**Cuve de contact :** Cuve parfaitement mélangée de 250 L où l'eau décantée est alimentée et mise en contact avec la suspension de CAP. Pour garder l'âge de charbon désiré, un ajout de charbon frais ainsi qu'une purge de charbon utilisé se font périodiquement dans cette cuve (typiquement une purge d'environ 15% du volume par jour pour un âge de CAP moyen de 7 jrs). Les concentrations en COT étaient mesurées à l'affluent/effluent du contacteur CAP en utilisant un COT-mètre en ligne (Sievers 900, GE Water). Le CAP était maintenu dans le contacteur et séparé de l'effluent par filtration gravitaire à travers un micro-tamis de 80  $\mu\text{m}$ . Le colmatage du tamis

est limité par un système d'aération en continue localisé à la base du tamis. Selon le débit requis pour l'opération des membranes, le temps de contact de l'eau décantée peut varier de 17 à 32 min

**Cuve de transfert :** Cuve tampon de 90 L dans laquelle l'eau décantée (train sans CAP) ou l'eau prétraitée (train avec CAP) est accumulée pour être pompée vers les membranes. Dans le cas du train avec prétraitement, cette cuve permettait à une partie du CAP qui s'échappe du contacteur de décanter. Cet enjeu sera discuté plus en profondeur dans la section des résultats.

**Membranes :** Elles sont opérées en mode frontal (*dead-end*) selon des flux d'opération et conditions de lavage qui seront détaillées plus loin. Le suivi du colmatage se fait à partir de capteurs de pression à l'entrée et à la sortie de chaque membrane. Un turbidimètre à la sortie de la membrane permet de suivre un éventuel bris d'intégrité majeur de la membrane. Le tableau Tableau 3-2 présente les caractéristiques des membranes utilisées.

Tableau 3-2 : Caractéristiques des membranes

Types/Pores de membrane	CeraMem:	MF – 0.1 $\mu\text{m}$
	Pentair X-Flow:	UF – 0.025 $\mu\text{m}$
Matériaux de la membrane	CeraMem:	Céramique ( $\text{TiO}_2$ )
	Pentair X-Flow:	Polymérique (PES/PVP)
Superficie de la membrane	CeraMem:	2.2 $\text{m}^2$
	Pentair X-Flow:	3.6 $\text{m}^2$
Dimension du canal d'écoulement	CeraMem:	2.25 x 2.25 mm
	Pentair X-Flow:	Diamètre = 1.5 mm
Perméabilités initiales (à 20°C) des quatre membranes étudiées	CeraMem (avec CAP):	180 LMH/bar
	CeraMem (contrôle):	210 LMH/bar
	Pentair X-Flow (avec CAP):	240 LMH/bar
	Pentair X-Flow (contrôle):	260 LMH/bar

**Cuve de perméat :** Le perméat de chaque membrane est stocké dans cette cuve et est utilisé pour les rétro-lavages des membranes.

### **3.1.3 Paramètres du contacteur CAP**

#### **3.1.3.1 Choix du CAP**

Le choix du CAP a été principalement réalisé en fonction de critères d'opération du pilote. En effet, il fallait un charbon assez grossier pour ne pas qu'il passe dans les pores du micro-tamis de 80  $\mu\text{m}$ . Ce dernier a été sélectionné afin qu'il n'impose pas une trop grande restriction (perte de charge) au passage de l'eau. Un CAP d'environ 243  $\mu\text{m}$  ( $D_{50}$ ) a donc été sélectionné. Les caractéristiques granulométriques sont indiquées dans le tableau 3-3.

#### **3.1.3.2 Conditions d'opération du contacteur**

L'objectif du prétraitement de CAP est de réduire le COT et la concentration d'éventuels micropolluants organiques présents à l'état de traces. Compte-tenu de ces objectifs, il a été prévu d'opérer le contacteur afin de cibler une concentration de COT de moins de 2 mg C/L à l'eau traitée. Considérant que le COT moyen de l'eau décantée était de 3,0 mg C/L, cet objectif équivalait à un abattement moyen de 33% du COT. Les mesures de COT étaient réalisées par un COT-mètre en ligne (Sievers 900, GE Water).

Le choix du type de charbon a été réalisé à partir d'un essai préliminaire sur deux charbons différents, ce qui nous a aussi permis de sélectionner la dose équivalente de CAP selon nos objectifs de traitement. Ainsi, le charbon qui a été sélectionné est le PICAHYDRO (maintenant appelé Aquasorb 5000 de JACOBI) qui est un CAP à base minérale. Le graphique présentant les résultats de ce test est présenté au chapitre suivant à la figure 4-1. La dose équivalente requise pour atteindre l'objectif était de 18 mg CAP par litre d'eau décantée. Le tableau 3-3 présente les conditions d'opération du contacteur au charbon ainsi que les paramètres du CAP sélectionné.

Tableau 3-3 : Paramètres du contacteur CAP

Paramètres	Valeurs
<b>Contacteurs CAP</b>	
Volume	250 L
Concentrations de CAP	Contacteur 1: 0 g/L Contacteur 2: 5 g/L
Dosage de CAP	Contacteur 1: 0 mg/L Contacteur 2: 18 mg/L
Âge de CAP	Contacteur 2: entre 4 et 7 jours selon le débit
Temps de rétention hydraulique	Entre 17 et 32 min selon la demande en eau
<b>CAP</b>	
Type	AquaSorb 5000
Matériau	Minéral
Nombre d'iode	1 100 mg/g
Taille	$d_{10} = 164 \mu\text{m}$ $d_{50} = 243 \mu\text{m}$ $d_{90} = 332 \mu\text{m}$

### 3.1.4 Conditions d'opération des membranes

#### 3.1.4.1 Essais de colmatage à flux croissants

Les essais ont été réalisés entre mai et septembre 2013. Durant cette période, les caractéristiques de l'eau décantée sont restées sensiblement constantes. Un des objectifs étant de connaître l'effet de l'augmentation du flux d'opération sur le colmatage des membranes, celles-ci ont été opérées successivement à des flux compris entre 20 et 140 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (LMH) en fonction des limitations hydrauliques et mécaniques du pilote. Ces essais ont en fait été réalisés pour des flux successifs de 20, 40, 60, 80, 100 et 140 LMH. Chacun des essais était réalisé à flux constant et afin de standardiser les conditions expérimentales, chaque condition de flux a été opérée jusqu'à l'atteinte d'un volume spécifique de perméat de 15 000 L.m<sup>-2</sup>. Ainsi les essais avaient des durées

variées, allant d'un minimum de 4,5 jours pour une filtration à 140 LMH à un maximum de 31 jours à 20 LMH.

### **3.1.4.2 Conditions de lavage**

La procédure de nettoyage des membranes a été choisie afin de représenter au mieux une telle procédure pour l'opération d'un système de taille réelle. Dans un premier temps, un rétro-lavage physique (avec perméat sans ajout de produits chimiques) a été effectué toutes les 45 minutes. Cette durée (entre deux rétro-lavages physiques) a été désignée comme étant un cycle d'opération. Dans un second temps, un rétro-lavage chimique (désigné CEB pour « *chemical enhanced backwash* ») a été effectué après chaque 24 cycles de filtration (18 heures). Finalement, les membranes ont été lavées selon une procédure de trempage chimique (désigné CIP pour « Clean-in-Place ») à la fin de l'essai pour chaque condition de flux, i.e. après avoir atteint 15 000 L m<sup>-2</sup>. Les lavages avec présence de produits chimiques incluaient successivement des lavages à l'acide (acide citrique) pour l'enlèvement du colmatage inorganique suivie d'une solution basique chlorée (eau de javel et soude caustique) pour l'enlèvement du colmatage organique. Le tableau Tableau 3-4 décrit en détails les différentes procédures de nettoyage.

Tableau 3-4 : Procédures de lavage des membranes

Paramètres	Valeurs
<b><i>Rétro-lavage physique</i></b>	
Pentair X-Flow	Passage de l'alimentation à 100 LMH pendant 30s; Ajout d'air pendant 10s; Mélange air/eau (100 LMH rétro-lavage (BW) avec du perméat) pendant 20s; Passage de l'alimentation à 100 LMH pendant 45s
CeraMem	350 LMH rétro-lavage avec du perméat à 45 psi pendant 30s.
<b><i>Rétro-lavage chimique « CEB »</i></b>	
X-Flow	BW à 235 LMH pendant 45s; BW perméat à 65 LMH avec un dosage de 200 mg Cl <sub>2</sub> /L de solution chlorée et 500 mg/L de NaOH durant 3 min; 5 min de trempage et 60s de rinçage avec le perméat à 250 LMH; BW perméat à 125 LMH avec un dosage de 500 mg/L d'acide critique durant 2 min; 5 min de trempage et 60s de rinçage avec le perméat à 250 LMH.
CeraMem	BW à 385 LMH avec perméat pendant 45s avec pressurisation à 45psi; BW perméat à 100 LMH avec un dosage de 200 mg Cl <sub>2</sub> /L de solution chlorée et 500 mg/L de NaOH durant 3 min; 5 min de trempage et 60s de rinçage avec le perméat à 400 LMH; BW perméat à 200 LMH avec un dosage de 500 mg/L d'acide critique durant 2 min; 5 min de trempage et 60s de rinçage avec le perméat à 400 L/h.

Tableau 3-4 (suite) : Procédures de lavage des membranes

**Procédure « Clean-in-Place »**

X-Flow	<p>Recirculation à 50-100 LMH pendant 60 min d'une solution, à 35-45°C, d'acide citrique à pH=2 (10g/L);          6 h de trempage;          Recirculation de la même solution à 100-120 LMH pendant 60 min;          Rinçage du perméat et BW jusqu'au retour à pH normal          Recirculation à 100-120 LMH pendant 60 min d'une solution chlorée de pH 12 et 3g de Cl<sub>2</sub>/L (avec NaOH)          3 h de trempage;          Recirculation de la même solution à 100-120 LMH pendant 60 min;          Rinçage du perméat et RL jusqu'au retour à pH normal</p>
CeraMem	<p>Même procédure que pour le X-Flow avec une durée de trempage plus élevée : 12h pour l'acide citrique et 6h pour le chlore</p>

**3.1.5 Interprétation des résultats de colmatage**

Les données de flux et de pression transmembranaire en ligne ont été récoltées afin de pouvoir calculer la perméabilité de chaque membrane (en LMH/bar). Les données de perméabilité ont été standardisées pour une température 20°C selon l'équation 2-4. Par la suite, l'analyse du colmatage a été réalisée en suivant deux approches : le taux de colmatage et le coefficient volumétrique de colmatage.

Le taux de colmatage a été défini comme étant la perte de perméabilité au cours du temps (LMH/bar.h). Étant donné que les essais ont été fait avec un temps de filtration défini (45 min par cycle entre chaque rétro-lavages et 18h entre chaque CEB), le taux de colmatage ( $k$ ) est défini tel que présenté à l'équation 3-1;

$$k = \frac{Lp_t - Lp_0}{t} \quad \text{Eq. 3-1}$$

où  $k$  est le taux de colmatage (LMH/bar.h à 20°C),  $t$  est le temps (h),  $Lp_0$  et  $Lp_t$  sont respectivement la perméabilité initiale et la perméabilité au temps  $t$  (LMH/bar.h at 20°C).

Les coefficients de colmatage ont été utilisés pour standardiser, par rapport au volume, les données de colmatage provenant des membranes opérées à différents flux. L'équation 3-2 présente la formule utilisée pour calculer les coefficients de colmatage ( $\mu$  exprimés en  $m^{-1} = m^2/m^3$ ):

$$\frac{Lp_0}{Lp_{Vs}} = 1 + \mu \cdot Vs \quad \text{Eq. 3-2}$$

où  $Lp_0$  et  $Lp_{Vs}$  (à 20°C) sont respectivement la perméabilité initiale et la perméabilité après un volume filtré égal à  $Vs$ ,  $Vs$  étant défini comme le volume spécifique filtré ( $m = m^3/m^2$ ). Ainsi le coefficient de colmatage ( $\mu$ ) est obtenu en faisant une régression linéaire à partir des perméabilités normalisées en fonction du volume spécifique. Le coefficient de colmatage est équivalent au « *Unified Membrane Fouling Index* » et considère que le colmatage par gâteau (*cake layer*) est le mécanisme principal de colmatage. Le taux et le coefficient de colmatage peuvent être utilisés pour décrire les quatre types de colmatage (décrits ci-après) étudiés dans ce projet. Les résultats dans ce manuscrit sont présentés principalement en utilisant l'approche de coefficient de colmatage pour des fins de comparaison entre les différents flux d'opération.

Pour tester la valeur significative des différences observées, des analyses de variances (ANOVA) et des tests  $t$  de Student pour échantillons pairés ont été menés en utilisant STATISTICA 12.0 (Statsoft®, USA). Les différences ont été considérées comme significatives pour  $p \leq 0.05$  et hautement significatives à  $p < 0.01$ .

### 3.1.5.1 Types de colmatage

Les conditions d'opération et les procédures de nettoyage ont été définies afin de permettre l'étude de quatre différents types de colmatage : le colmatage total (CT), le colmatage physiquement irréversible (CPI), le colmatage irréversible par rétro-lavage chimique (*chemical enhanced backwash*) (CCI-CEB) et le colmatage irréversible par trempage *Clean-in-Place* (CCI-CIP). Pour exprimer ces différents colmatages en termes de coefficients  $\mu$ , l'équation 3-2 a été adaptée tel que présenté dans les équations 3-3 à 3-6.



Le coefficient de colmatage pour le colmatage total, qui comprend à la fois le colmatage réversible et le colmatage irréversible, est basé sur le colmatage qui s'opère dans une membrane sans l'effet des rétro-lavages pendant le cycle de filtration de 45 min et peut être exprimé tel que présenté dans l'équation 3-3 :

$$\mu_{CT} = \left( \frac{Lp_b}{Lp_t} - 1 \right) * \frac{1}{Vs_{BW}} \quad \text{Eq. 3-3}$$

où  $Lp_b$  est la perméabilité au début du cycle de filtration entre deux procédures de rétro-lavage,  $b = [0; \text{nb de BW}]$ ,  $Lp_t$  est la valeur de perméabilité enregistrée à chaque minute durant le cycle de filtration de 45 min,  $t = [1; 45 \text{ min}]$  et  $Vs_{BW}$  est le volume spécifique filtré entre deux rétro-lavages.

Le coefficient de colmatage pour le colmatage physiquement irréversible est basé sur la perte de perméabilité qui n'a pu être rétablie suite aux multiples rétro-lavages hydrauliques durant les 24 cycles de filtration. Ce coefficient peut être exprimé tel que présenté dans l'équation 3-4,

$$\mu_{CPI} = \left( \frac{Lp_c}{Lp_b} - 1 \right) * \frac{1}{Vs_{CEB}} \quad \text{Eq. 3-4}$$

où  $Lp_c$  représente la perméabilité initiale après un lavage chimique (CEB),  $c = [0; \text{nb de CEB}]$ ,  $Lp_b$  est la perméabilité au début de chaque cycle de filtration (i.e. entre deux rétro-lavages),  $b = [1; \text{nb de BW}]$  et  $Vs_{CEB}$  est le volume spécifique filtré entre deux procédures de CEB.

Le coefficient de colmatage pour le colmatage irréversible après CEB est basé sur la perte de perméabilité qui n'a pu être rétablie suite à cette procédure de nettoyage chimique. Ce coefficient peut être exprimé tel que présenté dans l'équation 3-5,

$$\mu_{CI-CEB} = \left( \frac{Lp_0}{Lp_c} - 1 \right) * \frac{1}{Vs_{tot}} \quad \text{Eq. 3-5}$$

où  $Lp_0$  représente la perméabilité initiale au début de chaque essai de flux,  $Lp_c$  représente la perméabilité après chaque CEB,  $c = [1; \text{nb de CEB}]$  et  $Vs_{tot}$  est le volume spécifique total de l'essai (soit approximativement 15 000 L/m<sup>2</sup>). Le nombre total de points disponibles pour calculer  $\mu_{CI-CEB}$  varie entre 6 (à 140 LMH) et 34 (à 20 LMH).

Le colmatage irréversible par CIP (CCI-CIP) a été calculé comme étant un pourcentage de recouvrement ( $\rho$ ) de la perméabilité initiale de la membrane ( $Lp_{initial}$ ) en utilisant la valeur de la perméabilité après chaque procédure CIP ( $Lp_0$ ). Étant donné que les membranes n'étaient pas neuves (elles avaient été pré-testées pendant quelques mois) au début de cette étude, la perméabilité mesurée au début des essais à 20 LMH a été utilisée pour définir la perméabilité initiale.

$$\rho = \left( \frac{Lp_0}{Lp_{initial}} * 100 \right) \quad \text{Eq. 3-6}$$

### 3.1.6 Exportation du CAP

Durant les pré-tests, il a été permis de voir qu'une certaine quantité de charbon s'échappait du contacteur malgré la présence d'un micro-tamis de 80  $\mu\text{m}$ . En effet, nous savions que le cisaillement provoqué par l'agitation mécanique et le bullage d'air dans la cuve de CAP pouvait réduire la taille des particules de charbon et il était d'intérêt d'en quantifier l'importance (M.M.T. Khan et al., 2002).

Un test a donc été réalisé afin d'évaluer l'exportation des particules fines de CAP du contacteur à charbon. Ce test consistait à prélever des échantillons à différents temps suivant un des dosages périodiques de CAP dans le contacteur à charbon. Deux endroits différents ont été échantillonnés, soit : (i) en aval du micro-tamis (i.e. toute de suite en sortie du contacteur de CAP) et (ii) sur la ligne d'alimentation en amont d'une membrane. Ces deux points ont été choisis afin de permettre de mesurer si du CAP décantait dans la cuve de transfert localisée entre le réacteur à CAP et les membranes. Le compte des particules (DPA4000, Brightwell Technologies, CAN) a été fait avec compteur de particules photométriques à un grossissement de 400x sur ces échantillons afin d'évaluer si le CAP était effectivement transporté du contacteur vers les membranes.

### 3.1.7 Agents colmatants

Durant chaque trempage chimique CIP (entre chaque essai à flux constant), des échantillons des eaux de lavage ont été prélevés après les étapes de lavage à pH acide et basique. Pour quantifier les agents colmatants organiques, des mesures de Carbone Organique Total (COT) ont été effectuées à la fois sur les solutions d'acide et d'hypochlorite basique. Ces analyses ont été

effectuées en utilisant un analyseur de COT utilisant une méthode de combustion (DC-190, Rosemount Dohrmann). La quantification des agents colmatant inorganiques a été effectuée en utilisant l'ICP-MS (NexION 300x, PerkinElmer, USA) sur des échantillons de solution de lavage préalablement digérées pour solubiliser les composés inorganiques précipités. Les solutions d'acides ont été digérées avec du  $\text{NO}_3$  alors que de l'EDTA a été utilisé pour les solutions chlorées.

### 3.2 Mini-modules de laboratoire

En parallèle des essais en pilote permettant le suivi des performances en termes de colmatage, des essais en laboratoire ont aussi été conduits afin d'évaluer les possibles variations saisonnières de la nature colmatante de l'eau étudiée. Pour cela, un module de membrane à une seule fibre creuse a été construit et chaque semaine, 2 L d'eau décantée provenant de l'affluent du pilote (i.e. eau décantée sans prétraitement au CAP) ont été filtrés à pression constante (0.9 bar). La fibre était lavée avec une solution chlorée et le recouvrement de perméabilité initiale était confirmé avant chaque essai par une mesure du flux à l'eau ultrapure.

Le déclin du flux selon le temps a été mesuré par déplacement d'eau sur une balance et enregistré sur un ordinateur. Les coefficients de colmatage ( $\mu$ ) ont été calculés en utilisant la méthode UMFI (« *Unified Membrane Fouling Index* »), soit l'Index Unifié de Colmatage Membranaire (Huang et al., 2008), tel que présenté dans l'équation 3-2.

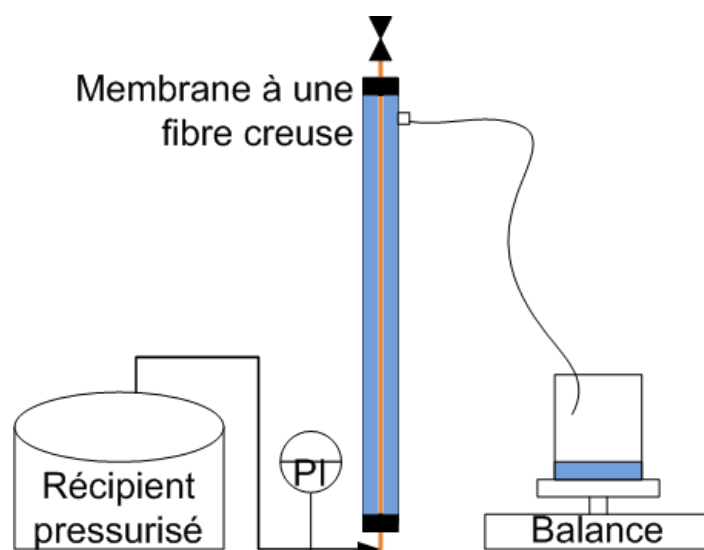


Figure 3-2 : Schéma du banc d'essai laboratoire du module membranaire simple-fibre

## CHAPITRE 4 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

### 4.1 Sélection des paramètres du contacteur CAP

La sélection du charbon à utiliser dans le contacteur a d'abord fait l'objet d'un essai préliminaire. Cette étude visait en plus à définir les paramètres d'opération du contacteur en fonction des objectifs fixés précédemment, à savoir l'obtention d'une concentration en COT de moins de 2 mg C/L, traduisant un abattement d'environ 1 mg C/L, soit 33%, comparativement à l'eau décantée. Le choix du charbon a donc été dicté selon la dose requise pour cet abattement, puisqu'une dose requise trop élevée rendrait le procédé non viable économiquement à échelle réelle.

Deux types de charbon actif ont été testés, soit un charbon actif à base végétale et un charbon actif à base minérale. Le tableau suivant présente les principaux résultats de la concentration en COT présente à l'eau traitée au CAP en fonction de l'âge du charbon.

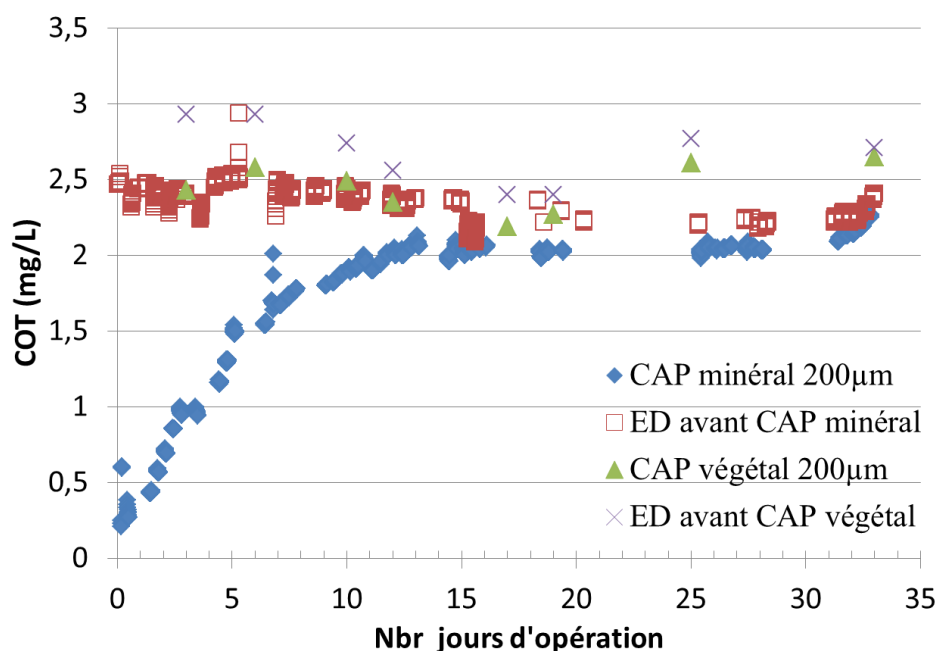


Figure 4-1 : Comparaison des CAP végétal et minéral

Il est possible de remarquer la supériorité du CAP à base minérale particulièrement à un bas âge de charbon, indiquant la grande efficacité de ce charbon actif en adsorption. De plus, il a été possible d'identifier la gamme d'opération visée du contacteur au CAP en termes d'âge de charbon selon les objectifs cibles en termes de COT. En effet, l'âge de charbon requis a été sélectionné entre 6 et 9 jours.

## **CHAPITRE 5     ARTICLE 1: ROLE OF PAC FINES IN FOULING OF POLYMERIC AND CERAMIC LOW-PRESSURE MEMBRANES**

Le prochain chapitre, sous forme d'article scientifique, contient les résultats obtenus à la suite des essais effectués suivant la méthodologie décrite au chapitre 3. Les principaux essais de colmatage des membranes ont été réalisés entre les mois de mai et septembre 2013 sur le procédé pilote installé à l'usine de traitement de Ste-Rose (Laval, Qc). En parallèle, les essais sur le module laboratoire simple fibre polymérique ont été réalisés à l'École Polytechnique de Montréal avec l'eau prélevée en amont du procédé pilote. Finalement, les analyses des solutions de lavage CIP recueillies au pilote à la fin de chaque essai de colmatage à flux constant ont été réalisées dans les laboratoires de chimie de l'Université de Montréal. L'article scientifique qui suit a été soumis au *Journal of Membrane Science* et est présentement sous révision (novembre 2014).

### **ROLE OF PAC FINES IN FOULING OF POLYMERIC AND CERAMIC LOW-PRESSURE MEMBRANES**

Laurent Oligny<sup>a</sup>, Pierre R. Bérubé<sup>b</sup> & Benoit Barbeau<sup>a</sup>

<sup>a</sup>: NSERC-Industrial Chair in Drinking Water Treatment, Department of Civil, Geological and Mining Engineering, École Polytechnique de Montréal, P.O. Box 6079, Succursale Centre-Ville, Montréal, QC, Canada H3C 3A7

Tel.: 1-514-340-4711 ext. 2988; Fax: 1-514-340-5918

<sup>b</sup>: Department of Civil Engineering, The University of British Columbia, 6250 Applied Science Lane, Vancouver, BC, Canada V6T 1Z4

Laurent Oligny (corresponding author): *laurent.oligny@polymtl.ca*

#### **ABSTRACT**

This study assessed the major issue of membrane fouling in a Hybrid Membrane Process (HMP) for drinking water including a powdered activated carbon (PAC) pretreatment. The carbon

contactor (CC) separation stage ahead of the membranes being imperfect, this study was focussed on the impact of exported PAC fines onto ceramic and polymeric membranes. Reversible and irreversible foulings were measured for three cleaning procedures: physical backwashing (BW), chemically enhanced backwashing (CEB) and Clean-in-Place (CIP). The impact on fouling of membrane type, operation flux increase and the presence/absence of PAC pretreatment was investigated. Membranes without pretreatment were operated in parallel as a control. In addition, CIP washwaters samples were analyzed to measure organic and inorganic foulants removed from the membranes. It was observed that for the polymeric membranes, fouling generally increased by 15% to 57% depending on the fouling type with the presence of the PAC pretreatment because of the export of fines. On the contrary, the ceramic membranes were not significantly impacted by the presence of those PAC particles. The analysis of CIP washwaters showed a greater total organic carbon (TOC) content on membranes with a PAC pretreatment while no similar conclusion could be made for inorganic foulants.

#### KEYWORDS

Hybrid Membrane Process; Powdered Activated Carbon; Low-pressure membrane; Membrane Fouling; Ceramic Membrane

#### ABBREVIATIONS

Backwash (BW), Carbon contactor (CC), Chemical Enhanced Backwash (CEB), Clean-in-Place (CIP), Hybrid Membrane Process (HMP), Low-pressure membrane (LPM), Powdered Activated Carbon (PAC)

## 5.1 Introduction

The emergence of more restrictive drinking water regulations for the control of resistant microorganisms such as protozoan parasites has favored the use of low-pressure membranes (LPM, i.e. ultrafiltration and microfiltration) as an alternative to the conventional water treatment process (coagulation-flocculation-filtration). Due to the limitation of LPM in addressing the removal of dissolved contaminants (e.g. algae toxins, pesticides, etc.); they are often combined with a pretreatment of powdered activated carbon (PAC).

The use of PAC prior to LPM processes is often performed in combination with coagulation by continuously dosing PAC before a settler or in a direct filtration mode. For such configurations, only a fraction of activated carbon capacity is used because of its short residence times (Cook et al., 2001). In order to reduce operational costs and increase process performance, the combination of a high concentration (several grams per L) PAC contactor with LPM has been developed and is referred to as the Hybrid Membrane Process (HMP). As reviewed by Stoquart et al. (2012), HMP can be divided in two main configurations, where membranes are either immersed or separated from the PAC suspension (Stoquart et al., 2012). While most research to date has focused on the first configuration (M. Khan et al., 2002; Leveillé et al., 2013; Takizawa et al., 2008; Zhao et al., 2005), separating the membranes from the PAC solution (i.e. contactor) may limit the potential adverse impacts of PAC particles on membrane fouling and integrity. However, this configuration requires an intermediate step to separate and retain the PAC inside the contactor. Micro-screens could potentially be used for such application. However, PAC fines which cannot be retained by the screens could negatively impact membrane fouling.

Even if the PAC contactor is separated from the membranes by the use of a separation process such as a micro-strainer, it is expected that carbon fines could flow from the contactor to the membrane and contribute to membrane fouling (M.M.T. Khan et al., 2002; M.M.T. Khan et al., 2011). Indeed, Khan et al. (2011) noticed that agitation and aeration led to a reduction of PAC particles size distribution inside the contactor. This phenomenon would lead to the export of particles having a size lower than the mesh size of the micro-screen; a phenomenon which could induce membrane blocking (Saravia et al., 2006). In addition, the impact of PAC fines may be largely different for one membrane systems to another due to various physical, chemical and operational characteristics. For example, ceramic membranes are increasingly being researched as an alternative to polymeric membranes (S.-J. Lee et al., 2014). Due to their mechanical resistance, they can be backwashed using a higher backpressure which might be a favorable option to alleviate the impact of PAC fines fouling.

The role of PAC pretreatment on membrane fouling is complex. On one hand, adsorption of natural organic matter (NOM) onto PAC may decrease membrane fouling due to internal adsorption mechanisms (Campinas et al., 2010; Kim et al., 2007). On the other hand, PAC particles may increase cake deposition at the membrane surface (Zhao et al., 2005). NOM-PAC particle bond can contribute to fouling by the formation of a thick cake layer (Saravia et al., 2008;

Zhang et al., 2003). Interestingly, in the absence of foulants such as NOM, high concentrations of virgin PAC have been reported to result in minor loss in permeability (Seo et al., 2004).

The objective of HMP is to maintain the PAC within the contactor for a period as high as 60 days. Under such operating condition, PAC characteristics are expected to undergo significant changes due, in part, to the formation of biofilm on its surface. Past studies from our research group have shown that aged PAC suspensions had different settleability characteristics (Markarian et al., 2010) and propensity to foul UF membranes (Leveillé et al., 2013). Clearly, further studies conducted on the HMP should consider the important role of aged PAC on membrane fouling.

The general objective of the present study was to quantify the impact of operating a high concentration PAC contactor on the fouling of low pressure membrane systems. Assays were conducted in parallel on MF ceramic and UF polymeric membranes in order to assess the role of membrane material/configuration. Ceramic membranes were considered because of their mechanical strength, which enables higher backwash pressures to be considered. The study was conducted on four parallel industrial pilot membrane systems ( $132$  and  $216 \text{ L h}^{-1}$  at  $60 \text{ LMH}$  for ceramic and polymeric membranes, respectively). Total, physically reversible and chemically irreversible foulings were measured for different operating fluxes in order to better distinguish the nature of PAC fouling. Finally, chemical washwaters were analyzed to confirm the foulant characteristics. This study provides evidence that the impact of PAC is membrane-dependent and can be alleviated by adequate physical cleaning.

## **5.2 Material and Methods**

### **5.2.1 Source Water**

This pilot study was conducted using settled water from the Ste-Rose treatment plant (Qc, Canada). Settled water is produced using Mille-Iles River water treated in a sludge blanket clarifier (SUPERPULSATOR®) with the use of alum and activated silica. Settled water characteristics are summarized in Table 5-1 and are fairly typical of conventionally-treated surface waters (turbidity  $< 1 \text{ NTU}$ , DOC  $< 3 \text{ mg C/L}$ ).



### 5.2.2 Pilot-scale membrane set-up

The pilot system includes two parallel treatment trains, each one feeding two pressurized membranes: a ceramic microfiltration (CeraMem™) and a polymeric ultrafiltration (Pentair X-Flow). One treatment train included a pretreatment consisting of a high concentration PAC contactor feeding one MF and one UF membranes while the second parallel train also fed two membranes but had no pretreatment in order to serve as a control.

Table 5-2 provides information on pilot design/operation conditions while figure 5-1 illustrates the treatment train configuration that included the PAC pretreatment. First, settled water was pumped into a stirred activated carbon contactor (CC) in which water was put in contact with a 5 g/L suspension of 243  $\mu\text{m}$  PAC ( $d_{50}$ ) (Aquasorb5000, PICA). A fraction of the PAC was purged daily in order to achieve a TOC concentration of less than 2.0 mg C/L in the PAC contactor effluent. Over the course of this project, an average equivalent PAC dosage of 18 mg/L was needed to achieve this objective. TOC concentrations were measured at the influent/effluent of the PAC contactor using an on-line TOC analyzer (Sievers 900, GE Water). PAC was maintained inside the contactor and separated from the effluent by gravity filtration through an 80  $\mu\text{m}$  micro-strainer (cf. Fig. 5-1). The effluent water was then fed to the membranes. As discussed earlier, an identical treatment train to the one in Fig. 5-1 was operated in parallel without a PAC suspension inside the contactor.

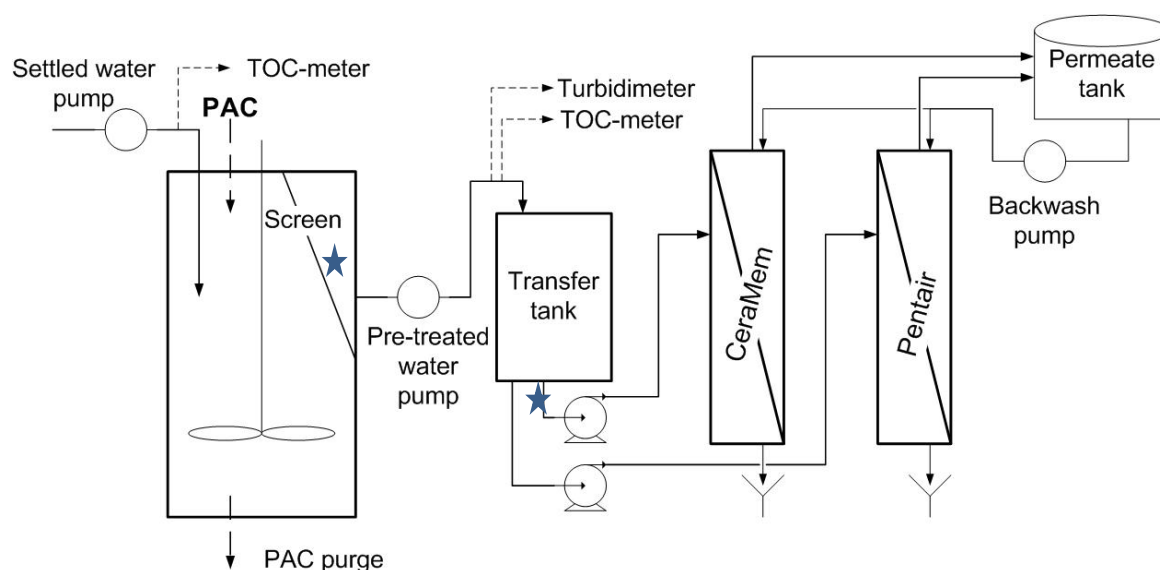


Figure 5-1 : Schematic of the HMP with PAC pretreatment. See Table 5-2 for design criteria. Stars indicate sampling points used to assess PAC release from the contactor.

Table 5-1 : Settled water quality with and w/o PAC pretreatment

Parameters	Units	Values	
		w/o PAC pretreatment	With PAC pretreatment
Turbidity	(NTU)	0.2 – 0.8	0.2 – 2.0
COT	(mg/L)	2.64 – 3.37	1.19 – 2.17
pH		6.5 – 7.3	No change
Alkalinity	mg CaCO <sub>3</sub> /L	< 20	< 20
Hardness	mg CaCO <sub>3</sub> /L	25-40	No change

### 5.2.3 Experimental Design

Experiments were conducted from May to September 2013 during a period when settled water characteristics were fairly stable. Membranes were successively operated at fluxes ranging from 20 to 140 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (LMH). In order to standardize the experimental conditions, each flux condition was operated until a specific permeate volume of 15 000 L m<sup>-2</sup> was filtered. Therefore, assays lasted from a minimum of 4.5 d at 140 LMH to a maximum of 31 d at 20 LMH.

The membranes cleaning procedures were selected to mimic full-scale operation. Firstly, a physical backwash (without chemical addition) was performed every 45 minutes, which is defined hereafter as one cycle of operation. Secondly, a chemical enhanced backwash (CEB) was performed after 24 cycles of filtration (18 h). Finally, the membranes were washed using a Clean in Place (CIP, exhaustive chemical wash) procedure at the end of each flux condition, i.e. after reaching 15 000 L m<sup>-2</sup>. Table 5-3 summarizes the various cleaning procedures.

Table 5-2 : HMP design parameters and operating conditions

Parameters	Values
<b><i>PAC contactors</i></b>	
Volume	250 L
PAC concentrations	Contactactor 1: 0 g/L Contactactor 2: 5 g/L
Equivalent PAC dosage	Contactactor 1: 0 mg/L Contactactor 2: 18 mg/L
Hydraulic Retention Time	17 to 32 min depending on water demand
<b><i>Powdered activated carbon</i></b>	
Type	AquaSorb 5000
Material	Mineral
Size	$d_{10} = 164 \mu\text{m}$ $d_{50} = 243 \mu\text{m}$ $d_{90} = 332 \mu\text{m}$
<b><i>Membranes</i></b>	
Flux Investigated	20 – 40 – 60 – 80 – 100 – 140 LMH
Membrane Types/Pores	CeraMem: MF – 0.1 $\mu\text{m}$ Pentair X-flow: UF – 0.025 $\mu\text{m}$
Membrane Material	CeraMem: Ceramic ( $\text{TiO}_2$ ) Pentair: Polymeric (PES/PVP)
Membrane Area	CeraMem: 2.2 $\text{m}^2$ Pentair: 3.6 $\text{m}^2$
Channel flow dimensions	CeraMem: 2.25 x 2.25 mm Pentair: Diameter = 1.5 mm

Table 5-3 : Membranes cleaning procedures

Parameters	Values
<b><i>Physical Backwash</i></b>	
X-Flow	100 LMH Feedwater flow-through for 30s; Air addition for 10s; Air/water (100 LMH Permeate backwash) for 20s; 100 LMH Feedwater flow-through for 45s.
CeraMem	350 LMH Permeate backwash at 45 psi for 30s.
<b><i>Chemical Enhanced Backwash</i></b>	
X-Flow	BW at 235 LMH for 45s; Permeate BW at 65 LMH with dosages of 200 mg Cl <sub>2</sub> /L of bleach solution and 500 mg/L of NaOH; 5 min soaking and 60s Permeate rinse at 250 LMH; Permeate BW at 125 LMH with dosage of 500 mg/L of citric acid; 5 min soaking and 60s permeate rinse at 250 LMH.
CeraMem	Same procedure than for X-Flow with initial Permeate BW at 45 psi.
<b><i>Clean-In-Place</i></b>	
X-Flow	Recirculation at 50-100 LMH for 60 min of a pH around 2.5 (10g/L) citric acid solution; 6 h soaking; Recirculation of the same solution at 100-120 LMH for 60 min; Permeate rinse and BW until normal pH recovery; Recirculation at 100-120 LMH for 60 min of a pH 12, 3 g Cl <sub>2</sub> /L bleach solution (with NaOH) 3h soaking; Recirculation of the same solution at 100-120 LMH for 60 min; Permeate rinse and BW until normal pH recovery.
CeraMem	Same procedure than for X-Flow with longer cleaning solutions soaking times of 12h (citric acid) and 6h (chlorine).

### 5.2.4 Analysis of fouling behavior

On-line flux and trans-membrane pressure data were collected to calculate membrane permeability. Permeability data were standardized to a water temperature of 20°C. Fouling analysis was conducted using two approaches based either on fouling rates or volumetric fouling coefficients.

The fouling rate was defined as the permeability loss through time (LMH/bar.h). Since the assays were performed with defined filtration periods of time (45 minutes per cycle between backwashes and 18 hours between CEB), the fouling rate ( $k$ ) is given by Eq. 5-1;

$$k = \frac{Lp_t - Lp_0}{t} \quad \text{Eq. 5-1}$$

where  $k$  is the fouling rate (LMH/bar.h at 20°C), while  $t$  is time (h),  $Lp_0$  and  $Lp_t$  respectively represent the initial permeability and permeability at time  $t$  (LMH/bar at 20°C).

Fouling coefficients were used to standardize the fouling data based on a volumetric basis, originating from membranes operating at different fluxes. Eq. 5-2 presents the equation used to calculate fouling coefficients ( $\mu$  expressed in  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ):

$$\frac{Lp_0}{Lp_{Vs}} = 1 + \mu \cdot Vs \quad \text{Eq. 5-2}$$

where  $Lp_0$  and  $Lp_{Vs}$  (at 20°C) are respectively the initial permeability and the permeability after a filtered volume equal to  $Vs$ , the latter being defined as the specific filtered volume ( $\text{m}^{-1} = \text{m}^3/\text{m}^2$ ). Therefore, the fouling coefficient ( $\mu$ ) is obtained by performing a linear regression of normalized permeabilities in function of the specific volume. The fouling coefficient is equivalent to the Unified Membrane Fouling Index and assumes that cake filtration is the main fouling mechanism. Both the fouling rate and coefficient can be used to describe the four types of fouling (described later) investigated in the present study. Results in this paper are mostly presented using this approach.

To test the significance of the observed differences, analysis of variances (ANOVA) or paired t-tests were conducted in STATISTICA 12.0 (Statsoft®, USA). Differences were considered statistically significant at  $p < 0.05$ .

### 5.2.5 Types of fouling

Operating conditions and cleaning procedures were set to allow the investigation of four different types of fouling: total fouling (TF), physically irreversible fouling (PIF), irreversible fouling by Chemical Enhanced Backwash (IF-CEB) and irreversible fouling by a Clean in Place procedure (IF-CIP). To express these in terms of fouling coefficients ( $\mu$ ), Eq. 5-2 was adapted for each type of fouling as presented in equations 5-3 to 5-6.

The fouling coefficient for total fouling, which includes both reversible and irreversible fouling, was based on the fouling occurring on a membrane without the effect of backwashing or chemical cleaning during a 45-min filtration cycle and can be expressed using Eq. 5-3:

$$\mu_{TF} = \left( \frac{Lp_b}{Lp_t} - 1 \right) * \frac{1}{Vs_{BW}} \quad \text{Eq. 5-3}$$

where  $Lp_b$  is the permeability at the beginning of each cycle of filtration between two backwashing procedures,  $b = [0; \# \text{ of BW}]$ ,  $Lp_t$  is the permeability values recorded each minute of a 45 min filtration cycle,  $t = [1; 45 \text{ min}]$  and  $Vs_{BW}$  is the specific volume filtered between two backwashes.

The fouling coefficient for physically irreversible fouling was based on the permeability loss that was not restored by the multiple hydraulic backwashes conducted in 24 cycles of filtration and can be expressed using Eq. 5-4 :

$$\mu_{PIF} = \left( \frac{Lp_c}{Lp_b} - 1 \right) * \frac{1}{Vs_{CEB}} \quad \text{Eq. 5-4}$$

where  $Lp_c$  represents the initial permeability after a chemical cleaning (CEB),  $c = [0; \# \text{ of CEB}]$ ,  $Lp_b$  is the permeability at the beginning of each cycle of filtration (i.e. between two BW),  $b=[1; \# \text{ of BW}]$  and  $Vs_{CEB}$  is the specific volume filtered between two CEB procedures.

The fouling coefficient for irreversible fouling after a CEB was based on the loss in permeability that was not recovered following this chemical cleaning procedure and can be expressed using Eq. 5-5:

$$\mu_{IF-CEB} = \left( \frac{Lp_0}{Lp_c} - 1 \right) * \frac{1}{Vs_{tot}} \quad \text{Eq. 5-5}$$

where  $Lp_0$  represents the initial permeability at the beginning of each flux assay,  $Lp_c$  represents the permeability after each CEB,  $c = [1; \# \text{ of CEB}]$  and  $Vs_{tot}$  is the total specific volume of the assay (c.f. approx. 15 000 L/m<sup>2</sup>). The total number of data points available to calculate  $\mu_{CEB}$  varied from 6 (140 LMH) to 34 (20 LMH).

Irreversible fouling by CIP (IF-CIP) was calculated as a percentage recovery ( $\rho$ ) of the membrane initial permeability ( $Lp_{initial}$ ) using the permeability value after each CIP procedure ( $Lp_0$ ). Since the membranes were not new (they had been pretested for a few months) at the onset of this study, permeability at the start of the 20 LMH assay was used to define initial permeability.

$$\rho = \left( \frac{Lp_0}{Lp_{initial}} * 100 \right) \quad \text{Eq. 5-6}$$

### 5.2.6 Characterization of foulants

During each CIP, samples of washwaters were collected after the low and high pH soaking steps. To quantify organic foulants, Total Organic Carbon (TOC) measurements were performed on both acid and hypochlorite cleaning solutions with a combustion-based TOC analyzer (DC-190, Rosemount Dohrmann). Quantification of metallic/inorganic foulants were conducted using ICP-MS (NexION 300x, PerkinElmer, USA) on cleaning solution samples that were first digested to solubilize precipitated inorganic compounds. Acid solutions were digested using HNO<sub>3</sub> while EDTA was used for bleach solutions.

### 5.2.7 Measurement of PAC fines release from the carbon contactor

A test was conducted in order to assess the release of PAC fines from the carbon contactor by collecting samples at different times following one of the periodic PAC dosage in the CC. Two different locations (cf. Fig. 5-1) were sampled: (i) after the CC micro-strainer and (ii) on the feed line ahead of a membrane. Particle counts (DPA4000, Brightwell Technologies, CAN) were made at 400X magnification on those samples to evaluate if PAC was effectively exported from the CC to the membranes.

### 5.2.8 Seasonal variation of fouling

In parallel with the pilot-plant performance monitoring fouling assays were performed a series of lab-scale tests to assess potential seasonal variations in the feedwater fouling capacity. For this purpose, a single hollow-fiber module was built and each week, a 2 L settled water sample from the pilot-plant influent (i.e. settled water without PAC pretreatment) was filtered at constant pressure (0.9 bar) on the lab-scale membrane module. Temporal flux decline was measured and fouling coefficients ( $\mu$ ) were calculated using the UMFI (Unified Membrane Fouling Index) method (Huang et al., 2008), as shown previously in Eq. 5-2.

## 5.3 Results

### 5.3.1 Feedwater characteristics

General feedwater characteristics of both parallel treatment trains were presented in table 5-1. The feedwaters were characterized as having low hardness, alkalinity and pH. Settled waters had an average TOC concentration of 2.33 mg C/L over the course of the study. On one treatment train, the use of the high concentration PAC contactor reduced the TOC concentration to an average of 1.87 mg C/L. However, the turbidity was observed to be higher in the feedwater originating from the PAC contactor than in settled waters.

### 5.3.2 Seasonal fouling variability

Figure 5-2 presents the fouling coefficients obtained at lab-scale as well as the TOC concentration of the settled feedwater. As a basis of comparison, total fouling coefficients measured on the polymeric pilot membrane (without PAC pretreatment) are also included in Figure 5-2. During the 19 weeks test period, lab-scale fouling coefficients averaged 0.56 but varied from 0.30 to 0.76 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>. This variability was related to a temporal trend which was correlated to TOC variations in the settled feedwaters ( $r^2 = 0.59$ ,  $p = 0.005$ ). A similar correlation was observed when correlating TOC with total fouling coefficients ( $\mu_{TF}$ ) at pilot-scale for the polymeric membrane without PAC pretreatment ( $r^2 = 0.70$ ,  $p = 0.005$ ).



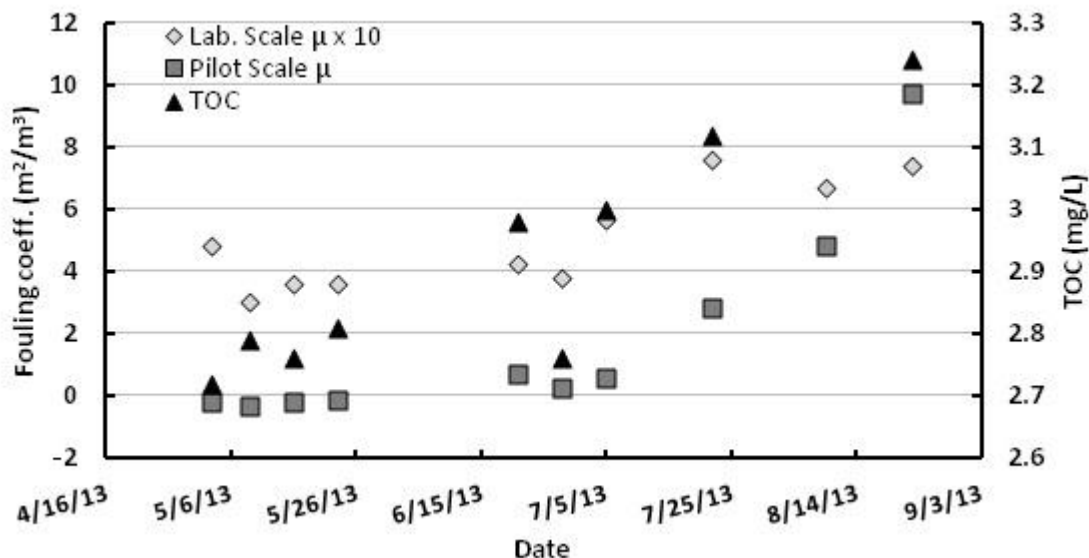


Figure 5-2 : Comparison of lab-scale and pilot polymeric membrane (w/o pretreatment) total fouling coefficients along with settled water TOC concentration variations from May to Sept. 2013.

### 5.3.3 Export of PAC fines from the carbon contactor

PAC purges (every 10 to 40 minutes) and additions (every 25 to 95 minutes) in the CC were conducted regularly to keep the PAC age constant. Effluent from the CC transited through a small reservoir (90 L or  $\approx 9$  min) which was used to feed the pumps delivering waters to the membranes. Figure 5-3 presents a typical result, during the pilot operation, for the export of PAC fines following one event of PAC purge/addition. Turbidity at the effluent of the carbon contactor feeding the pumping reservoir rose from 0.36 to 0.57 NTU following PAC addition (or 7 000 to 22 000 particles/mL above 2  $\mu$ m). This effect was observed to last for about one hour. This peak was only slightly attenuated by the pumping tank. However, accumulation of PAC fines at the bottom of this reservoir was noted throughout the study. Nevertheless, Fig. 5-3 indicates that some of the PAC fines did reach the membranes, as proven by the particle counts out of the CC and in the membrane feed. From the particle diameter distribution in the tank effluent and the PAC density, one can estimate that each PAC addition in the CC led to the total export of about 960 mg of PAC fines on a membrane module or 436 mg PAC/m<sup>2</sup>.

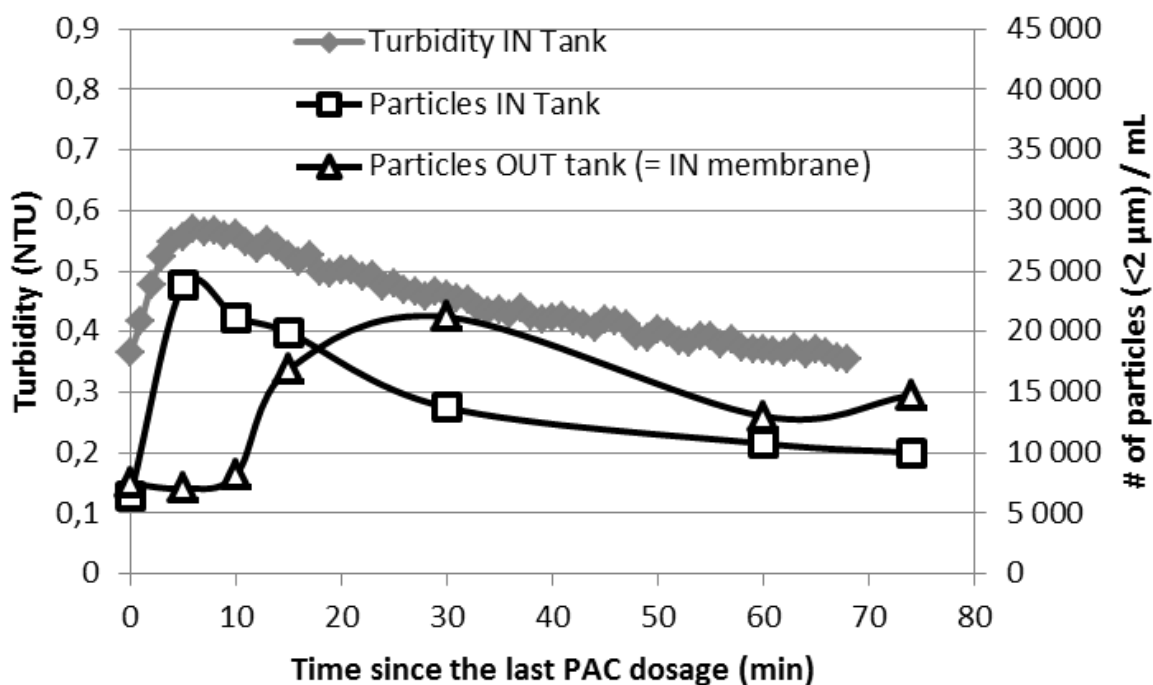


Figure 5-3 : Particle counts and turbidity measured during the PAC export assay. Grey distribution represents the turbidity of the stream after the CC and into the pumping tank, while black square distribution presents the particle count at the same place. Black triangles represent the particle count of the stream after the pumping tank

### 5.3.4 Fouling Behavior

#### 5.3.4.1 Typical fouling data

Figure 5-4 presents typical permeability monitoring for the assays conducted at 80 and 140 LMH. For one given membrane, each individual slope represents 24 cycles of operation (or 18h), followed by a CEB which results in the sudden permeability recovery. From these data, it is apparent that, although the ceramic membrane had a lower initial permeability, its permeability remained more stable than for the polymeric membrane. Also, the polymeric membrane was negatively impacted by the PAC pretreatment, most likely due to the export of fines. Further analysis of the entire dataset using the concept of fouling coefficient is presented in the following sections.

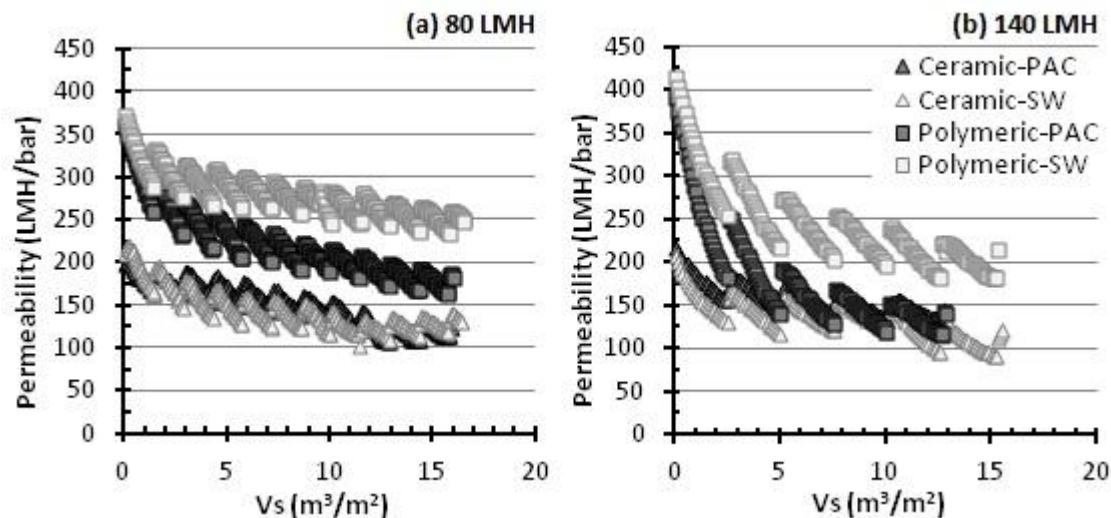


Figure 5-4 : Fouling data for assays at (a) 80 LMH and b) 140 LMH. Permeabilities are normalized at 20°C.

#### 5.3.4.2 Total fouling

The total fouling coefficients were calculated for the four membranes operated at six increasing fluxes and are summarized in figure 5-5a/b. Total fouling was negligible for both types of membrane while operating at 20 LMH in the absence of PAC (Figure 5-5b). Average fouling coefficients were even negative which implies improved permeability compared to clean water flux, a situation which is in our opinion a reflection of experimental variability and imprecise pressure monitoring at low flux. For three of the experimented conditions (c.f. asterisks in Figure 5-5) were considered to be outliers and were excluded from any subsequent statistical analysis. The higher fouling observed at 60 LMH on both ceramic membranes was traced back to an improper CIP procedure before this assay (the bleach solution was too diluted), and a feedpump failure occurred at the beginning of the 100 LMH test on the PAC-ceramic membrane.

The impact of three different parameters on TF coefficients was evaluated: flux increase, membrane type (ceramic versus polymeric) and PAC pretreatment. Flux was generally found to be the most important factor impacting total fouling coefficients ( $p < 0.01$ ). For three of the four membranes, TF increased from 0.3 to 0.7  $\text{m}^{-1}$  when the flux was increased. However, the ceramic membrane receiving a PAC pretreatment was not impacted by a flux increase ( $p > 0.05$ ). The negative effect of higher flux on TF remained stable after a value of 60 LMH for the polymeric membranes and 80 LMH for the ceramic membrane w/o PAC pretreatment.

The effect of the PAC pretreatment was found to be significant for polymeric membranes ( $p = 0.05$ ). The presence of the pretreatment increased TF by an average of 15%. This effect was not statistically significant for ceramic membranes (8% increase,  $p = 0.83$ ). The impact of membrane type was considered to be statistically significant ( $p < 0.01$ ) for membranes without PAC pretreatment, while no significant difference was seen between membranes with a PAC pretreatment ( $p = 0.83$ ).

#### 5.3.4.3 Physically irreversible fouling

The physically irreversible fouling (PIF) coefficient results are presented on figure 5-5c/d. Once again, 60 and 100 LMH assays were not considered in the statistical analysis because of the cleaning and mechanical issues mentioned previously. PIF coefficients were observed to be different between both membrane materials. An ANOVA analysis identified the membrane material as the most important independent variable ( $p < 0.01$ ). On the polymeric membranes, PIF coefficients progressively increased from 0.03 to 0.12-0.16  $\text{m}^{-1}$  as the flux increased from 20 to 140 LMH. For this membrane type, PIF coefficients increased on average by 21 % ( $p = 0.05$ ) when the PAC pretreatment was applied. For the ceramic membrane without PAC pretreatment, PIF coefficients were 115 % higher than for the polymeric membrane (Fig. 5-5c). Interestingly, increasing flux did not impact ceramic membrane PIF coefficients which fluctuated between 0.12 and 0.15  $\text{m}^{-1}$ . In the presence of a PAC pretreatment (Fig. 5-5d), PIF coefficients for the ceramic membrane were even observed to progressively decline from 0.20 to 0.09  $\text{m}^{-1}$  when flux increased from 20 to 140 LMH. This behavior was opposite to that observed for the polymeric membrane.

#### 5.3.4.4 Irreversible fouling by CEB (IF-CEB)

The irreversible fouling by chemical enhanced backwashing (IF-CEB) is illustrated on figure 5-5e/ f. IF-CEB varied largely, from a low of  $< 0$  (no fouling) to a high of 0.045  $\text{m}^2/\text{m}^3$  depending on the experimental conditions. A flux increase generally led to increased fouling, with the exception of the PAC-ceramic system for which IF-CEB was minimally impacted by high flux. For the polymeric membranes, the impact of the PAC pretreatment was more pronounced as it led to an increase in IF-CEB by 57% ( $p = 0.01$ ). For the ceramic membrane, no significant improvement in IF-CEB was noted (28%,  $p = 0.25$ ). Globally, the impact of membrane type on IF-CEB was not statistically significant ( $p = 0.76$ ).

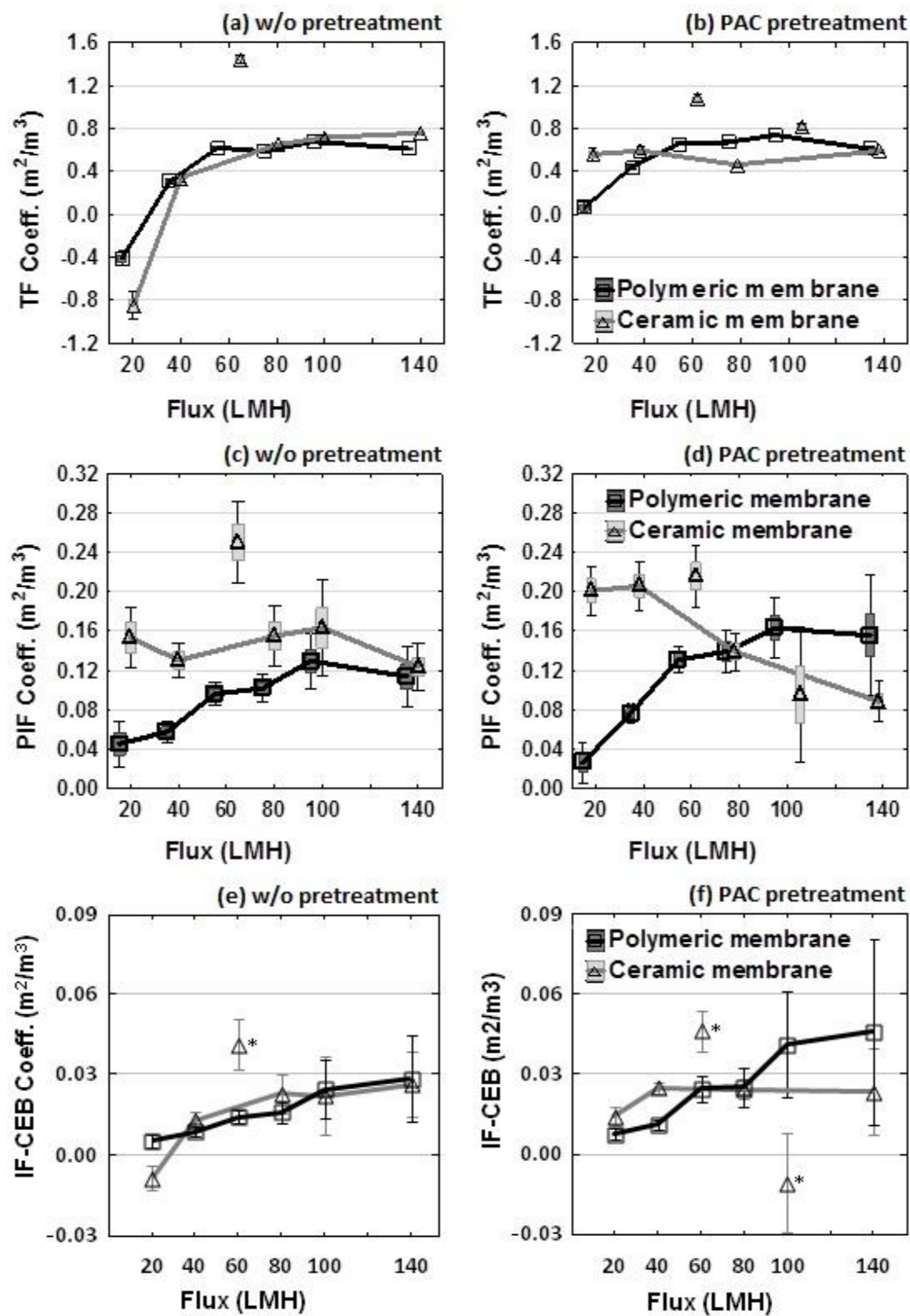


Figure 5-5 : Total fouling coefficients, normalized at 20°C, of membranes fed (a/c/e) without and (b/d/f) with PAC pretreated water.

Grey and black distributions represent respectively ceramic and polymeric membranes. Markers indicate arithmetic means; boxes represent standard errors and whiskers, the confidence intervals at 95%. (\*) indicate the three outlier conditions due to improper CIP.

#### 5.3.4.5 Irreversible fouling by CIP

The irreversible fouling by CIP was assessed by calculating the permeability recovery after the CIP procedures (Table 5-4). The baseline (CIP #0) was based on the initial permeability measured before the beginning of the study. For ceramic membranes, the improper CIP procedure after the 60 LMH led to recoveries of only 66-67% compared to the initial permeability. The CIP problem (pump failure) identified after the 80 LMH assay on the PAC-ceramic membrane also led to a very low recovery (50%). Permeability recoveries by CIP were not statistically different in the absence/presence of a PAC pretreatment ( $p = 0.41$ ) or for either membrane types ( $p = 0.17$ ). Overall, the CIP cleaning procedures gave fairly constant recoveries between 80 and 90%. No notable temporal decline in permeability was observed over the course of the study.

Table 5-4 : Permeability recovery (%) after the Clean in Place (CIP) procedure between each assay conditions

CIP	Assays (LMH)	Ceramic		Polymeric	
		W/O PAC pretreatment	PAC pretreatment	W/O PAC pretreatment	PAC pretreatment
0	N.A.	100%	100%	100%	100%
1	After 20	91%	92%	78%	75%
2	After 40	<b>67%</b>	<b>66%</b>	81%	78%
3	After 60	79%	83%	88%	86%
4	After 80	84%	<b>50%</b>	89%	89%
5	After 100	79%	91%	99%	93%
6	After 140	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.

N.A.: not available. Data in bold indicate CIP for which problems were encountered

### 5.3.5 Relative importance of each type of fouling

Table 5-5 presents an overview of the contribution of three types of fouling to total fouling. Average fouling coefficients of non-outlier conditions are also presented. Irreversible fouling by CIP was excluded from this analysis as no significant trend was detected in the dataset.

For all four experimental conditions, the major part of total fouling (between 74 and 82%) was physically reversible using BW. Physically reversible fouling was higher for polymeric than ceramic membranes (79-82% vs. 74-76%). The lower recovery of the ceramic membrane during BW was compensated through higher recovery during CEB (20-21% for ceramic vs. 15-16% for polymeric). The contribution of irreversible fouling by CEB to total fouling was minor (3 to 5%) for all four experimented conditions. However, it can be seen that membranes receiving PAC pretreated waters had a higher irreversible fouling by CEB (4.4-4.7%) than its counterpart without PAC pretreatment (3.3-3.6%).

Table 5-5 : Contributions (%) of fouling types for each membrane

Fouling	Ceramic				Polymeric			
	W/o PAC pretreatment		With PAC pretreatment		W/o PAC pretreatment		With PAC pretreatment	
	(%)	$\mu$ (m <sup>-1</sup> )	(%)	$\mu$ (m <sup>-1</sup> )	(%)	$\mu$ (m <sup>-1</sup> )	(%)	$\mu$ (m <sup>-1</sup> )
<b>Total (TF)</b>	<b>100</b>	<b>0.58</b>	<b>100</b>	<b>0.55</b>	<b>100</b>	<b>0.56</b>	<b>100</b>	<b>0.62</b>
Reversible by BW <sup>1</sup>	76	0.44	74	0.41	82	0.46	79	0.49
Reversible by CEB <sup>2</sup>	20	0.12	21	0.11	15	0.08	16	0.10
Irreversible by CEB (IF-CEB)	3.6	0.021	4.4	0.024	3.3	0.018	4.7	0.030

<sup>1</sup>: Reversible by BW = TF – PIF

<sup>2</sup>: Reversible by CEB = PIF – IF-CEB

### 5.3.6 Characterization of irreversible foulants in CIP cleaning solutions

Inorganic and organic irreversible foulants were respectively measured in CIP acid and basic washwaters. Results are presented in table 5-6. For organics, data were normalized as g of TOC per  $\text{m}^2$  of membrane while for inorganics, results are presented as the sum of Fe, Al, Ca, Mg and Mn (in g per  $\text{m}^2$  of membrane) expressed in their oxidized ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) or precipitated forms ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{MnO}_2$ ). Oxidized iron ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) was not considered in the sum of inorganics foulants since a control CIP revealed a background iron contamination that was traced back to a static mixer used to mix the CIP chemicals.

Neglecting iron led to observe that inorganic foulants were essentially composed of aluminum (~90%) which was expected as the waters were pretreated with alum. Overall, the CIP procedures removed fairly similar concentrations of inorganic and organic foulants (Especially if one assumes that NOM foulants are composed of roughly 50% carbon). Differences in chemical washwaters characteristics were observed amongst membranes types and pretreatment configurations. Organic foulants were 45% more abundant ( $p < 0.01$ ) on polymeric than ceramic membranes. On the other hand, inorganic foulants were on average 53% more abundant ( $p < 0.01$ ) on ceramic membranes. The more aggressive CIP procedure for ceramic membranes (12h soaking time versus 6h for polymeric) may have helped retrieving more inorganic foulants. For both membranes, the presence of a PAC pretreatment slightly increased ( $p < 0.01$ ) the surface concentration of organic foulants. For example, average organic foulants concentrations rose from 0.21 to 0.27 and from 0.31 to 0.39  $\text{g C/m}^2$  for ceramic and polymeric membranes, respectively. On the contrary, the PAC pretreatment did not make a significant difference on the concentration of inorganic foulants for both membranes ( $p > 0.05$ ). Finally, the impact of flux was never statistically significant.



Table 5-6 : Organic and inorganic foulant recoveries (in g/m<sup>2</sup>) from CIP washwaters

Flux (LMH)	Ceramic				Polymeric			
	w/o PAC		with PAC		w/o PAC		with PAC	
	Org. g C/m <sup>2</sup>	Inorg. g/m <sup>2</sup>	Org. g C/m <sup>2</sup>	Inorg. g/m <sup>2</sup>	Org. g C/m <sup>2</sup>	Inorg. g/m <sup>2</sup>	Org. g C/m <sup>2</sup>	Inorg. g/m <sup>2</sup>
20	0.21	0.85	0.34	0.98	0.29	0.45	0.32	0.32
40	<b>0.42</b>	<b>0.91</b>	<b>0.42</b>	<b>0.25</b>	0.40	0.86	0.43	0.86
60	0.19	0.64	0.27	0.61	0.33	0.05	0.46	0.16
80	0.26	1.01	<b>0.29</b>	<b>0.94</b>	0.26	0.11	0.33	0.14
100	0.25	0.58	0.18	0.41	0.29	0.12	0.42	0.20
140	0.15	0.31	0.28	0.38	0.27	0.43	0.38	0.39
Avg.	0.21	0.68	0.27	0.59	0.31	0.34	0.39	0.34

Data in bold indicate CIP for which problems were encountered and were not considered.

## 5.4 Discussion

Two main objectives were targeted in this study: evaluating the impact of a PAC pretreatment on membrane fouling and comparing the different behavior of ceramic and polymeric membranes under identical operating conditions. Past studies assessing the impact of PAC on membrane fouling have led to contradicting conclusions. Some have noted that PAC has a beneficial effect on fouling (Campinas & Rosa, 2010; Kim et al., 2007; C. W. Lee et al., 2007) while others concluded that PAC contributed to increase fouling (Li et al., 2014; Seo et al., 2005; Zhang et al., 2003; Zhao et al., 2005). In the present study, the presence/absence of a PAC pretreatment also had an impact on polymeric membranes for which TF, PIF and IF-CEB were observed to increase by 15, 21 and 57%, respectively. On the other hand, no ceramic membranes fouling type was observed to be impacted by the PAC pretreatment. The goals of the PAC pretreatment were to reduce DOC (mostly for DBP control) and other trace organic micropollutants. Clearly, a reduction in DOC did not lead to a reduction in membrane fouling. A review performed by Stoquart et al. (2012) suggests that PAC preferably adsorbs NOM fractions which have lower

impact on membrane fouling (Stoquart et al., 2012). In our study, the most severe NOM foulants (humics and biocolloids) had probably already been largely removed by the alum/settling pretreatment. Therefore, the higher observed fouling in presence of PAC is hypothesized to result from (i) the export of PAC fines which may act as foulants and/or (ii) the secondary interactions of PAC fines with other organic/inorganic foulants.

The export of PAC fines to the membranes was documented in this study, a phenomenon which led to an increase in total fouling of only 15% on polymeric membranes. During our study, resistant ceramic membranes were backwashed at a higher pressure which was probably more efficient at controlling the effect of PAC fines. Nevertheless, it appears that the role of secondary PAC interactions on fouling is even more important. For one, the role of membrane type was important to explain the differences in fouling behavior. The quantification of foulants in the CIP cleaning solutions demonstrated that more organic foulants were extracted from the membranes fed with PAC pretreated water, an effect which was more pronounced on the polymeric membrane. Foulant-foulant interactions are a complex phenomenon which is anticipated to be governed by source water characteristics. Zhao et al. (2005) reported that Fe-PAC interactions led to a higher cake resistance than Al-PAC or Ca-PAC interactions (Zhao et al., 2005). However, even if iron was present in major concentrations in the CIP waters of this study, it is not possible to confirm its role due to its suspected release from external material during acid wash. Nevertheless, our results are in agreement with the work of Londoño (2011) who evaluated that irreversible fouling in PAC/UF systems was not the result of pore plugging by PAC fines but rather the result of a modification in the cake layer formation (Londoño-Montoya, 2011).

The impact of flux increases was also assessed in the present study. Previous studies have noted an impact of flux increase on fouling rate especially while operating above the critical flux (Bacchin et al., 2006; Bérubé et al., 2008). While the present study was not focused on determining the membranes critical flux, our results demonstrate that operating below 60 – 80 LMH was most often beneficial to reduce total and physically irreversible fouling coefficients. In the presence of the PAC pretreatment, flux increase was not a significant factor for ceramic membranes as opposed to polymeric ones. In all cases, the evaluation of flux impact on fouling is biased by the fact that feedwater fouling characteristics changed between flux experiments as evidenced by the lab-scale mini-module. This observation reinforces the need to include a fouling control during membrane study, especially if they are not conducted on parallel treatment trains.

The lab-scale mini-module of polymeric membranes proved to be useful to achieve this goal as it behaved similarly to the pilot polymeric membrane.

As a final remark, although PAC was observed to increase fouling on polymeric UF membranes, it is important to point out that total fouling coefficients were reasonable and could be managed with the use of chemical enhanced backwashes. On the other hand, the superiority of ceramic membranes to mitigate PAC fouling implies the use of more intensive physical backwash and a higher pressure of operation due to the lower permeability of the ceramic MF monoliths. Future studies should consider alternative options to mitigate the effect of PAC fines on membrane fouling.

## 5.5 Conclusions

The general objective of this study was to quantify the impact of operating a high concentration PAC contactor on the fouling of low pressure membrane systems.

- Releases of PAC fines from the carbon contactor were measured.
- Even though the PAC pretreatment reduced TOC in settled feedwater, fouling was observed to increase due to the release of PAC fines.
- As opposed to polymeric membranes, fouling on ceramic membranes was not significantly impacted by PAC fines.
- Chemical enhanced backwashes and CIP were efficient to recover membrane permeability on both ceramic and polymeric membranes.
- Acid and caustic/bleach chemical wash revealed more abundant organic deposition on membranes which had undergone a PAC pretreatment. This impact was not significant for inorganic foulants.

Further studies should elucidate the interactions of accumulated PAC fines with other foulants as well as compare viable options to mitigate their impact on membrane fouling.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Mireille Blais for her precious technical assistance with the pilot plant. The authors also wish to thank T. Soh and M. Hadioui for the CIP waters metal analysis as well as D. Bouchard and J. Mailly for the carbon analysis. The authors would also like to acknowledge the NSERC-Industrial Chair in Drinking Water Treatment and its partners for funding this work, namely the City of Montreal, John Meunier Inc. and the City of Laval. The pilot plant is part of the CREDEAU, a research infrastructure funded by the Canadian Foundation for Innovation.

## REFERENCES

- Bacchin, P., Aimar, P., & Field, R. W. (2006). Critical and sustainable fluxes: theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*, 281(1-2), 42-69.
- Bérubé, P. R., Lin, H., & Watai, Y. (2008). Fouling in air sparged submerged hollow fiber membranes at sub- and super-critical flux conditions. *Journal of Membrane Science*, 307(2), 169-180. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.09.039>
- Campinas, M., & Rosa, M. J. (2010). Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems. *Water Research*, 44(5), 1636-1644.
- Cook, D., Newcombe, G., & Sztajn bok, P. (2001). The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. *Water Research*, 35(5), 1325-1333.
- Huang, H., Young, T. A., & Jacangelo, J. G. (2008). Unified membrane fouling index for low pressure membrane filtration of natural waters: principles and methodology. *Environmental Science and Technology*, 42(3), 714-720.
- Khan, M. M. T., Kim, H.-S., Katayama, H., Takizawa, S., & Ohgaki, S. (2002). The effect of particulate material and the loading of bacteria on a high dose PAC-MF system. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2(5-6), 359-365.
- Khan, M. M. T., Takizawa, S., Lewandowski, Z., Jones, W. L., Camper, A. K., Katayama, H., . . . Ohgaki, S. (2011). Membrane fouling due to dynamic particle size changes in the aerated hybrid PAC–MF system. *Journal of Membrane Science*, 371(1–2), 99-107. doi: 10.1016/j.memsci.2011.01.017

- Kim, H.-S., Takizawa, S., & Ohgaki, S. (2007). Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment. *Desalination*, 202(1–3), 271–277. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.064>
- Lee, C. W., Bae, S. D., Han, S. W., & Kang, L. S. (2007). Application of ultrafiltration hybrid membrane processes for reuse of secondary effluent. *Desalination*, 202(1–3), 239–246. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.059>
- Lee, S.-J., & Kim, J.-H. (2014). Differential natural organic matter fouling of ceramic versus polymeric ultrafiltration membranes. *Water Research*, 48(0), 43–51. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.038>
- Leveillé, S., Carrière, A., Charest, S., & Barbeau, B. (2013). PAC membrane bioreactor as an alternative to biological activated carbon filters for drinking water treatment *Aqua - Journal of Water Supply: Research and Technology*, 62(1), 23–34. doi: 10.2166/aqua.2013.034
- Li, K., Liang, H., Qu, F., Shao, S., Yu, H., Han, Z.-s., . . . Li, G. (2014). Control of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane by adsorption pretreatment: Comparison of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon. *Journal of Membrane Science*, 471(0), 94–102. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.006>
- Londoño-Montoya, I. C. (2011). *Irreversible fouling in powdered activated carbon/ ultrafiltration membrane (PAC/UF) systems*. (MASTER OF APPLIED SCIENCE), THE UNIVERSITY OF BRITISH COLUMBIA, Vancouver.
- Markarian, A., Carrière, A., Dallaire, P.-O., Servais, P., & Barbeau, B. (2010). Hybrid membrane process: performance evaluation of biological PAC. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 59(4), 209–220. doi: 10.2166/aqua.2010.087
- Saravia, F., & Frimmel, F. H. (2008). Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination*, 224(1–3), 168–171.
- Saravia, F., Naab, P., & Frimmel, F. H. (2006). Influence of particle size and particle size distribution on membrane-adsorption hybrid systems. *Desalination*, 200(1–3), 446–448.
- Seo, G. T., Jang, S. W., Lee, S. H., & Yoon, C. H. (2005). The fouling characterization and control in the high concentration PAC membrane bioreactor HCPAC-MBR. *Water Science and Technology*, 51(6–7), 77–84.

- Seo, G. T., Moon, C. D., Chang, S. W., & Lee, S. H. (2004). Long term operation of high concentration powdered activated carbon membrane bio-reactor for advanced water treatment. *Water Science and Technology*, 50(8), 81-87.
- Stoquart, C., Servais, P., Bérubé, P., & Barbeau, B. (2012). Hybrid membrane processes using activated carbon treatment for drinking water production: a review. *Journal of Membrane Science*, 411–412, 1–12.
- Takizawa, S., Zhao, P., Ohgaki, S., & Katayama, H. (2008). Kinetic analysis of PAC cake-layer formation in hybrid PAC-MF systems. *Water Science and Technology: Water Supply*, 8(1), 1-7.
- Zhang, M., Li, C., Benjamin, M. M., & Chang, Y. (2003). Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, 37(8), 1663-1669.
- Zhao, P., Takizawa, S., Katayama, H., & Ohgaki, S. (2005). Factors causing PAC cake fouling in PAC-MF (powdered activated carbon-microfiltration) water treatment systems. *Water Science and Technology*, 51(6-7), 231-240.

## CHAPITRE 6 SYNTHÈSE ET DISCUSSION

### 6.1 Retour sur les objectifs et hypothèses

L'objectif principal du projet était d'étudier et de quantifier l'impact de l'opération d'un contacteur à haute concentration de CAP sur le colmatage de membranaires basse-pression. Les essais réalisés sur le pilote Opaline<sup>MD</sup> S ont permis, à l'aide du suivi effectué sur les données de perméabilité et du calcul des coefficients de colmatage, d'atteindre cet objectif global. De façon générale, la membrane polymérique avec un pré-traitement a été impactée négativement par l'exportation des fines de CAP alors que la membrane céramique n'a pas été affectée significativement.

De la manière dont le plan expérimental était établi, il a aussi été possible de répondre aux principaux objectifs spécifiques.

- D'abord, les essais ont aussi permis de distinguer les types de colmatage qui ont été affectés par le pré-traitement au CAP (en termes de réversibilité chimique et physique). À la lumière des coefficients de colmatage récoltés, les membranes céramiques n'ont pas été affectées significativement par le pré-traitement au CAP et la présence de charbon dans leur alimentation. Au contraire, les membranes polymériques ont été impactées par cette présence de fines de charbon comparativement au contrôle sans CAP et cela s'est traduit par une augmentation des colmatages irréversibles principalement. En effet, le colmatage physiquement irréversible (CPI) a augmenté de 21% alors que le colmatage chimiquement irréversible (CCI) par CEB a augmenté de 57% avec le pré-traitement. Cette conclusion est contraire à l'hypothèse de départ alors qu'il était possible de croire qu'avec l'enlèvement de matière organique par le CAP, ç'aurait pu être justement le colmatage irréversible qui aurait pu être limité.
- Ensuite, puisque l'opération d'une membrane peut se faire à plusieurs flux différents, notre étude a permis de comparer les coefficients de colmatage pour une grande gamme de flux allant de 20 à 140 LMH. Ces comparaisons ont permis de noter des différences dans les comportements des deux membranes entre hauts et bas flux d'opération. De façon générale, la hausse de flux d'opération s'est traduite par une

hausse du colmatage total (CT) ainsi que des CPI et CCI par CEB pour les deux types d'eau, jusqu'à des flux de 60 LMH où, au-delà, les coefficients de colmatage étaient assez stables. Au contraire, les membranes céramiques ont globalement été peu affectées négativement par la hausse du flux d'opération en observant les tendances des coefficients  $\mu$ .

- L'étude a aussi permis de comparer deux membranes de différents matériaux lorsqu'elles sont alimentées dans les mêmes conditions. L'étude a donc apporté des informations intéressantes à la littérature sur les nouvelles membranes céramiques, en comparaison aux membranes polymériques déjà mieux connues. Lorsqu'alimentées avec la même eau, les différences entre les deux types de membranes semblent être spécifiques au mode de colmatage et ce, pour les deux types d'alimentations. En fonction du CT, les membranes céramiques colmataient un peu moins que les polymériques. Le CPI était au contraire moins prononcé pour les membranes polymériques (en moyenne 115% moins), particulièrement à des flux d'opération de moins de 80 LMH. Tandis qu'il n'y avait respectivement pas de différence de CCI par CEB entre les deux membranes alimentées par les mêmes eaux. L'hypothèse énoncée en début de projet avançait que les membranes céramiques présenteraient généralement moins de colmatage que les membranes polymériques, notamment à cause du rétro-lavage à plus haute pression. Les résultats ont démontré que ce n'était pas nécessairement le cas et que cela était aussi dépendant du flux d'opération et de la présence ou non de pré-traitement au CAP. Par contre, il a pu être observé que les membranes céramiques étaient moins impactées négativement par la présence du pré-traitement que les membranes polymériques.
- Par la suite, l'étude des solutions des lavages chimiques CIP nous a permis de comparer la contribution de certains agents colmatants au colmatage irréversible (CCI par CEB) lors de l'opération des membranes. Une hypothèse de dominance du colmatage organique avait été avancée vue la composition des eaux brutes de Ste-Rose chargées en MON. Cette hypothèse s'est généralement confirmée pour les deux membranes polymériques, mais c'était plutôt les composés inorganiques (particulièrement l'aluminium) qui étaient plus présents pour les membranes céramiques. Globalement, les colmatants organiques étaient 45% plus abondants sur



les membranes polymériques que sur les céramiques. Une autre hypothèse avançait que l'aluminium devait en être le colmatant inorganique le plus important. Cette dernière hypothèse s'est logiquement confirmée, expliquée par l'alun comme étant le coagulant utilisé par l'usine de Ste-Rose.

- Finalement, un module membranaire polymérique à une seule fibre pleine longueur, a permis de suivre le potentiel colmatant de l'eau alimentée aux membranes du procédé pilote. La tendance à travers le temps du coefficient de colmatage UMFI était effectivement similaire à celle de la membrane polymérique alimentée avec la même eau sur le pilote, bien que différents entre elles d'un ordre de grandeur. Les deux tendances semblaient se calquer aussi à la tendance de la concentration en COT dans l'eau décantée utilisée pour les essais. Il peut donc être conclu qu'un tel module laboratoire est intéressant pour suivre les tendances du caractère colmatant d'une eau, mais qu'il ne pourrait en calculer un coefficient de colmatage applicable sur le module à échelle réelle. À la lumière des résultats de cette étude, l'évolution du COT pourrait aussi être utilisée pour prédire la tendance du colmatage saisonnier.

## 6.2 Limites de l'étude

Malgré les conclusions et l'apport de cette étude à l'avancement des connaissances, des zones d'ombre subsistent et limitent l'étendue du projet. En effet, bien que l'étude nous apporte plusieurs éléments intéressants sur la contribution des fines de charbon au colmatage membranaire, l'interaction entre le charbon et les autres agents colmatants tels que les métaux et la matière organique n'a pas été élucidée. En effet, par sa contribution majeure dans le colmatage des membranes avec un pré-traitement, il est difficile de qualifier l'impact de l'enlèvement de matière organique par le pré-traitement (traduit par l'abaissement en COT) comme il avait d'abord été anticipé en comparaison avec l'effet délétère de l'exportation de particules fines de CAP.

Nos analyses sur les solutions de lavage de CIP nous ont permis de tirer des conclusions par rapport aux agents colmatants inorganiques, notamment sur la contribution de l'aluminium, après avoir réalisé un essai pour quantifier la contamination causée par des éléments de plomberie de notre montage expérimental. Cependant, cette contamination s'avère être une limite comme telle

puisque'elle ne nous permet pas de connaître la réelle contribution du fer dans le colmatage inorganique, alors que la littérature suggère que les liens Fe-PAC sont plus solides encore que les liens Al-PAC (Zhao et al., 2005).

### 6.3 Perspectives pour de prochaines études

Bien entendu, une étude qui apporte autant de sources de réponses apporte aussi son lot de questionnements. À partir des résultats et conclusions qui ont été tirés de ce projet, il est possible d'imaginer une panoplie d'études connexes qui pourraient nous aider à répondre à ces questions et à avoir une vue plus complète des phénomènes qui sont mis en évidence ainsi que des solutions supplémentaires qui pourraient être apportées.

Il serait d'abord intéressant de refaire cette étude en filtration tangentielle (c'est-à-dire avec la présence d'un *cross-flow*). Le colmatage se définit comme la différence entre la masse d'agents colmatants s'accumulant sur la membrane et celle s'en détachant. Puisque nos essais ont été effectués en filtration directe, ou cul-de-sac (*dead-end*), la totalité des agents colmatants se retrouvaient obligatoirement le long de la surface de la membrane. En filtration tangentielle, la membrane est ouverte aux deux extrémités, ce qui permet au flux tangentiel d'emporter les agents colmatants se détachant de la membrane à l'extérieur du module membranaire et ainsi limiter le colmatage. Ce serait particulièrement pertinent dans le cas présent du procédé hybride avec membranes sous pression puisque notre étude démontre l'impact important des fines de CAP sur le colmatage. Il est logique de poser l'hypothèse que l'implémentation d'un flux tangentiel limiterait donc la contribution des fines de CAP au colmatage, mais il serait intéressant de réaliser cette étude pour comparer les résultats avec ceux que l'on a obtenus dans les présents essais.

Advenant que la contribution du CAP au colmatage soit encore importante dans le cas d'une filtration tangentielle, il faudrait définitivement songer à un moyen de séparation du charbon plus efficace que les micro-tamis utilisés dans cette étude. Cette étude a confirmé que malgré la sélection d'un tamis ayant des mailles plus petites d'au moins la moitié du diamètre de la distribution de particules de CAP, l'agitation dans le contacteur désagrégeait le charbon en fines assez petites pour passer au-travers des mailles du tamis, un phénomène aussi noté par (M.M.T. Khan et al., 2011). Le danger avec l'utilisation d'un tamis plus serré est évidemment le risque de colmatage plus élevé et, ultimement, une perte de charge trop importante dans le contacteur qui

pourrait se traduire par une perte d'alimentation des membranes. Déjà, avec notre tamis de 80  $\mu\text{m}$ , nous devons intervenir manuellement pour éviter qu'il y ait des pertes de charge trop importantes, surtout pour les essais à flux d'opération plus importants. Par conséquent, hausser la surface du micro-tamis serait probablement nécessaire advenant la réduction de son seuil de coupure.

Une étude avec un procédé de séparation du CAP plus efficace pourrait peut-être permettre de mieux quantifier l'influence de l'abattement de la matière organique sur le colmatage des membranes. Bien que l'on ait soulevé dans la littérature que la partie colmatante de la matière organique (les biopolymères) ne soit pas la principale fraction adsorbée par le CAP (J. Kim et al., 2008), il serait tout de même intéressant de vérifier ce que l'enlèvement du COT peut apporter comme impact sur le colmatage membranaire dans une étude pilote complète puisque le CAP peut réduire partiellement les substances humiques qui sont également reconnues comme cause de colmatage.

Une autre série d'essais qui pourrait être très intéressante serait la réalisation d'un bilan massique complet sur certains paramètres ciblés contribuant au colmatage. Par nos analyses des solutions de lavage CIP, nous avons pu identifier la partie qui s'était accumulée sur la membrane pour chaque essai à flux constant. En modifiant le pilote afin de récolter les eaux de lavage de certains rétro-lavages physiques et chimiques, il serait possible de tenter de boucler un bilan massique sur certains agents colmatants et ainsi les faire corrélérer avec les coefficients calculés pour les différents types de colmatage identifiés dans cette étude. De plus, il serait alors plus facile de faire un suivi ainsi qu'un bilan sur le CAP, ce qui pourrait nous apprendre quelle quantité de CAP est effectivement accumulée sur la membrane et n'a pas été enlevée par les différents lavages.

Dans un même ordre d'idées, une dernière expérimentation qui pourrait être très intéressante pour boucler le sujet est l'étude visuelle du colmatage à la surface des membranes utilisées. Ainsi, ouvrir une fibre sur la longueur et analyser certaines parties au microscope électronique à balayage nous permettrait d'en connaître plus sur la compacité du gâteau (Bérubé et al., 2008; Zhao et al., 2005). Cela pourrait aussi nous donner des indices sur les meilleures façons de laver la membrane.

## CONCLUSION

Ce mémoire a présenté les résultats des essais réalisés sur un procédé hybride membranaire où les membranes étaient séparées de la suspension de charbon actif en poudre. Le micro-tamis n'étant pas parfaitement efficace pour contenir le charbon dans le contacteur, des fines de CAP s'échappaient et se retrouvaient dans l'alimentation des membranes. Cette exportation de particules de charbon a soulevé la problématique de leur potentiel impact néfaste sur le colmatage des membranes basse-pression en aval du contacteur puisque la littérature sur le sujet était contradictoire sur le sujet. Une étude pilote reproduisant des conditions d'opération réelles a donc été réalisée.

L'objectif principal était de quantifier l'impact de l'opération d'un contacteur à haute concentration de CAP sur le colmatage de membranes basse-pression localisées en aval. À travers cela, l'étude visait à :

- a) Comparer le colmatage de deux membranes de différents matériaux : céramique (CeraMem) et polymérique (Pentair X-Flow);
- b) Comparer le colmatage à différents flux d'opération;
- c) Identifier le type de colmatage mis en cause par la présence des fines de CAP dans l'alimentation;
- d) Quantifier les agents colmatants sur les membranes;
- e) Étudier variabilité saisonnière du caractère colmatant de l'eau à l'aide d'un module membranaire à l'échelle laboratoire.

En rétrospective, ces objectifs ont été atteints presque en totalité. En résumé, les principales conclusions peuvent s'énoncer de manière suivante :

- a) De façon générale, la membrane polymérique était négativement impactée par la présence de CAP. Elle colmatait plus que la membrane de contrôle sans CAP. Au contraire, le colmatage de la membrane céramique n'était pas significativement impacté par la présence de fines.

- b) Globalement, le colmatage des membranes polymériques augmentait lorsque le flux d'opération augmentait jusqu'à un seuil où le colmatage restait constant. Les membranes céramiques étaient moins affectées par cette hausse de flux.
- c) Comme il a été mentionné, la présence de CAP n'impactait que les membranes polymériques de manière significative. C'était les types de colmatage irréversibles pour lesquelles cet impact était visible.
- d) Pour ce qui a trait aux agents colmatants, le colmatage organique était plus présent sur les membranes polymériques alors que les membranes céramiques ont révélé de plus grandes concentrations en colmatants inorganiques.
- e) Globalement, le mini-module laboratoire à une fibre a permis de suivre une tendance dans le caractère colmatant de l'eau décantée alimentée aux membranes. Cette tendance semble suivre celle de la membrane pilote ainsi que les concentrations en COT de l'eau.

Malgré les conclusions intéressantes, deux limites principales ont empêché d'accomplir tout ce qui avait été prévu. Premièrement, un élément de plomberie dans le système a contaminé les membranes avec des concentrations inattendues de fer. Ensuite, la participation du CAP dans le colmatage était aussi une interférence comme telle puisque sa présence cache l'impact réel de l'enlèvement de la matière organique par le pré-traitement sur le colmatage des membranes, bien que cela nous ait permis de soulever les interactions entre CAP et autres contaminants.

Finalement, refaire une étude semblable en eau froide serait très intéressante, surtout compte-tenu des fibres creuses polymériques qui subissent réellement l'effet de la température froide de l'eau. Il serait intéressant de voir si les lavages autant physiques que chimiques seraient aussi efficaces sur les membranes polymériques comparativement aux membranes céramiques, sur lesquels l'impact de la température devrait être moins important. De plus, comme il a été mentionné, de futurs essais en filtration tangentielle seraient très pertinents, à défaut de trouver une étape de séparation du CAP plus efficace.

## BIBLIOGRAPHIE

- BacFree. (2010). Industrial Process Water Filtration. 2014, from [http://www.bacfree.com.my/ind\\_baxiga.html](http://www.bacfree.com.my/ind_baxiga.html)
- Bérubé, P. R., Lin, H., & Watai, Y. (2008). Fouling in air sparged submerged hollow fiber membranes at sub- and super-critical flux conditions. *Journal of Membrane Science*, 307(2), 169-180. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.09.039>
- Campinas, M., & Rosa, M. J. (2010). Assessing PAC contribution to the NOM fouling control in PAC/UF systems. *Water Research*, 44(5), 1636-1644.
- Cook, D., Newcombe, G., & Sztajn bok, P. (2001). The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters. *Water Research*, 35(5), 1325-1333.
- Hermia, J. (1982). Constant pressure blocking filtration laws - Application to power-law non-Newtonian fluids. *Transactions of the Institute of Chemical Engineering*, 60(3), 183-187.
- Huang, H., Young, T. A., & Jacangelo, J. G. (2008). Unified membrane fouling index for low pressure membrane filtration of natural waters: principles and methodology. *Environmental Science and Technology*, 42(3), 714-720.
- Khan, M. M. T., Kim, H.-S., Katayama, H., Takizawa, S., & Ohgaki, S. (2002). The effect of particulate material and the loading of bacteria on a high dose PAC-MF system. *Water Science and Technology: Water Supply*, 2(5-6), 359-365.
- Khan, M. M. T., Takizawa, S., Lewandowski, Z., Jones, W. L., Camper, A. K., Katayama, H., . . . Ohgaki, S. (2011). Membrane fouling due to dynamic particle size changes in the aerated hybrid PAC-MF system. *Journal of Membrane Science*, 371(1-2), 99-107. doi: 10.1016/j.memsci.2011.01.017
- Kim, H.-S., Takizawa, S., & Ohgaki, S. (2007). Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment. *Desalination*, 202(1-3), 271-277. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.12.064>
- Kim, J.-S., Lee, S.-J., Yoon, S.-H., & Lee, C.-H. (1996). Competitive adsorption of trace organics on membranes and powdered activated carbon in powdered activated carbon-ultrafiltration system. *Water Science and Technology*, 34(9), 223-229.

- Kim, J., Cai, Z., & Benjamin, M. M. (2008). Effects of adsorbents on membrane fouling by natural organic matter. *Journal of Membrane Science*, 310(1–2), 356-364. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.11.007>
- Lee, S.-J., Choo, K.-H., & Lee, C.-H. (2000). Conjunctive use of ultrafiltration with powdered activated carbon adsorption for removal of synthetic and natural organic matter. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 6(6), 357-364.
- Lee, S.-J., & Kim, J.-H. (2014). Differential natural organic matter fouling of ceramic versus polymeric ultrafiltration membranes. *Water Research*, 48(0), 43-51. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.038>
- Leveillé, S., Carrière, A., Charest, S., & Barbeau, B. (2013). PAC membrane bioreactor as an alternative to biological activated carbon filters for drinking water treatment *Aqua - Journal of Water Supply: Research and Technology*, 62(1), 23-34. doi: 10.2166/aqua.2013.034
- Lin, C.-F., Huang, Y.-J., & Hao, O. J. (1999). Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment. *Water Research*, 33(5), 1252-1264.
- Markarian, A., Carrière, A., Dallaire, P.-O., Servais, P., & Barbeau, B. (2010). Hybrid membrane process: performance evaluation of biological PAC. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 59(4), 209-220. doi: 10.2166/aqua.2010.087
- Matsui, Y., Murase, R., Sanogawa, T., Aoki, N., Mima, S., Inoue, T., & Matsushita, T. (2005). Rapid adsorption pretreatment with submicrometre powdered activated carbon particles before microfiltration. *Water Science and Technology*, 51(6-7), 249-256.
- Mozia, S., & Tomaszewska, M. (2004). Treatment of surface water using hybrid processes - adsorption on PAC and ultrafiltration. *Desalination*, 162(1-3), 23-31.
- Oh, H., Yu, M., Takizawa, S., & Ohgaki, S. (2006). Evaluation of PAC behavior and fouling formation in an integrated PAC-UF membrane for surface water treatment. *Desalination*, 192(1-3), 54-62.
- Oil and Gas Online. (2014). CeraMem® Silicon Carbide Ceramic Membranes. 2014, from <http://www.oilandgasonline.com/doc/ceramem-silicon-carbide-ceramic-membranes-0001>

- Saravia, F., & Frimmel, F. H. (2008). Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination*, 224(1-3), 168-171.
- Seo, G. T., Jang, S. W., Lee, S. H., & Yoon, C. H. (2005). The fouling characterization and control in the high concentration PAC membrane bioreactor HCPAC-MBR. *Water Science and Technology*, 51(6-7), 77-84.
- Seo, G. T., Moon, C. D., Chang, S. W., & Lee, S. H. (2004). Long term operation of high concentration powdered activated carbon membrane bio-reactor for advanced water treatment. *Water Science and Technology*, 50(8), 81-87.
- Stoquart, C., Servais, P., Bérubé, P., & Barbeau, B. (2012). Hybrid membrane processes using activated carbon treatment for drinking water production: a review. *Journal of Membrane Science*, 411–412, 1–12.
- Takizawa, S., Zhao, P., Ohgaki, S., & Katayama, H. (2008). Kinetic analysis of PAC cake-layer formation in hybrid PAC-MF systems. *Water Science and Technology: Water Supply*, 8(1), 1-7.
- Tomaszewska, M., & Mozia, S. (2002). Removal of organic matter from water by PAC/UF system. *Water Research*, 36(16), 4137-4143.
- United States Environmental Protection Agency. (2001). Low-pressures membrane filtration for pathogen removal: application, implementation, and regulatory issues (pp. 148): US EPA's Office of Ground Water and Drinking Water,.
- United States Environmental Protection Agency. (2005). Membrane Filtration Guidance Manual (pp. 332): US EPA's Office of Water,.
- X-Flow B.V. (2006). Technical Bulletin - Temperature correction of membrane filtration performance data (pp. 6).
- Yiantsios, S. G., & Karabelas, A. J. (2001). An experimental study of humid acid and powdered activated carbon deposition on UF membranes and their removal by backwashing. *Desalination*, 140(2), 195-209.
- Zhang, M., Li, C., Benjamin, M. M., & Chang, Y. (2003). Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment. *Environmental Science and Technology*, 37(8), 1663-1669.



Zhao, P., Takizawa, S., Katayama, H., & Ohgaki, S. (2005). Factors causing PAC cake fouling in PAC-MF (powdered activated carbon-microfiltration) water treatment systems. *Water Science and Technology*, 51(6-7), 231-240