

Titre: Développement d'un test rapide pour prédire la performance d'un réacteur à haute concentration de charbon actif recirculé
Title:

Auteur: Laura Dauphin
Author:

Date: 2017

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Dauphin, L. (2017). Développement d'un test rapide pour prédire la performance d'un réacteur à haute concentration de charbon actif recirculé [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/2740/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2740/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Benoit Barbeau
Advisors:

Programme: Génie civil
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UN TEST RAPIDE POUR PRÉDIRE LA PERFORMANCE D'UN
RÉACTEUR À HAUTE CONCENTRATION DE CHARBON ACTIF RECIRCULÉ

LAURA DAUPHIN

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)

JUILLET 2017

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

DÉVELOPPEMENT D'UN TEST RAPIDE POUR PRÉDIRE LA PERFORMANCE D'UN
RÉACTEUR À HAUTE CONCENTRATION DE CHARBON ACTIF RECIRCULÉ

présenté par : DAUPHIN Laura

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès Sciences Appliquées

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

M. COMEAU Yves, Ph. D., président

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

M. OLIGNY Laurent, M.Sc.A, membre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de recherche, M. Benoit Barbeau pour l'opportunité d'effectuer ma maîtrise sous sa supervision. Son expertise dans le domaine, sa disponibilité, et son professionnalisme m'a fait apprécier mon projet davantage, assez pour me convaincre de faire un projet de recherche.

De plus, je tiens à remercier Isabelle Papineau pour son aide et ses conseils pour la rédaction de ce mémoire. Malheureusement, je n'ai pas eu la possibilité d'avoir son aide dès le début de mon projet, mais les conseils que j'ai eus ont été énormément appréciés. Je veux aussi remercier Kim Lompe, ma partenaire en charbon actif, pour ses connaissances et pour le temps qu'elle a pris pour m'aider tout au long de mon projet. Je lui souhaite beaucoup de succès pour la continuité de son doctorat et dans sa carrière.

Un merci spécial à Mireille Blais et Yves Fontaine qui ont toujours été disponibles pour m'aider avec mon montage expérimental au laboratoire. Ils ont toujours trouvé une solution à mes problèmes et je reconnais leurs grands talents. Je veux aussi remercier tout le personnel au CREDEAU pour leur soutien et leur bonne humeur.

Je tiens à remercier mes collègues et amis à la maîtrise, Julien Durand, Catherine Taillandier, Laura-Delly Ouellet, Inès Boppe, Philippe Goyer-Desrosiers, Vanessa Lefebvre et Analita Payant pour leur support tout au long de ce projet. Sans eux, les journées passées à l'école et au laboratoire auraient paru beaucoup plus longues.

Pour finir, je voudrais souligner le soutien de mes parents pendant mes études et dans tous les projets que j'entreprends. Aussi, je remercie Éric pour son support pendant ces dernières années.

RÉSUMÉ

Les procédés membranaires hybrides (PMH) consistent à combiner les technologies de filtration membranaire et de charbon actif en poudre (CAP). Les membranes à basse pression permettent un enlèvement des particules et pour permettre l'abattement de matières dissoutes celles-ci sont précédées d'une étape d'adsorption sur CAP. Le PMH OpalineTM S de VEOLIA est une option intéressante dans une chaîne de traitement d'eau potable, mais les coûts liés à cette technologie sont importants comparativement à un traitement conventionnel. Il est alors intéressant d'élaborer des outils qui permettent d'optimiser la performance de ce procédé. L'objectif de ce projet de recherche est de développer un outil simple et rapide permettant de prédire la performance d'un réacteur de CAP, l'OpalineTM S, pour l'abattement de la matière organique naturelle (MON).

Des courbes de percées ont été réalisées en laboratoire à l'aide d'un réacteur agité qui permet un écoulement continu de l'eau à traiter tout en gardant le CAP à l'intérieur du réacteur grâce à un microfiltre. Contrairement à des essais pilotes, ces essais à l'échelle laboratoire peuvent ainsi être réalisés sur une courte durée et ne nécessitent que 40 litres d'eau. Le CAP neuf ajouté au réacteur en début d'essais s'épuise et permet un diagnostic en moins de 24 heures. En raison du faible volume requis, l'outil mis au point permettrait aussi d'optimiser la performance du procédé à distance suite à l'envoi d'un échantillon d'eau de 40 L vers un laboratoire possédant les équipements requis pour faire cet essai.

Des essais ont été réalisés sur trois types d'eau qui diffèrent en matière de concentrations initiales de MON. Le recours à un flux normalisé (L eau/g CAP) a permis une comparaison des courbes de percées obtenues avec les eaux testées. D'autres essais ont été réalisés dans le but de comparer les courbes de percées pour de différentes conditions d'opération comme la dose de CAP, le diamètre effectif du CAP utilisé, le temps de rétention hydraulique (TRH) et le volume du réacteur. La dose n'a pas d'effet sur la courbe de percée lorsque le flux normalisé est utilisé, seulement la vitesse à laquelle le CAP s'épuise. Les résultats obtenus indiquent que le diamètre effectif de CAP influence leur capacité d'adsorption. C'est-à-dire qu'un CAP plus fin possède une capacité d'adsorption moindre qu'un CAP plus grossier (un résultat inattendu). Cette différence de performance en fonction de la taille de CAP s'explique probablement par un blocage des pores. Les résultats d'essais avec différents TRH révèlent que ce paramètre n'a pas d'impact sur la capacité d'adsorption, surtout pour un faible âge de CAP. Finalement, le volume

du réacteur influence la capacité d'adsorption en raison de la déposition du CAP qui est différente. Les résultats ont démontré que le plus petit réacteur subissait plus de déposition interne. Au final, l'utilisation d'un réacteur de 400 mL est recommandée.

Les courbes de percées ont été modélisées à l'aide de modèles empiriques cinétiques, soit pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre. Les résultats démontrent que les deux modèles représentent bien les valeurs expérimentales. Toutefois, lorsque la concentration initiale en matière organique est élevée, le modèle pseudo-premier ordre s'avère plus approprié.

Une feuille de calcul *Excel* a été développée pour permettre la modélisation du procédé OpalineTM S en considérant la distribution d'âge induite par la recirculation de CAP. L'outil utilise les données des essais de courbes de percées pour déterminer la dose optimale de CAP pour un abattement de COD voulu. Une optimisation de la dose peut également être faite en considérant le temps de rétention hydraulique. L'outil de calcul permet aussi de comparer les taux d'utilisation de CAP dans une perspective d'optimiser les frais d'exploitation pour une performance donnée. Il est alors possible de déterminer les conditions optimales d'opération du procédé OpalineTM S de façon simple et rapide.

ABSTRACT

Hybrid membrane processes (HMP) consists in combining membrane filtration and activated carbon. Low pressure membranes allow the removal of particles and powdered activated carbon (PAC) removes dissolved matter by adsorption. The HMP OpalineTM S from VEOLIA is an interesting option in water treatment but the costs associated with this technology are significant compared to a conventional treatment. Therefore, it is relevant to develop tools that optimize the performance of this process. The objective of this research project is to develop a simple and rapid method to predict the performance of a PAC reactor, as found in the OpalineTM S, for the removal of natural organic matter (NOM).

Breakthrough curves were done in the laboratory using a stirred reactor which allows continuous flow of water to be treated. However, the PAC was kept inside the reactor with the use of a microfilter. Unlike pilot tests, the laboratory-scale tests can be done over a short period of time and require only 40 litres of water. The fresh PAC added to the reactor at the beginning of the test is exhausted with time and allows a diagnosis in less than 24 hours. Due to the small volume required, the tool developed could be used to optimize remotely process performance.

Laboratory tests were conducted on three types of water that differ in initial NOM concentrations. The use of standardized flux (L water/ g CAP) allows a comparison of the breakthrough curves obtained with the tested waters. Other tests were performed to compare the breakthrough curves for different operating conditions such as the PAC dose, the effective PAC diameter used, the hydraulic retention time (HRT) and the reactor volume used. The dose has no effect on the breakthrough curve when the normalized flow is used. Only the rate at which the PAC is exhausted will change depending on the PAC dose. The results indicate that the effective PAC diameter influences their adsorption capacity. The finer PAC tested had an adsorption capacity lower than the coarser PAC (an unexpected result). This difference in the adsorption performance is explained by the blocking of pores. The test results with different HRT reveal that this parameter has no impact on the adsorption capacity, especially for a low PAC age. Finally, the volume of the reactor induces more PAC loss by deposition on its internal surfaces. Therefore, the use of 400 mL reactor was recommended.

The breakthrough curves were modelled using empirical kinetic models: pseudo-first order and pseudo-second order. The results show that both models fit the experimental values. However, when the initial NOM concentration is high, the pseudo-first order model is more appropriate.

An excel spreadsheet has been developed to model the OpalineTM S process with the age distribution from the recirculated PAC considered. The model uses the data from the breakthrough curve to determine the optimal PAC dose for a desired dissolved organic carbon (DOC) removal. Dose optimization can also be done by considering the HRT. The model also makes it possible to compare the PAC usage rate with a view to optimize the operation costs for a given performance. It is then possible to determine the optimum operating conditions of the OpalineTM S process in a simple and fast manner.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------|
| REMERCIEMENTS | III |
| RÉSUMÉ..... | IV |
| ABSTRACT | VI |
| TABLE DES MATIÈRES | VIII |
| LISTE DES TABLEAUX..... | XI |
| LISTE DES FIGURES..... | XII |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS | XV |
| LISTE DES ANNEXES..... | XVII |
| CHAPITRE 1 INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE..... | 3 |
| 2.1 Matière organique dissoute | 3 |
| 2.1.1 Nature de la matière organique dissoute | 3 |
| 2.1.2 Caractérisation de la matière organique | 5 |
| 2.1.3 Enjeux pour le traitement de l'eau potable..... | 9 |
| 2.2 Adsorption de la matière organique sur du CAP..... | 12 |
| 2.2.1 Charbon actif en poudre | 12 |
| 2.2.2 Modèles prédictifs | 19 |
| 2.3 Procédés membranaires hybrides | 24 |
| 2.3.1 Concept..... | 24 |
| 2.3.2 Procédé Crystal [®] | 27 |
| 2.3.3 Procédé Opaline [™] | 27 |
| 2.3.4 Procédé Actiflo [®] Carb | 27 |
| CHAPITRE 3 HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS | 29 |

| | | |
|---|--|----|
| 3.1 | Principales lacunes de la littérature | 29 |
| 3.2 | Objectif général | 31 |
| 3.3 | Hypothèses et objectifs spécifiques..... | 31 |
| 3.4 | Originalité de la recherche | 33 |
| CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE | | 34 |
| 4.1 | Montage à l'échelle laboratoire..... | 34 |
| 4.2 | Déroulement d'un essai | 36 |
| 4.3 | Sommaire du plan expérimental..... | 36 |
| 4.4 | Corrélation UV/COD | 38 |
| 4.5 | Calcul du taux d'utilisation du CAP (L eau /g CAP)..... | 38 |
| 4.6 | Calcul $q(t)$ | 38 |
| 4.7 | Modèles pseudo-premier et deuxième ordre | 39 |
| 4.8 | Isotherme de Freundlich..... | 39 |
| 4.9 | Prédire la capacité d'adsorption selon une distribution d'âge de CAP | 40 |
| CHAPITRE 5 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS | | 46 |
| 5.1 | Optimisation de la dose de CAP..... | 46 |
| 5.2 | Comparaison de courbes de percées obtenues avec différentes doses de CAP..... | 47 |
| 5.3 | Courbes de percées avec plusieurs types d'eau..... | 50 |
| 5.4 | Comparaison de courbes de percée avec différents diamètres de CAP | 51 |
| 5.5 | Comparaison des courbes de percée pour différents temps de rétention hydraulique. | 53 |
| 5.6 | Comparaison de courbes de percée obtenues avec différents volumes de réacteur | 54 |
| 5.7 | Modélisation des courbes de percées à l'aide de modèles empiriques et modèles de diffusion. | 55 |
| 5.7.1 | Modèles cinétiques empiriques | 55 |
| 5.7.2 | Modèle de diffusion | 59 |

| | |
|--|----|
| 5.8 Isothermes de Freundlich | 59 |
| 5.9 Prédire la capacité d'adsorption selon une distribution d'âge de CAP | 62 |
| CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS..... | 66 |
| BIBLIOGRAPHIE | 69 |
| ANNEXES | 77 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau 2-1: Caractéristiques de la MON selon les valeurs de SUVA (James K. Edzwald & Association, 2011)..... | 7 |
| Tableau 3-1: principales caractéristiques des différents types de réacteurs étudiés..... | 30 |
| Tableau 3-2 : Hypothèses et objectifs du projet..... | 31 |
| Tableau 4-1: Liste des équipements majeurs du montage expérimental..... | 35 |
| Tableau 4-2: Liste des différents essais réalisés..... | 37 |
| Tableau 5-1: synthèse des coefficient de détermination pour les deux modèles cinétiques | 58 |
| Tableau 5-2: résultats des paramètres de Freundlich pour les 3 types d'eaux testées. | 61 |
| Tableau A-1: différents scénarios afin de déterminer les paramètres du modèle HSDM pour l'eau de service de Montréal | 78 |
| Tableau A-2: différents scénarios afin de déterminer les paramètres du modèle HSDM pour l'eau brute de l'usine Sainte-Rose..... | 79 |
| Tableau A-3: différents scénarios afin de déterminer les paramètres du modèle HSDM pour l'eau de filtrée de l'usine Sainte-Rose..... | 80 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 2-1: Densité de charge en fonction de différents pH pour des caractéristiques de MON différentes (Boyer et al., 2008)..... | 8 |
| Figure 2-2: Illustration du transfert de masse lors d'une adsorption (Chowdhury et al., 2013) | 14 |
| Figure 2-3: Représentation de nombres adimensionnels selon le type de réacteur (I.N. Najm, 1996). PFR : Plug flow reactor. CSTR : continuously stirred tank reactor..... | 24 |
| Figure 2-4: Schéma d'un PMH avec submersion des membranes dans le réacteur de charbon actif (Stoquart et al., 2012)..... | 25 |
| Figure 2-5: Schéma d'un PMH avec charbon actif en prétraitement. Option A : le CAP est séparé par les membranes. Option B : le CAP est séparé par une étape supplémentaire (Stoquart et al., 2012)..... | 26 |
| Figure 2-6: Schéma d'un PMH avec charbon actif en post-traitement (Stoquart et al., 2012)..... | 26 |
| Figure 2-7: Schéma du procédé Actiflo [®] Carb (Véolia Water Technologies)..... | 28 |
| Figure 4-1: Montage expérimental. Pour mieux visualiser la cellule Amicon, sa photo a été agrandie. | 34 |
| Figure 4-2: Diagramme logique de l'outil de calcul..... | 41 |
| Figure 5-1: Exemple de CAP décanté sur le filtre après un essai | 46 |
| Figure 5-2: Pourcentage de CAP accumulé sur le filtre du réacteur après 5 heures d'agitation en fonction de la concentration de CAP dans le réacteur. | 47 |
| Figure 5-3: Courbes de percées avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal pour 500 et 1000 mg/L de CAP et un temps de rétention hydraulique de 15 minutes. (COD à l'effluent en fonction du temps)..... | 48 |
| Figure 5-4: Courbes de percées avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal pour des doses de 500 et 1000 mg/L de CAP et un temps de rétention hydraulique de 15 minutes. | 49 |

| | |
|---|----|
| Figure 5-5: Courbes de percées avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal pour des doses de 500 et 1000 mg/L de CAP et un temps de rétention hydraulique de 15 minutes. | 50 |
| Figure 5-6 : Courbes de percées pour 500 mg/L de CAP avec 3 différents types d'eau pour un temps de rétention de 15 minutes. ($q(t)$ en fonction du L eau/g CAP) | 51 |
| Figure 5-7: Courbes de percées avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal (1,7 mg C/L) en fonction de la taille du CAP pour une dose de 500 mg/L de CAP et 15 minutes de temps de rétention hydraulique. | 52 |
| Figure 5-8: Courbes de percées avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal en utilisant des temps de rétention hydraulique différents (15 et 30 minutes) pour une dose de 500 mg/L et le même type de charbon. | 53 |
| Figure 5-9: Courbes de percées avec l'eau du réseau de la Ville de Montréal selon des volumes de réacteurs différents (50 et 400 mL), une dose de 500 mg/L et un temps de rétention hydraulique de 15 minutes. | 54 |
| Figure 5-10: Modèle pseudo-deuxième ordre avec les essais sur l'eau de du réseau distribution de la Ville de Montréal | 55 |
| Figure 5-11: Modèle pseudo-premier ordre avec les essais sur l'eau du réseau de distribution de Montréal | 56 |
| Figure 5-12: Modèle pseudo-deuxième ordre avec les essais sur l'eau brute et l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose, une dose de 500 mg/L de CAP-S et un TRH de 15 min. | 57 |
| Figure 5-13: Modèle pseudo-premier ordre avec les essais sur l'eau brute et l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose, une dose de 500 mg/L de CAP-S et un TRH de 15 min. | 57 |
| Figure 5-14: Courbe d'isotherme de Freundlich avec l'eau du réseau de distribution de la Ville Montréal | 59 |
| Figure 5-15: Courbe d'isotherme de Freundlich avec l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose | 60 |
| Figure 5-16: Courbe d'isotherme de Freundlich avec l'eau brute de l'usine Sainte-Rose | 60 |

| | |
|---|----|
| Figure 5-17: Abattement en COD en fonction de la dose de CAP pour un même temps de contact de 15 minutes. Ces résultats sont trouvés en imposant des concentrations différentes de COD à l'effluent. | 63 |
| Figure 5-18: Taux d'utilisation du CAP en fonction de la dose de CAP pour différents types d'eau selon l'outil de calcul. Le pas de temps utilisé correspond au temps de rétention hydraulique. | 63 |
| Figure 5-19 : Abattement de COD en fonction de la dose de CAP pour différents temps de résidence hydraulique avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal | 64 |
| Figure 5-20 : Abattement de COD en fonction de la dose de CAP pour différents temps de résidence hydraulique pour l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose | 65 |
| Figure 5-21: Abattement de COD en fonction de la dose de CAP pour différents temps de résidence hydraulique pour l'eau de brute de l'usine Sainte-Rose. | 65 |

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

$1/n$: Constante de Freundlich, décrit l'affinité entre l'adsorbant et le polluant

τ : Âge moyen

ρ : Masse volumique

γ : Pourcentage d'utilisation du CAP

AHA : Acides halo-acétique

C : Concentration de polluant dans le réacteur

C_{aff} : Concentration de polluant à l'affluent

$C_{\text{aff abs}}$: Concentration de polluant à l'affluent adsorbable

C_{CAP} : Concentration de CAP dans le réacteur

C_{eff} : Concentration de polluant à l'effluent

CAG : Charbon actif en grain

CAP : Charbon actif en poudre

CAP-F : Charbon actif en poudre de taille $d_{50}=8-15 \mu\text{m}$

CAP-S : Charbon actif en poudre de taille $d_{50}=15-35 \mu\text{m}$

COD : Carbone organique dissous

COP : Carbone organique particulaire

COT : Carbone organique total

CSTR : *Continuous stirred tank reactor*

D_s : Coefficient de diffusion de surface

E_t : Distribution d'âge normalisé

EBCT : *Empty bed contact time*

$F(i)$: fraction de CAP sortant du réacteur ayant eu un temps de résidence i et moins

HSDM : *Homogeneous surface diffusion model*

K : Constante de Freundlich, décrit la capacité d'adsorption

k_{p1} : Constante cinétique du modèle pseudo-premier ordre

k_{p2} : Constante cinétique du modèle pseudo-deuxième ordre

N : Nombre de particules total dans un litre de réacteur

M_{CAP} : Masse de CAP

M_t : Masse totale d'adsorbat par litre de réacteur

MIB : 2-méthylisobornéol

MON : Matière organique naturelle

OMS : Organisme mondial de la santé

PMH : Procédés membranaires hybrides

Q : Débit

q : Capacité d'adsorption

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre

r : Positionnement radial dans le charbon actif en poudre

R : Rayon d'une particule de CAP

R^2 : Coefficient de détermination

RQEP : Règlement sur la qualité de l'eau potable du Québec

RSSCT : *Rapid small-scale column test*

SEC : Chromatographie par exclusion de taille

SPD : Sous –produits de désinfection

SUVA : Absorbance UV spécifique

TRH : Temps de rétention hydraulique

THM : Trihalométhanes

V : Volume

LISTE DES ANNEXES

| | |
|------------------------------------|----|
| ANNEXE A- Modèle de diffusion..... | 77 |
|------------------------------------|----|

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'utilisation du chlore comme désinfectant secondaire est pratique courante en Amérique du Nord. Toutefois, l'oxydation de la matière organique naturelle (MON) par le chlore génère des sous-produits de désinfection (SPD), soit des composés indésirables et néfastes pour la santé humaine. La MON présente dans les eaux de surface provient de la décomposition de matière végétale (e.g. végétaux), de la production primaire (e.g. les cyanobactéries) ainsi que des rejets anthropiques situés en amont de la prise d'eau. Par conséquent, plusieurs usines de production d'eau potable ont adopté des stratégies de traitement qui favorisent l'abattement de MON pour l'objectif de réduire la formation de SPD. Dans le même ordre d'idée, les organismes réglementaires ont normé les concentrations maximales de SPD dans les eaux distribuées dans le but de réduire l'exposition de la population à ces composés.

De nos jours, les outils analytiques permettent de détecter de nouveaux types de contaminants organiques présents dans les eaux brutes, et ce, à l'état de traces. Or, le traitement conventionnel (coagulation-décantation-filtration) couramment utilisé afin de produire de l'eau potable depuis les années 1900 (Logsdon, Horsley, Freeman, Neemann, & Budd, 2006) ne permet pas une élimination efficace de plusieurs de ces contaminants. Pour pallier à ce problème, dès 1970, les exploitants d'usines de production d'eau potable ont proposé le recours à du charbon actif en grain (CAG) comme média filtrant afin d'adsorber ces contaminants dissous (Logsdon et al., 2006); par exemple pour les composés qui sont responsables de problèmes de goûts et odeurs (MIB et géosmine). Lorsque précédé d'une ozonation, le recours à des filtres de CAG opérés en mode biologique (sans remplacement lorsque le média est épuisé) s'est avéré moins coûteux qu'opérer ces filtres en adsorption. En effet, ces filtres biologiques réduisent la demande en chlore et par association la formation de SPD tout en nécessitant un remplacement de CAG beaucoup moins fréquemment (5-20 ans). Cependant, l'efficacité de ce procédé est fonction de la biodégradabilité des contaminants qui dépend, entre autres, de la température de l'eau. La combinaison O_3 +CAB permet également de minimiser les problèmes de recroissance bactérienne dans le réseau de distribution (Andersson, Laurent, Kihn, Prévost, & Servais, 2001).

De nos jours, la filtration membranaire peut être utilisée à titre de procédé alternatif à la filtration granulaire. L'avantage d'avoir recours à des membranes comme la nanofiltration est que celles-ci

permettent l'enlèvement de la matière organique dissoute dont certains pesticides et les précurseurs de SPD. Par contre, la microfiltration et l'ultrafiltration sont souvent privilégiées, car ce sont des membranes à basse pression dont les coûts opératoires sont plus faibles. Cependant, la matière dissoute n'est pas retenue dans les filtres à basse pression. Par conséquent, lorsque présente dans les eaux brutes, la MON dissoute et les contaminants traces sont toujours présent dans les eaux traitées. Des procédés hybrides membranaires (PMH) ont d'ailleurs été conçus pour pallier à ce problème. Ces procédés ont recours à des membranes basse pression précédées d'un réacteur de charbon actif en poudre (CAP) pour adsorber la matière organique dissoute. Deux configurations de PMH ont été élaborées à cette fin par la compagnie VEOLIA, soit l'OpalineTM B où les membranes sont submergées dans un réacteur de CAP et l'OpalineTM S ou un réacteur de CAP précède la filtration de membranaire. L'OpalineTM S a comme avantage de séparer l'étape d'adsorption sur CAP pour réduire l'abrasion des membranes ce qui permet d'augmenter le débit de production. Considérant que les coûts opératoires des PMH sont élevés, il est d'intérêt d'élaborer des outils qui permettent d'optimiser la performance de ce procédé. L'objectif général de ce projet visait à développer un outil simple et rapide permettant de prédire la performance d'un contacteur de CAP à haute concentration, telle que ceux utilisés au sein des procédés OpalineTM.

Le mémoire présente d'abord une revue de littérature sur les modèles d'adsorption. Par la suite, les objectifs spécifiques et les hypothèses de recherche sont présentés. Une méthodologie décrit le déroulement des expériences de laboratoire ainsi que le fichier de calcul utilisé. Les résultats des expériences effectuées au laboratoire et de la simulation sont élaborés et discutés. Finalement, un retour sur chaque objectif spécifique est fait dans la conclusion.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

La revue de littérature débute par une présentation des caractéristiques de la matière organique, puis les différents mécanismes impliqués dans l'adsorption sur charbon actif et les modèles utilisés pour décrire ses réactions sont présentés. Enfin, une présentation des procédés utilisant de fortes concentrations de charbon actif pour le traitement des eaux potables est présentée.

2.1 Matière organique dissoute

La matière organique qui se retrouve dans l'eau est un mélange de plusieurs composés ayant des compositions chimiques et des tailles moléculaires très variées (S. W. Krasner, 2001; Swietlik, Dabrowska, Raczyk-Stanislawiak, & Nawrocki, 2004; Thurman, 1985a). Pour permettre une meilleure description de la matière organique, celle-ci peut être fractionnée en fonction de la taille des composés organiques. La matière organique dissoute est ainsi définie par des composés dont la taille est inférieure à 0,45 μm tandis que la fraction de la matière organique dont la taille excède 0.45 μm est définie comme particulaire (American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), & Water Environment Federation (WEF), 2012). Dans le même ordre d'idée, il est possible de décrire la matière organique en fonction de l'origine. Plus précisément, la matière organique peut être naturellement présente dans l'eau (e.g. en raison de la décomposition de végétaux) tandis que la matière organique synthétique provient de sources anthropiques (S. W. Krasner, 2001), par exemple les pesticides (Halling-Sorensen et al., 1998). Ceci étant dit, l'abondance et la diversité de matière organique que l'on retrouve dans les eaux de surface et par association à l'eau brute d'usine de production d'eau potable sont principalement fonction de l'occupation du territoire au sein du bassin versant (Barnes et al., 2004; Kolpin et al., 2002).

2.1.1 Nature de la matière organique dissoute

2.1.1.1 Matière organique naturelle

La matière organique naturelle (MON) est un mélange complexe de plusieurs composés organiques provenant de la décomposition des plantes, des bactéries et des algues (S. W. Krasner, 2001). Ce mélange de composés contient une grande variété de charges, tailles, poids ainsi de structure moléculaire (Swietlik et al., 2004; Thurman, 1985a). La quantité ainsi que les propriétés

de la matière organique varient considérablement d'une source d'eau à une autre. En effet, la composition de la MON dépend du sol, de la température, du pH, de l'activité biologique ainsi que de la chimie de l'eau (Leenheer & Croué, 2003). Alors, pour une même source d'eau, les caractéristiques et concentrations de la MON varient selon la saison (Fabris, Chow, Drikas, & Eikebrokk, 2008; Wei et al., 2008). La variabilité de la MON affecte le procédé du traitement de l'eau au niveau de l'efficacité et du contrôle (Sillanpää, 2014).

Une fraction importante de la MON dissoute (40 à 60%), est composée de substances humiques qui provient de la décomposition de la matière organique (Thurman, 1985b). Celles-ci se caractérisent par des structures aromatiques liées par des chaînes aliphatiques (Sillanpää, 2014). Il existe trois types de substances humiques soit les acides humiques, les acides fulviques et les humines qui se différencient par leur acidité et leur composition chimique (Zularisam, Ismail, & Salim, 2006). Les acides fulviques sont solubles et les humines insolubles, indépendamment du pH. Toutefois, les acides humiques sont insolubles dans des conditions acides (pH inférieur à 2) et solubles pour des conditions moins acides (American Public Health Association (APHA) et al., 2012; Zularisam et al., 2006). Les substances humiques ne sont pas nocives, mais à des concentrations élevées, elles confèrent une couleur jaunâtre ainsi qu'un goût désagréable à une eau (Santé Canada, 1979). La couleur de l'eau est un problème esthétique et la limite maximale à l'eau traitée est de 15 UCV (Ministère du Développement Durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC), 2012). Une grande partie du problème causé par la MON résulte en fait de la formation indésirable de sous-produits lorsqu'elle est soumise à l'oxydation (e.g. chloration ou ozonation). La réduction de la MON est donc un enjeu important du traitement des eaux potables.

2.1.1.2 Matière organique anthropique

Les matières organiques anthropiques sont des contaminants qui se trouvent dans les cours d'eau en raison d'activités humaines. L'occurrence et les concentrations de ces contaminants sont fonction de l'occupation du territoire au sein du bassin versant (Kolpin et al., 2002). De façon générale, ces micropolluants se trouvent à de faibles concentrations ($\mu\text{g/L}$ ou ng/L) et sont absents dans les sources d'eaux protégées et à l'entrée du bassin versant (Novotny, 2003). Par exemple, le ruissellement agricole est source de pollution diffuse puisqu'il permet le transport de contaminants (herbicides et pesticides) vers les cours d'eau (Halling-Sorensen et al., 1998). Dans

le même ordre d'idée, les effluents d'eaux usées sont des sources de pollution ponctuelles de perturbateurs endocriniens, qui proviennent d'hormones et de produits pharmaceutiques, puisque peu de stations de traitement sont dotées de procédés qui permettent le traitement de micropolluants (Luo et al., 2014). Ceci étant dit, un recensement des composés organiques anthropiques dans 139 rivières en milieu urbain et agricole (élevage d'animaux) a démontré que les principaux contaminants retrouvés dans les eaux de surfaces aux États-Unis sont les stéroïdes (e.g. coprostanol et cholestérol), les insectifuges (e.g. N,N-diethyltoluamide), la caféine, un désinfectant (le triclosan), un composé ignifuge (le tri(2-chloroethyl)phosphate) et un détergent (le 4-nonylphenol) et que l'ensemble de ces contaminants sont présents à faibles concentrations (Kolpin et al., 2002). Il a été démontré que plusieurs composés anthropiques qui se retrouvent dans les sources d'eau potable sont résistants au traitement conventionnel (e.g. tétrachloréthylène, tri(2-chloroethyl)) (Stackelberg et al., 2004). Les usines de traitement doivent donc ajouter des étapes de traitements avancés (dont l'adsorption sur charbon actif) afin d'éliminer ces composés et respecter les normes.

2.1.2 Caractérisation de la matière organique

Les réglementations sur la qualité de l'eau potable sont de plus en plus sévères en matière de concentrations contaminants organiques à l'eau traitée (e.g. sous-produits de désinfection, micropolluants, etc.) (Richardson, 2003) (J. C. Crittenden, H., & Montgomery, 2012). Par conséquent, l'optimisation des procédés et l'ajout de nouvelles barrières dans les usines de traitement d'eau potable sont souvent nécessaires. Pour optimiser la performance d'une chaîne de procédés en matière d'enlèvement de la MON, une meilleure compréhension de la composition de la matière organique présente dans l'eau brute est requise (Matilainen et al., 2011; Sillanpää, 2014). Ainsi, il est possible d'identifier le procédé le mieux adapté pour éliminer la fraction la plus abondante de la MON présente à l'eau brute. Toutefois, tel que mentionné précédemment, la matière organique est un mélange complexe de molécules, ce qui rend leur caractérisation difficile puisque ces composés ont des caractéristiques et des propriétés différentes. En effet, il n'y a pas de méthode permettant de caractériser chacun des composés de la MON, mais les principales méthodes pouvant identifier des groupes de composés ayant des propriétés similaires sont présentées ci-dessous (Croué, Korshin, & Benjamin, 2000).

2.1.2.1 Carbone organique dissous (COD)

La concentration de MON d'une eau est communément quantifiée par la concentration de carbone organique total (COT) (Danielsson, 1982). Le COT est la somme du carbone organique particulaire (COP), retenu sur un filtre de 0,45 μm , et du carbone organique dissous (COD). Le COT est le plus souvent quantifié par une oxydation au persulfate (American Public Health Association (APHA) et al., 2012). Plus précisément, le carbone organique est oxydé en CO_2 à l'aide de persulfate chauffé en présence de rayons ultraviolets. Le CO_2 produit est ensuite dirigé dans un analyseur par spectroscopie infrarouge qui permet la quantification des concentrations de carbone (American Public Health Association (APHA) et al., 2012). Cependant, puisque la fraction de COP est généralement inférieure à 10% du COT, la mesure de COD pour caractériser la MON est considéré représentative (Thurman, 1985b).

Pour mesurer la quantité de COD présente dans un échantillon, la méthode de COT s'applique lorsqu'une filtration sur membrane de 0,45 μm est faite préalablement (American Public Health Association (APHA) et al., 2012). Les analyses de COD permettent de quantifier les concentrations de MON, mais ne donne pas d'informations sur ses caractéristiques (Haarhoff et al., 2010).

2.1.2.2 Aromaticité

L'absorbance UV permet d'estimer les concentrations de substances humiques dans un échantillon d'eau. Une longueur d'onde allant de 220 à 280 nm est adéquate afin d'estimer la quantité de MON dans l'eau (Sillanpää, 2014). Chaque longueur d'onde dans cette plage correspond à un groupe de chromophore, alors à une séquence de liaisons doubles et simples dans la structure moléculaire (Sillanpää, 2014). Typiquement, une longueur d'onde 254 nm est utilisé, mais il est possible d'avoir recours à une autre longueur d'onde afin de minimiser l'interférence et maximiser l'absorption des molécules d'intérêts (American Public Health Association (APHA) et al., 2012).

Une corrélation linéaire existe entre l'absorbance UV et la valeur de COD selon chaque type d'eau (American Public Health Association (APHA) et al., 2012). Puisque la mesure d'absorbance est simple, peu coûteuse et peut se faire en continu, cette méthode est souvent utilisée dans l'industrie (J. K. Edzwald & Kaminski, 2009).

Il est également possible de quantifier la MON en faisant un ratio des résultats d'absorbance de deux longueurs d'onde différentes (Hur, Williams, & Schlautman, 2006). Cependant, les longueurs d'onde entre 200 et 230 nm sont à éviter, car certains ions inorganiques, dont les sulfates, et les nitrates créent de l'interférence (N. Her, Amy, Chung, Yoon, & Yoon, 2008; N. Her, Amy, Foss, & Cho, 2002).

2.1.2.3 Hydrophobicité

L'absorbance UV spécifique (SUVA) est un paramètre utilisé pour décrire l'hydrophobicité de la MON. Ce ratio correspond à l'absorbance d'un échantillon à 254 nm divisé par la concentration de COD (J.K. Edzwald & Tobiasson, 1999). Le tableau suivant présente les caractéristiques de la matière organique naturelle selon les valeurs de SUVA.

Tableau 2-1: Caractéristiques de la MON selon les valeurs de SUVA (James K. Edzwald & Association, 2011)

| SUVA | Caractéristiques |
|------|---|
| >4 | Fraction élevée de matière humique Molécules hydrophobes ayant des cycles aromatiques Molécules ayant des masses molaires élevées |
| 2-4 | Mélange de matière humique et non humique Mélange de molécules ayant des cycles aromatiques et aliphatiques Mélange de molécules ayant des masses molaires élevées et faibles |
| < 2 | Fraction élevée de matière non humique Molécules peu hydrophobes ayant des liens aliphatiques Molécules ayant de faibles masses molaires. |

Plus le SUVA est élevé, plus la performance de la coagulation pour l'enlèvement de la matière organique est accrue (Archer & Singer, 2006; Bose & Reckhow, 2007). Par ailleurs, une corrélation a été trouvée concernant les valeurs de SUVA élevé et la formation de Trihalométhanes (THM) à l'eau brute (Jung & Son, 2008). Une valeur de SUVA élevée produit plus de THM.

2.1.2.4 Charge

La densité de charge de la MON se trouve par titrage potentiométrique (Boyer, Singer, & Aiken, 2008). Cette méthode consiste à concentrer la matière organique dans l'eau, puis de mesurer sa force électromotrice à chaque ajout de titrant (Crompton, 2003). La densité de charge est fonction du pH. Cette méthode de titrage potentiométrique permet d'illustrer la densité de charge en fonction du pH tel qu'illustré à la Figure 2-1 ci-dessous.

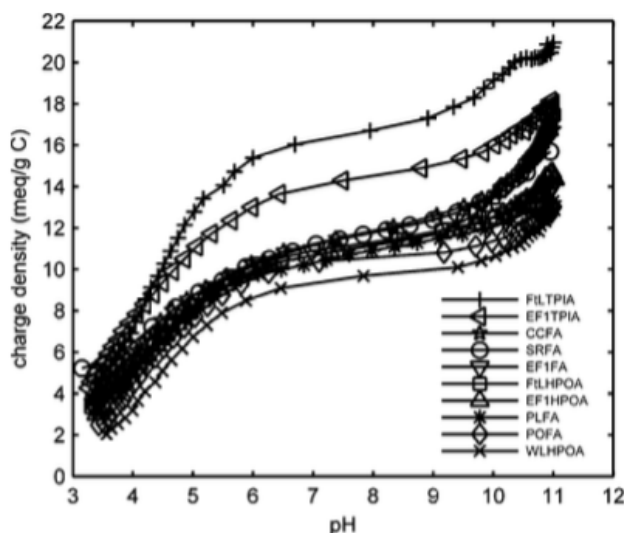


Figure 2-1: Densité de charge en fonction de différents pH pour des caractéristiques de MON différentes (Boyer et al., 2008)

La charge de la MON influence son enlèvement. En effet, lors d'une adsorption la charge surfacique de l'adsorbant, décrit dans la section des facteurs influençant l'adsorption, et la charge de la MON doivent idéalement être opposées afin d'assurer une adsorption optimale (Çeçen & Aktas, 2012).

2.1.2.5 Taille de la MON

Le fractionnement par taille de la MON peut être fait soit par une série de membranes d'ultrafiltration ou, pour obtenir un fractionnement plus détaillé, par chromatographie par exclusion de taille (SEC) (Leenheer & Croué, 2003). Ces méthodes sont fonction de l'interaction des particules avec le média de séparation ainsi que de l'agrégation des particules entrent elles. (Lankes, Müller, Weber, & Frimmel, 2009; Matilainen et al., 2011; Sillanpää, 2014). À la suite du fractionnement des molécules de la MON, il est possible d'utiliser d'autres méthodes de

caractérisation. De cette façon, les molécules ayant des propriétés physiques semblables sont regroupées, puis analysées (Jung & Son, 2008; Sillanpää, 2014). La taille des particules a une influence sur l'enlèvement de la MON par adsorption, tel que décrit dans la section à cet effet plus loin dans ce chapitre. Cette information sur la taille de la MON peut donc s'avérer pertinente dans certaines études.

2.1.2.6 Fluorescence

La méthode de détection de MON par fluorescence consiste à exciter les molécules organiques à une certaine longueur d'onde, puis de mesurer l'intensité de la lumière émise par ceux-ci. Les composés chromophoriques des molécules organiques absorbent la lumière et les composés fluorophoriques émettent la lumière (Bernier, 2015). Ces fluorophores permettent de caractériser les substances humiques puisqu'ils décrivent leurs structures. (Bieroza, Baker, & John, 2009; Matilainen et al., 2011)

La mesure des émissions des fluorophores se traduit par une matrice 3D émission-excitation-intensité. Cette méthode rapide et simple illustre des pics d'intensités à différentes longueurs d'onde qui sont ensuite traduites par le type de fluorophore et sa concentration (Matilainen et al., 2011). De plus, en étudiant la fluorescence à l'eau brute et à l'eau traitée, cette méthode permet de prédire l'enlèvement de la matière organique. Alors, suite à des changements liés à la caractérisation et à la quantification de la MON à l'eau brute détectée par fluorescence, il est possible de prédire l'enlèvement par le procédé pour finalement prédire la formation de SPD (Bieroza et al., 2009). Cette méthode est intéressante pour son potentiel de technique de surveillance en continu et pour sa précision (Matilainen et al., 2011).

2.1.3 Enjeux pour le traitement de l'eau potable

Dans un contexte de traitement des eaux potables, la matière organique dissoute est responsable de problèmes de couleur, de goûts et odeurs ainsi que de formation de sous-produits de désinfection (SPD) (e.g. trihalométhanes (THM)). Le traitement conventionnel permet d'éliminer une fraction considérable de la MON, mais il ne s'avère pas toujours suffisamment efficace pour une réduction adéquate des matières organiques naturelles dissoutes (I. N. Najm, Snoeyink, Lykins Jr., & Adams, 1991). Les usines de production d'eau potable doivent donc avoir recours à des procédés de traitement avancés pour atteindre les objectifs de traitement fixés, ce qui

occasionne des investissements importants.

Les oxydants communément utilisés pour des fins de désinfection réagissent avec la MON et génèrent des SPD (Grünwald, Stastny, Slavickova, & Slavicek, 2002; Rook, 1974). De ce fait, la MON agit à titre de précurseur de SPD. Le type et la quantité de SPD générés est fonction du type d'oxydant utilisé, de la concentration et des caractéristiques et de la MON, mais aussi des conditions physico-chimiques dans lequel celui-ci est utilisé (e.g. pH) (Santé Canada, 2006). Lorsque le chlore, l'oxydant le plus communément utilisé en désinfection primaire et secondaire au Québec, réagit avec la MON, celui-ci est responsable de la formation de composés organochlorés dont les THM et les acides halo-acétiques (AHA) (Gouvernement du Canada, 2016; Ministère du Développement Durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC), 2012). Les THM et AHA sont les deux familles les plus abondantes de sous-produits organochlorés, qui à elles seules, représentent de l'ordre de 30% de l'ensemble des SPD (Water Research Foundation, 2004). Les principaux THM sont le chloroforme, le bromodichlorométhane, le dibromochlorométhane, et le bromoforme (Santé Canada, 2006). Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), les THM sont toxiques et potentiellement cancérigènes (World Health Organization (WHO), 2000). Pour ces raisons, le règlement sur la qualité de l'eau potable du Québec (RQEP) a normé la concentration moyenne maximale de THM à l'eau distribuée sur quatre trimestres consécutifs à 80 µg/L (Ministère du Développement durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP), 2014). Pour ce qui est des AHA, ceux-ci regroupent un total de neuf composés très solubles dont les cinq plus communs sont l'acide monochloroacétique et l'acide dichloroacétique, l'acide trichloroacétique, l'acide bromoacétique et l'acide dibromoacétique (Santé Canada, 2008). Selon l'OMS, certains AHA ont des effets cancérigènes, et ce, principalement sur le foie (Québec, 2001; Santé Canada, 2008). Comme les THM, les concentrations de AHA à l'eau distribuée sont normées par le RQEP. Plus précisément, la concentration moyenne maximale de AHA répertoriée quatre trimestres consécutifs est de 60 µg/L (Ministère du Développement durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP), 2014). Ceci étant dit, il est donc d'intérêt d'avoir recours à des procédés de traitement qui permettent l'enlèvement de MON, en amont de l'étape de désinfection pour réduire le potentiel de formation de SPD. Pour terminer, dans l'objectif de répondre à la norme sur les THM, il est particulièrement d'intérêt d'avoir recours à une stratégie de traitement

qui cible l'enlèvement d'acides humiques puisque ceux-ci possèdent le plus grand potentiel de formation de THM (S.W. Krasner, Croué, Buffle, & Perdue, 1996).

La MON est non seulement responsable de la formation de SPD, mais pose aussi problème en matière de la qualité esthétique des eaux traitées (e.g. couleur, goûts et odeurs). Les problèmes de goûts et odeurs proviennent de plusieurs sources, mais principalement de métabolites bactériens et algaux (Proulx, Rodriguez, & Sérodes, 2010). Le 2-méthylisobornéol (MIB) et la géosmine sont responsables de la plupart des épisodes de goûts et odeurs dans l'eau potable (Pirbazari, Badriyha, & Miltner, 1991) puisqu'ils possèdent un faible seuil olfactif (Bruce, Westerhoff, & Brawley-Chesworth, 2002). Ces deux composés sont des produits du métabolisme et de la biodégradation de certains types de cyanobactéries (Watson, Ridal, & Boyer, 2008), mais peuvent aussi être attribués à la présence de certaines bactéries filamenteuses ou d'actinomycètes présents dans les eaux de surface (Zaitlin & Watson, 2006). Ceci étant dit, les problèmes de goût et odeurs associés à la présence de ces métabolites à l'eau brute ont surtout lieu au Québec à la fin de l'été, en raison d'une température de l'eau plus élevée et d'une abondance de nutriments. Ces deux conditions sont propices à l'eutrophisation des cours d'eau et par association à la prolifération des cyanobactéries (Srinivasan & Sorial, 2011). Somme toute, ces métabolites responsables des goûts et odeurs ne sont pas néfastes pour la santé, mais sont responsables de plaintes des citoyens.

Les matières organiques anthropiques posent un défi additionnel pour le traitement de l'eau. Parmi ces micropolluants émergents quantifiés dans les eaux brutes, des produits pharmaceutiques, des stéroïdes, des hormones, des pesticides, etc., s'y trouvent (Luo et al., 2014). Les normes à l'égard des concentrations de certains de ces micropolluants sont d'ailleurs de plus en plus sévères afin de contrôler les concentrations résiduelles présentes dans l'eau potable (Ministère du Développement durable & Direction des eaux municipales, 2015). À titre d'exemple la concentration d'atrazine, un herbicide fréquemment au Canada, est normée à 3,5 µg/L ((INSPQ), 2013; Ministère du Développement durable & Direction des eaux municipales, 2015). Ce resserrement des normes pose ainsi un défi pour les usines de production d'eau potable, et ce, particulièrement puisque le traitement conventionnel ne permet pas de cibler l'enlèvement de ces contaminants. Il est donc souvent nécessaire d'avoir recours à un procédé de traitement avancé lorsque les concentrations de micropolluants à l'eau brute sont élevées (Snyder et al., 2007).

Plusieurs méthodes permettent de contrôler la concentration de SPD. La première approche permet d'éliminer les précurseurs de SPD, la matière organique, la deuxième a pour but de modifier la désinfection, donc l'oxydant et la troisième méthode permet l'enlèvement des SPD après leur formation (Karanfil, Krasner, Westerhoff, & Xie, 2008; Singer, 1994). Puisque le changement d'oxydants n'est pas toujours une solution en raison de la désinfection secondaire, l'enlèvement des précurseurs de SPD est souvent une approche employée (Singer, 1994). De plus, l'enlèvement de la MON en amont de la désinfection est la méthode la plus efficace pour minimiser la production de SPD (Kristiana, Joll, & Heitz, 2011). Les résines échangeuses d'ions, l'adsorption par charbon actif, la filtration biologique et la filtration membranaires haute pression sont des étapes de traitement qui réduisent la MON (Kristiana et al., 2011). L'avantage d'utiliser l'adsorption comme traitement pour enlever la MON, est que les adsorbants peuvent également adsorber des molécules qui causent des problèmes de goûts et odeurs (Kristiana et al., 2011). Aussi, le CAP a comme avantage de diminuer la dose de coagulant nécessaire (I. Najm, Tate, & Selby, 1998). Des études ont démontré que l'utilisation du CAP pour l'adsorption suivie de filtration membranaire permet de réduire les coûts et la production de boues en comparaison avec l'utilisation d'un filtre de CAG (I. Najm et al., 1998). Alors, l'utilisation du CAP comme procédé supplémentaire au traitement conventionnel permet de minimiser la concentration de matière organique dissoute, donc d'abaisser la formation de SPD, ainsi qu'adsorber les micropolluants et les molécules responsables aux problèmes de goûts et odeurs. Ceci explique l'intérêt apporté aux réacteurs à CAP qui seront étudiés dans le cadre de ce projet.

2.2 Adsorption de la matière organique sur du CAP

2.2.1 Charbon actif en poudre

Le charbon actif est utilisé comme média afin d'adsorber des composés organiques à leur surface. Le charbon actif est efficace en raison de sa porosité, donc de sa grande surface de contact avec le milieu liquide (Pelekani & Snoeyink, 1999; Tancredi et al., 2004). Ce matériau est utilisé sous deux formes différentes soit le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grain (CAG). À titre de référence, le diamètre du CAP est inférieur à 0,1 mm et sa masse volumique sèche est de l'ordre de 400 à 700 kg/m³, en fonction de la source du matériel de base (USEPA, 2016b). Le

CAG a un diamètre typique de 1,2 à 1,6 mm et une masse volumique d'environ 400 à 500 kg/m³ (USEPA, 2016a).

Le charbon actif est fait à partir de matériaux composés de carbone. Sur le marché, on y retrouve principalement du CAP fait à partir de source minérale dont le bitume ou le lignite ainsi que de sources végétales comme le bois et la noix de coco (Dabrowski, Podkoscielny, Hubicki, & Barczak, 2005).

Les pores du CAP sont classés en 3 catégories; les micropores dont la taille est inférieure à 2 nm, les mésopores dont la taille est inférieure à 50 nm et les macropores dont la taille est supérieure à 50 nm (Latoskie, Gubbins, & Quirke, 1993). L'adsorption se produit dans des pores de taille similaire à la taille du composé à adsorber. Une distribution de pores très large permet donc de ratisser plus large en termes de types de composés adsorbables. De plus, cette option permet de réduire les phénomènes de blocage des sites microporeux par des composés de plus grande taille qui en bloquent l'accès.

2.2.1.1 Mécanismes d'adsorption

L'adsorption de composés organiques par le charbon actif se fait en 4 étapes (Worch, 2012). La Figure 2-2 présente les différents éléments impliqués dans le procédé d'adsorption sur charbon actif soit (i) l'écoulement (ii) la couche mince et (iii) les pores du charbon actif. L'écoulement représente l'eau qui circule autour des particules de charbon actif. Toutefois, une couche mince stagnante se forme autour de la particule et forme une limite hydrodynamique (Chowdhury et al., 2013; Worch, 2012). L'énergie de mélange du réacteur de CAP a une influence sur l'épaisseur de cette couche mince (Chowdhury et al., 2013). Le contaminant qui doit être adsorbé, l'adsorbat, doit traverser cette couche mince afin d'atteindre les pores du charbon, l'adsorbant.

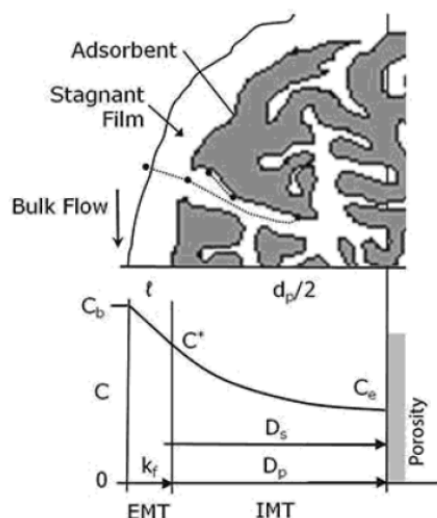


Figure 2-2: Illustration du transfert de masse lors d'une adsorption (Chowdhury et al., 2013)

La première étape consiste à la trajectoire des composés organiques en solution vers la couche limite du CAP. Cette couche limite est une mince couche d'eau autour du charbon ayant un gradient de concentration de l'adsorbat. Ce mouvement des composés organiques vers la couche limite du CAP se fait par diffusion ou par énergie de mélange (Çeçen & Aktas, 2012). La deuxième étape consiste à la diffusion de composés à travers la couche limite hydrodynamique (Chowdhury et al., 2013; Worch, 2012). Ce transport se fait en raison du gradient de concentration à l'intérieur de la couche limite et son épaisseur à traverser en fonction du débit d'eau autour du charbon actif (Çeçen & Aktas, 2012). La troisième étape est la diffusion interne de l'adsorbat dans les pores du charbon actif jusqu'aux sites d'adsorption (James K. Edzwald & Association, 2011). Le gradient de concentration de l'adsorbat à la couche limite et à l'intérieur du charbon est illustré à la Figure 2-2. Finalement, la dernière étape est celle de l'adsorption de la particule où un lien chimique se forme entre l'adsorbat et l'adsorbant (Çeçen & Aktas, 2012; Worch, 2012). D'ordre général, la diffusion de particule à l'intérieur du CAP est l'étape limitante de la cinétique d'adsorption d'un composé. Ainsi elle dicte la vitesse d'adsorption globale de la réaction (I. N. Najm, 1996). Ceci étant dit, plusieurs autres facteurs physico-chimiques influencent la cinétique d'adsorption. Ceux-ci sont présentés dans la section ci-dessous.

2.2.1.2 Facteurs influençant l'adsorption

pH

Le pH d'une solution influence grandement l'adsorption d'un polluant (Karanfil & Kilduff, 1999). En effet, le pH optimal pour l'adsorption est celui qui neutralise les molécules organiques, c'est-à-dire le point isoélectrique d'un contaminant (Ahnert, Arafat, & Pinto, 2003). Une autre valeur de pH va modifier la charge des molécules, donc augmenter l'affinité avec l'eau. De façon générale, l'adsorptivité de polluants organiques augmente lorsque le pH diminue (Hyung & Kim, 2008). Dans ce cas, les charges négatives à la surface du charbon sont neutralisées, ce qui augmente la capacité de diffusion d'un polluant et par conséquent le nombre de sites d'adsorption disponibles.

Température

La température affecte l'affinité entre le charbon et le polluant. Lorsque la température du liquide diminue, l'adsorption augmente en raison de sa réaction exothermique (Mohan, Gupta, Srivastava, & Chander, 2001). Toutefois, la vitesse de diffusion augmente lorsque la température augmente, ce qui améliore l'adsorptivité (Çeçen & Aktas, 2012). Alors, l'effet cinétique de la température dépend du type de charbon et des polluants étudiés (Çeçen & Aktas, 2012). Pour la MON, on accepte généralement que l'adsorption soit légèrement plus efficace à basse température.

Porosité du CAP

Le nombre de pores et leurs structures déterminent la capacité et la vitesse d'adsorption (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). La taille des pores limite l'adsorption des grosses molécules comme celles de la MON. De plus, l'énergie d'adsorption augmente lorsque la taille des pores est réduite (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). Plus précisément, lorsque la taille du pore et celle de la molécule sont identiques, l'énergie est maximale et l'adsorption est favorisée. Voilà pourquoi, l'adsorption se fait principalement aux sites ayant des dimensions semblables à la molécule (Pelekani & Snoeyink, 1999). Puisque la majorité des molécules de MON sont supérieures à 1 nm, les micropores et les mésopores sont de dimensions optimales pour l'adsorption de celles-ci (Pelekani & Snoeyink, 1999).

Caractéristiques surfaciques du CAP

La présence de groupements fonctionnels oxygénés en surface du charbon actif modifie sa capacité d'adsorption puisque ceux-ci augmentent l'acidité, la polarité (hydrophobicité) et la charge surfacique du charbon actif (Ahnert et al., 2003). Par conséquent, la présence de groupements oxygénés diminue la capacité d'adsorption de polluants puisque ces groupements adsorbent notamment les molécules d'eau ce qui obstrue les pores du charbon (Karanfil & Kilduff, 1999).

Taille des particules de CAP

Le diamètre moyen du CAP a un impact sur la cinétique d'adsorption. L'équilibre est atteint plus rapidement sur un charbon plus fin. En effet, une taille plus faible de particule réduit la distance entre la surface du charbon et les micropores, ce qui a pour effet de réduire le temps de diffusion interne (I. N. Najm, Snoeyink, Suidan, Lee, & Richard, 1990).

Dose de CAP

La dose du CAP a un effet sur la concentration à l'équilibre et la cinétique d'adsorption (Chowdhury et al., 2013). La dose de CAP est une forme de temps de contact du CAP puisque ce terme correspond à la masse de CAP par volume d'eau traité. Le volume d'eau traité est influencé par le temps de contact. Le temps de contact entre l'eau à traiter et l'adsorbant a un effet sur la cinétique d'adsorption (J. C. Crittenden et al., 2012). En effet, il a été démontré pour un même enlèvement d'atrazine, la dose de CAP doit être 1,4 fois plus grande pour diminuer le temps de contact de 4 heures à 0,5 heure (Gilligly, Snoeyink, Elarde, Wilson, & Royal, 1998).

2.2.1.3 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption décrit la relation entre la rétention ou le mouvement d'un composé dissous (adsorbat) à un média d'une phase solide (adsorbant) à pH et température constante (Allen, McKay, & Porter, 2004; Limousin et al., 2007). Cette relation est propre et unique à une température, un type de charbon, un type de polluant à adsorber, une quantité d'adsorbat ainsi qu'une matrice donnée (James K. Edzwald & Association, 2011). L'équilibre dynamique d'adsorption est atteint lorsque la concentration d'adsorbat sur le charbon est constante dans le temps. C'est-à-dire, lors d'une adsorption réversible, la vitesse d'adsorption est équivalente à la réaction de désorption (Ghiaci, Abbaspur, Kia, & Seyedeyn-Azad, 2004).

Les paramètres obtenus à l'aide des isothermes d'adsorption donnent de l'information sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface ainsi que l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant (Bulut, Ozacar, & Sengil, 2008; Foo & Hameed, 2010). La courbe d'isotherme illustre des informations importantes sur le processus d'adsorption. Elle peut être utilisée afin de sélectionner le type de charbon optimal et pour estimer la capacité du charbon pour un procédé en continu. Plusieurs équations et modèles sont utilisés afin de produire une courbe isotherme (Foo & Hameed, 2010).

Le modèle empirique de Freundlich, énoncé à l'Équation 2-1, décrit l'adsorption non idéale et multicouche de plusieurs contaminants organiques (Foo & Hameed, 2010).

$$q = KC^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation 2-1}$$

Cette équation peut être linéarisée et se transforme comme présenté à l'Équation 2-2.

$$\log q = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad \text{Équation 2-2}$$

Où q , représente la capacité d'adsorption (mg adsorbat/g adsorbant), C la concentration du polluant dans la solution (mg/L), K la constante qui décrit la capacité d'adsorption et $1/n$ la constante qui décrit l'affinité entre l'adsorbant et le polluant.

Malgré que l'isotherme de Freundlich soit couramment utilisée par l'industrie du traitement des eaux, cette approche est critiquée puisqu'elle ne respecte pas la loi de Henry en tout temps et omet la thermodynamique de la réaction (Ho, Porter, & McKay, 2002).

2.2.1.4 Courbes de percées des filtres CAG

Dans les filtres de charbon actif en grain, la zone d'adsorption se déplace. En effet, lorsque le charbon est frais, la zone d'adsorption est en surface du lit filtrant, puis lorsque cette première zone se sature, l'adsorption se fait dans la zone de plus en plus en profondeur jusqu'à ce que la saturation du filtre soit complète (Werber Jr., 1984). Cette zone d'adsorption qui se déplace dans le lit filtrant se nomme la zone de transfert de masse. La longueur de la zone de transfert de masse varie selon la capacité d'adsorption du CAG et les vitesses de diffusion des contaminants

(EPA, 1991). Les facteurs physico-chimiques qui influencent l'adsorption de composés (présentés précédemment) dictent la dimension de zone de transfert au sein du lit filtrant.

La relation entre la concentration d'un polluant à l'effluent d'un filtre à CAG en fonction du temps, du volume d'eau traité ou du *bed volume* (volume d'eau traité/volume du lit filtrant) permet de déterminer la courbe de percée. L'utilisation du *bed volume* permet de normaliser la courbe pour différentes grosseurs de charbon et différents débit d'eau traitée (Sontheimer, Crittenden, & Summers, 1988).

La courbe de percée permet de déterminer le moment où la concentration d'un polluant à l'effluent d'un filtre est supérieure au seuil voulu et que le charbon doit être remplacé afin de maintenir une performance désirée (Chern & Chien, 2002). L'allure de la courbe de percée est fonction des mêmes critères que la longueur de la zone de transfert de masse dans le filtre. En effet, lorsque la vitesse d'adsorption augmente, la pente de la courbe augmente (Ahmad & Hameed, 2010). Pour un mélange hétérogène de polluants, comme c'est le cas pour la matière organique naturelle, les composés non adsorbables et biodégradables affectent l'allure de la courbe de percée. En effet, en présence de matière non adsorbable, la concentration de polluant à la sortie du filtre ne sera jamais nulle. De plus, lorsqu'un biofilm de bactéries s'attache au CAG, une dégradation des composés biodégradables a lieu dans le filtre, ce qui induit un enlèvement continu de polluant, même après la saturation du charbon (Urfer, Huck, Booth, & Coffey, 1997). Ceci complique l'analyse des courbes de percée de MON car une fraction est non adsorbable et une fraction est biodégradable.

Essais en colonne

L'essai en colonne est une autre méthode permettant d'analyser l'utilisation du CAG à l'échelle pilote. Ces colonnes, de l'ordre de 1,5 m de hauteur et de 10 cm de diamètre intérieur, permettent de reproduire les filtres à plus petite échelle (USEPA, 1991). Comme pour les essais d'isothermes d'adsorption, ces essais menés à l'aide de colonnes de filtration permettent de déterminer le type de charbon idéal pour un contaminant choisi ainsi que d'évaluer les différents facteurs qui influencent la cinétique d'adsorption de celui-ci. Pour terminer, cette méthode permet également d'évaluer le *empty bed contact time* (EBCT) et la charge hydraulique (USEPA, 1991). Le EBCT est un paramètre important pour déterminer la taille et le coût d'un filtre CAG (Dvorak & Maher, 1999). Ce paramètre représente le temps requis pour que l'eau traverse la colonne lorsqu'il n'y a

pas de CAG (James K. Edzwald, 2011). De façon générale, la durée des essais en colonnes est de 6 à 10 mois (USEPA, 1991).

Essais RSSCT

Les *rapid small-scale column test* (RSSCT) permettent de reproduire les filtres CAG en laboratoire, tout comme les essais en colonnes (J.C. Crittenden et al., 1991). Toutefois, cette méthode est beaucoup plus rapide et moins coûteuse puisque la courbe de percée des RSSCT est obtenue en quelques heures/jours, tandis que la courbe de percée obtenue en essais de colonne peut prendre quelques mois (J.C. Crittenden et al., 1991). Les RSSCT utilisent des modèles simples qui se basent sur des équations de transfert de masse pour des lits fixes. Ces modèles utilisent la taille des particules de CAG, le chargement hydraulique, et le EBCT des mini-colonnes pour prédire la performance des colonnes à l'échelle réelle en faisant des courbes de percées. Cette méthode ne requiert pas une étude préalable d'isotherme d'adsorption (J.C. Crittenden et al., 1991). Toutefois, les essais RSSCT ne considèrent pas les effets longs termes d'un filtre CAG dont la variation des caractéristiques de l'affluent et les effets de la matière biodégradable (James K. Edzwald, 2011).

2.2.2 Modèles prédictifs

Deux catégories de modèles cinétiques d'adsorption sont présentées. La première catégorie contient les modèles empiriques. Ces modèles considèrent la cinétique des réactions chimiques sans étudier les différentes étapes du mécanisme d'adsorption. Toutefois, la deuxième catégorie, les modèles de diffusion, considèrent les 3 étapes suivantes : diffusion externe dans la couche limite autour du charbon, diffusion interne dans les pores du charbon et adsorption/ désorption (Qiu, Lv, et al., 2009).

2.2.2.1 Modèles empiriques

Pseudo-premier ordre

L'équation de premier ordre a tout d'abord été démontrée par Lagergren en 1898 comme modèle pour prédire la cinétique d'adsorption entre une phase liquide et solide (Équation 2-3).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_{p1}(q_e - q(t)) \quad \text{Équation 2-3}$$

où q_e représente la capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg}_{\text{COD}}/\text{g}_{\text{CAP}}$), $q(t)$ la capacité d'adsorption à l'équilibre à un certain temps (min), et k_{p1} la constante cinétique du modèle pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Cette équation est ensuite intégrée pour obtenir la fonction linéarisée suivante (Équation 2-4) (Ho, 2004; Qiu, Pan, Zhang, Zhang, & Zhang, 2009).

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q(t)}\right) = k_{p1}t \quad \text{Équation 2-4}$$

Le modèle pseudo-premier ordre est le premier modèle qui a été élaboré afin de décrire l'adsorption. Celui-ci est encore fréquemment utilisé pour décrire l'adsorption de polluants dans les eaux usées (Qiu, Pan, et al., 2009). Il s'applique particulièrement bien au cas où le ratio adsorbat/adsorbant est élevé.

Pseudo-deuxième ordre

Des études démontrent que l'adsorption des minéraux dans le sol peut également être limitée par la dernière étape du mécanisme, soit la réaction chimique d'adsorption qui lie l'adsorbat avec l'adsorbant. Cette étape suit une équation de deuxième ordre (Équation 2-5) (Ho & McKay, 1999).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_e - q(t))^2 \quad \text{Équation 2-5}$$

Où k_{p2} représente la constante cinétique du modèle pseudo-deuxième ordre ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$). Cette équation peut ensuite être intégrée et linéarisée afin d'obtenir l'Équation 2-6 (Qiu, Pan, et al., 2009).

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_{p2}q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad \text{Équation 2-6}$$

Des études ont démontré que le meilleur modèle dépend de la concentration d'adsorbat dans la solution. À de hautes concentrations de polluants, l'équation de pseudo-premier ordre est généralement un meilleur modèle de prédiction, tel que discuté précédemment. Cependant, à de faibles concentrations initiales d'adsorbat, le modèle de pseudo-deuxième ordre est plus adapté (Azizian, 2004). Aussi, une étude a démontré que les équations sous forme non-linéarisées des modèles (Équation 2-3 et Équation 2-5) prédisent mieux les données expérimentales que sous forme linéarisées (Équation 2-4 et Équation 2-6) (Lin & Wang, 2009).

2.2.2.2 Modèles de diffusion

HSDM

Le modèle HSDM (*homogeneous surface diffusion model*) permet de décrire la diffusion à l'intérieur d'un solide amorphe et homogène (Qiu, Pan, et al., 2009). L'équation du modèle HSDM est la suivante (Équation 2-7) (Qiu, Pan, et al., 2009).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad \text{Équation 2-7}$$

Où D_s correspond au coefficient de diffusion de surface, r le positionnement radial dans le CAP, q la capacité d'adsorption selon la position radiale (mg/g CAP) et t le temps.

Dans le modèle HSDM, on pose que le coefficient de diffusion de surface (D_s) et la porosité des particules de CAP sont isotropes, donc invariables selon la direction (J. C. Crittenden et al., 2012).

Tel que mentionné précédemment, la diffusion interne est l'étape limitante dans l'adsorption d'une particule par le CAP, alors cette étape est influencée par la distribution d'âge ainsi que de taille du charbon (Traegner, Suidan, & Kim, 1996). En effet, il a été démontré à l'aide d'un essai d'adsorption de trichloroéthène sur du CAG que l'utilisation d'un grain de charbon ayant une taille plus petite doit également avoir un âge du charbon réduite afin d'obtenir la même capacité d'adsorption (Traegner et al., 1996).

Il y a deux modes de fonctionnement lorsque du charbon actif est utilisé dans un procédé de traitement de l'eau. La première est en mode *batch*, où tout le charbon est remplacé lorsqu'il est épuisé et la deuxième méthode est avec un réacteur CSTR, lorsqu'une fraction du charbon utilisé

est retirée en même temps d'un ajout de charbon frais (Traegner et al., 1996). Cette deuxième méthode assure une capacité d'adsorption stable et constante (Traegner et al., 1996). En effet, ce réacteur parfaitement mélangé en continu se distingue par une concentration identique d'adsorbat dans le réacteur ainsi qu'à l'effluent. De plus, dans le modèle HSDM, l'hypothèse est que la concentration dans le réacteur ainsi qu'à la surface du charbon actif en poudre sont identiques, soit égale à la concentration de l'effluent (I.N. Najm, 1996). En considérant qu'il n'y a pas d'adsorbat initialement sur le CAP (au temps zéro), et en utilisant l'équation de Freundlich, l'Équation 2-7 du modèle HSDM peut être résolue analytiquement pour un réacteur parfaitement mélangé selon l'Équation 2-8, tel que développé par Crank (1964) et Skelland (1974) (J. C. Crittenden et al., 2012; I. N. Najm, 1996; I. N. Najm et al., 1990).

$$q_t = KC_{\text{eff}}^{\frac{1}{n}} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{i^2} \exp \left(-\frac{D_s i^2 \pi^2 t}{r^2} \right) \right\} \right] \quad \text{Équation 2-8}$$

Toutefois, en considérant que le CAP a une distribution d'âge dans le réacteur, tel que décrit à l'Équation 2-9, l'Équation 2-8 se transforme donc en l'Équation 2-10 (I.N. Najm, 1996; I. N. Najm et al., 1990).

$$E_t = \frac{\exp \left(-\frac{t}{\tau} \right)}{\tau} \quad \text{Équation 2-9}$$

Où E_t la distribution d'âge normalisée du CAP dans un réacteur CSTR, t le temps et τ l'âge moyen.

$$q_t = KC_{\text{eff}}^{\frac{1}{n}} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{i^2 \left(1 + \frac{\pi^2 i^2 D_s \tau}{r^2} \right)} \right\} \right] \quad \text{Équation 2-10}$$

Par ailleurs, un réacteur *batch* est différent en raison de la concentration d'adsorbat qui varie dans le réacteur en fonction du temps. La première étape est de déterminer la masse d'adsorbat total sur une particule de CAP (m_t), tel que décrit à l'Équation 2-11 (J. C. Crittenden et al., 2012; I.N. Najm, 1996).

$$m_t = \int_0^R q\rho(4\pi r^2 \partial r) \quad \text{Équation 2-11}$$

Où ρ correspond à la masse volumique d'une particule de CAP, R le rayon d'une particule de CAP et r le rayon d'une couche de CAP. Ensuite, l'Équation 2-12 permet de quantifier le nombre de particules total dans un litre de réacteur (N) (I.N. Najm, 1996).

$$N = \frac{3}{4\pi R^3} * Dose\ de\ CAP * \frac{1}{\rho} \quad \text{Équation 2-12}$$

L'Équation 2-11 et l'Équation 2-12 permettent de déterminer la masse totale d'adsorbat par litre de réacteur, tel que décrit à l'Équation 2-13 (I.N. Najm, 1996).

$$M_t = N * m_t = \frac{3 * dose\ CAP}{R^3} \int_0^R q r^2 \partial r \quad \text{Équation 2-13}$$

= masse totale d'adsorbat/L de réacteur

Deux paramètres adimensionnels (λ et γ) qui proviennent des équations du modèle HSDM permettent de prédire la performance d'un réacteur de CAP. Le pourcentage d'utilisation du CAP (γ) et une forme de temps de contact (λ) sont définis par les équations suivantes (Équation 2-14 et Équation 2-15) (I.N. Najm, 1996).

$$\lambda = \frac{\tau D_s}{r^2} \quad \text{Équation 2-14}$$

$$\gamma = \frac{q_{\text{eff}}}{q_{\infty}} = \frac{C_{\text{aff}} - C_{\text{eff}}}{C_{\text{CAP}} K C_{\text{eff}}^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Équation 2-15}$$

Où τ le temps de contact du CAP dans le réacteur, C_{CAP} la concentration de CAP, C_{eff} la concentration de polluant à l'effluent, C_{aff} la concentration de polluant à l'affluent, K la constante de Freundlich qui décrit la capacité d'adsorption et $1/n$ la constante de Freundlich qui décrit l'affinité entre l'adsorbant et le polluant.

Le graphique des résultats de ces deux paramètres permet de prédire la performance d'un réacteur CSTR de CAP à l'équilibre, tel qu'illustré à la Figure 2-3.

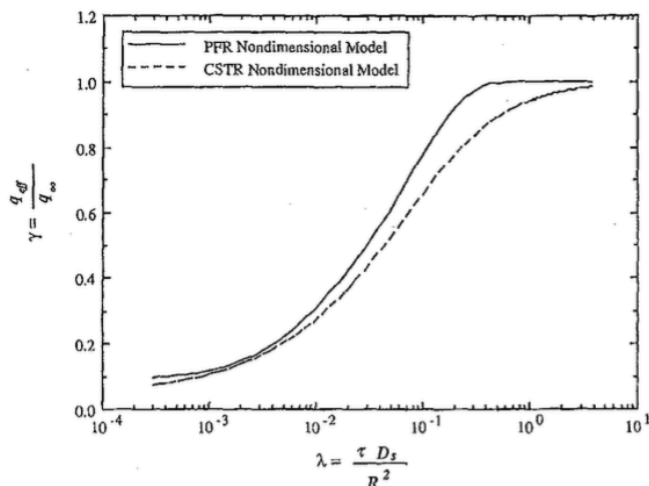


Figure 2-3: Représentation de nombres adimensionnels selon le type de réacteur (I.N. Najm, 1996). PFR : Plug flow reactor. CSTR : continuously stirred tank reactor.

Selon cette figure, pour obtenir une efficacité supérieure à 75% de la capacité maximum d'adsorption du charbon, la valeur de λ doit être supérieur à 0,1 (I.N. Najm, 1996).

2.3 Procédés membranaires hybrides

Les procédés membranaires hybrides (PMH) permettent de combiner deux traitements, soit le contact de l'eau avec du charbon actif en poudre, puis une filtration membranaire (Stoquart, Servais, Bérubé, & Barbeau, 2012). La première étape permet au charbon actif d'éliminer les contaminants dissous afin de diminuer le colmatage des filtres (Hallé, 2009; Stoquart et al., 2012). Ces filtres membranaires se trouvent sous forme de fibres creuses. Deux modes opératoires différents distinguent les membranes, soit une alimentation de l'eau pressurisée à l'extérieur des fibres vers l'intérieur (*outside-in*), soit une alimentation pressurisée à l'intérieur des filtres vers l'extérieur (*inside-out*) (Stoquart et al., 2012).

2.3.1 Concept

Il y a trois configurations de PMH qui varient selon le type de membranes utilisées. La première configuration consiste à submerger les membranes dans le bassin de contact de CAP. Cette méthode requiert les membranes *outside-in*, où l'eau traverse vers l'intérieur de la fibre. De cette façon, les membranes permettent de séparer le charbon ainsi que de filtrer l'eau (Stoquart et al., 2012). Une aération dans le réacteur assure la suspension du CAP et diminue le colmatage des

membranes (Charest, 2009). Un ajout de CAP frais et une purge de l'excès permettent de contrôler l'âge moyen du charbon dans le réacteur (Stoquart et al., 2012). L'inconvénient de cette méthode est le faible temps de contact de l'eau avec le charbon (Campos, Marinas, Snoeyink, Baudin, & Laine, 1998).

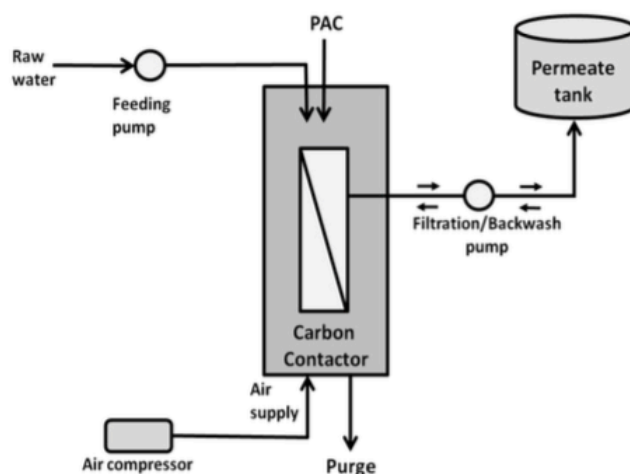


Figure 2-4: Schéma d'un PMH avec submersion des membranes dans le réacteur de charbon actif (Stoquart et al., 2012)

La deuxième configuration des PMH consiste à séparer le bassin de contact de CAP des membranes. Il doit donc y avoir une étape de séparation supplémentaire à la sortie du bassin de contact afin de récupérer le charbon. Le contrôle de l'âge et la suspension du CAP se font de la même manière que pour la première configuration. Les différentes méthodes de séparations du charbon font la distinction des deux procédés présentés ci-dessous, les procédés Crystal[®] et Opaline[™] (Campos et al., 1998; Veolia Water, 2016). Puisque le charbon n'est pas en contact avec les membranes, ceux-ci se colmatent moins vite, donc la durée de vie est supérieure. Cette configuration est la seule qui est commercialisée et prouvée à l'échelle industrielle (Stoquart et al., 2012).

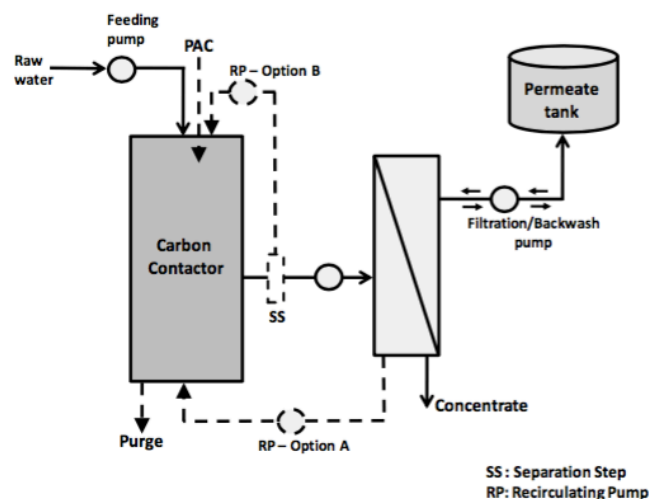


Figure 2-5: Schéma d'un PMH avec charbon actif en prétraitement. Option A : le CAP est séparé par les membranes. Option B : le CAP est séparé par une étape supplémentaire (Stoquart et al., 2012)

La troisième configuration consiste à filtrer l'eau d'abord puis d'adsorber les contaminants dissouts par le charbon, soit par filtration de CAG ou par suspension de CAP. Toutefois, l'utilisation de CAP dans cette méthode peut entrainer des particules de charbon dans la chaîne de traitement qui suit, donc cette méthode est peu utilisée à échelle industrielle (Stoquart et al., 2012).

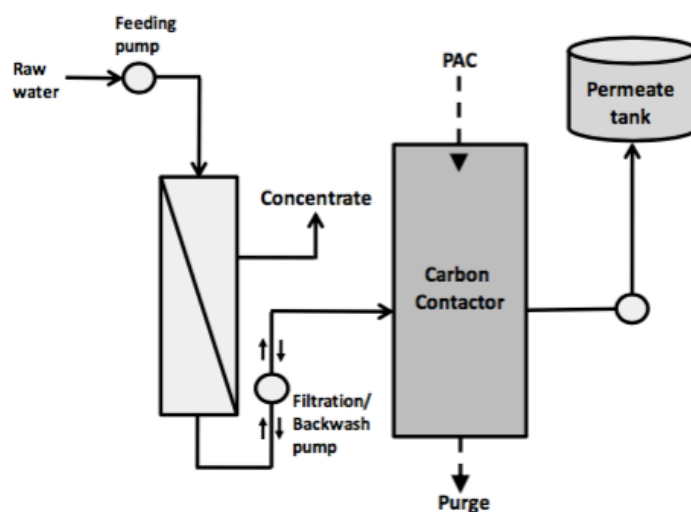


Figure 2-6: Schéma d'un PMH avec charbon actif en post-traitement (Stoquart et al., 2012)

2.3.2 Procédé Crystal[®]

Le procédé Crystal[®] (*combination of reactors including membrane separation treatment and adsorption in liquid*), développé par Suez, est illustré à la Figure 2-5 option A. L'eau entre dans le bassin de contact, puis passe à travers les membranes. Le CAP est donc retenu à la surface des membranes et ensuite récupéré lors des lavages (*backwash*) et retourné vers le bassin de contact (Campos et al., 1998).

2.3.3 Procédé Opaline[™]

Le procédé Opaline[™], développé par Veolia, est un procédé membranaire hybride. L'Opaline[™] C fonctionne selon la première configuration, soit par immersion des membranes dans le bassin de contact du charbon (Veolia Water, 2016).

L'Opaline[™] S contient deux étapes séparées. La première est soit un filtre de charbon actif en grain ou une suspension de CAP et la deuxième étape est celle de la filtration membranaire (Veolia Water, 2016). Le réacteur de CAP habituellement utilisé pour le procédé Opaline[™] est un Actiflo[®] Carb.

2.3.4 Procédé Actiflo[®] Carb

Le procédé Actiflo[®] de Véolia est un procédé de décantation lestée tandis que l'Actiflo[®] Carb permet une étape d'adsorption sur CAP suivi d'une décantation lestée. L'étape d'adsorption sur CAP permet l'abattement de composés comme la matière organique non flocculable, les micropolluants et les molécules responsables aux goûts et odeurs qui ne sont pas nécessairement suffisamment enlevés par l'étape de coagulation. Ce premier bassin de contact est conçu pour un temps de séjour de 5 à 10 minutes et contient un agitateur mécanique pour maintenir la suspension du CAP. Ensuite, l'eau passe au deuxième bassin de contact dans lequel le coagulant est injecté et dans un troisième bassin où a lieu la floculation, l'injection de polymère et de microsable. Ces floes denses sont ensuite décantés dans le décanteur lamellaire. La boue récupérée au fond du décanteur contenant le CAP et le microsable est dirigée vers un hydrocyclone responsable de la séparation du microsable et du CAP afin de recirculer ces matériaux. Une purge et un ajout de CAP sont faits sur la ligne de surverse de l'hydrocyclone afin de contrôler l'âge du charbon dans le procédé (Veolia Water, 2013).

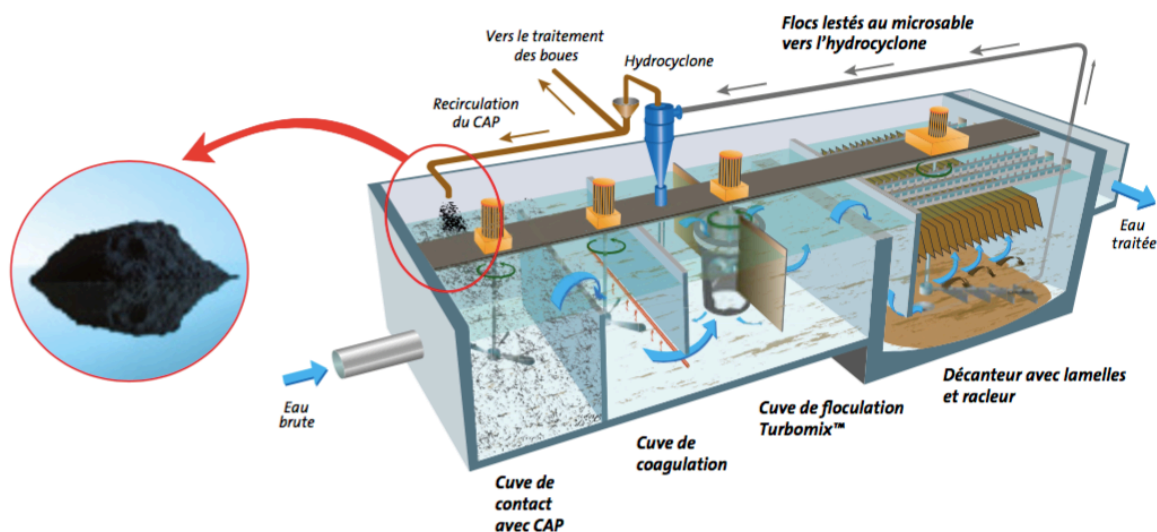


Figure 2-7: Schéma du procédé Actiflo® Carb (Véolia Water Technologies)

Il est également possible d'avoir l'Actiflo® Twin Carb, ce qui est un Actiflo® suivi d'un Actiflo® Carb en série. Cette configuration permet d'augmenter l'efficacité d'enlèvement pour les eaux très polluées (Veolia Water, 2013).

Les procédés membranaires hybrides avec du charbon actif en poudre semblent être une solution intéressante afin d'optimiser l'enlèvement de la MON. En effet, les PMH éliminent la matière particulaire ainsi que la pollution dissoute d'origine naturelle et anthropique (Lebeau et al., 1998).

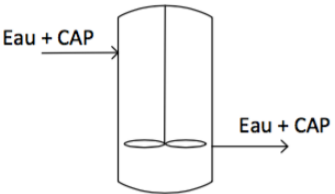
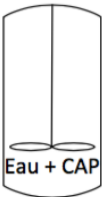
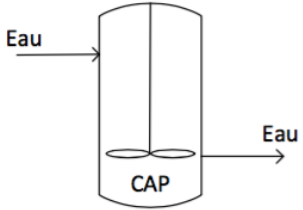
Dans les procédés d'adsorption, les caractéristiques de l'adsorbat et de l'adsorbant ont beaucoup d'influence sur la capacité d'enlèvement. Alors, l'élaboration d'une méthode en laboratoire rapide pour prédire l'enlèvement de polluants pour une eau et un charbon à l'étude est nécessaire afin de justifier l'efficacité du procédé. Toutefois, puisque les réacteurs de CAP utilisés dans les PMH sont complexes, un simple essai de laboratoire n'est pas suffisant pour reproduire le procédé à l'échelle réelle. Il faut donc utiliser l'information obtenue en laboratoire ainsi que des modèles de prédiction afin d'obtenir une simulation qui représente le procédé à pleine échelle. Un tel modèle applicable à la configuration de l'Actiflo-CARB n'existe pas actuellement. Cependant, le présent projet se propose de le développer.

CHAPITRE 3 HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS

3.1 Principales lacunes de la littérature

Dans les études précédentes, des réacteurs CSTR sont utilisés, au sein desquels il y a un ajout constant de CAP et d'eau à traiter (I.N. Najm, 1996; Traegner et al., 1996). Des études ont également été faites sur des réacteurs *batch*, où le CAP et l'eau sont ajoutés au début, puis après un certain temps de contact, l'eau et le CAP sont retirés du réacteur (I.N. Najm, 1996). Cependant, dans ce projet de recherche, le réacteur utilisé simule l'Actiflo® Carb où le charbon reste dans le réacteur pour un certain temps d'épuisement lequel est distinct du temps de contact de l'eau à traiter. Alors, la principale lacune de la littérature est donc le type de réacteur utilisé ainsi que les équations développées pour ceux-ci. Le Tableau 3-1 ci-dessous présente les principales différences entre les réacteurs.

Tableau 3-1: principales caractéristiques des différents types de réacteurs étudiés.

| Type de réacteur | Schéma | Temps d'utilisation du CAP (Âge) | Concentration de la MON dans le réacteur | Temps de contact de l'eau |
|---|---|---|---|--|
| CSTR sans recirculation de CAP |  | Variable dans le réacteur. Équivalent à la distribution du temps de séjour de l'eau. (moyenne = temps rétention hydraulique) | Constante dans le temps = sortie | Variable dans le réacteur (moyenne = temps rétention hydraulique) |
| Batch (en cuvée) sans recirculation de CAP |  | Augmente avec le temps d'opération du réacteur. Âge uniforme pour un temps donné. | Variable dans le temps. Diminue avec le temps d'opération du réacteur | Uniforme dans le réacteur. Équivalent à un écoulement piston. |
| Simulation de l'Actiflo® Carb proposée dans cette étude (sans purge et d'ajout de CAP) |  | Augmente avec le temps d'opération du réacteur. Âge uniforme pour un temps donné. | Variable dans le temps. Diminue avec le temps d'opération du réacteur | Variable dans le réacteur (moyenne = temps rétention hydraulique) |

Le réacteur de type Actiflo[®] Carb est un réacteur CSTR avec recirculation de CAP. Tel que mentionné dans la revue de la littérature, le modèle HSDM a été résolu analytiquement pour les réacteurs CSTR et *batch* seulement. Les équations ne peuvent donc pas être directement appliquées à ce projet. Il était alors intéressant de développer une méthode qui permet de prédire l'enlèvement de la MON à partir d'un réacteur de CAP de type Actiflo[®] Carb. L'atteinte des objectifs présentés ci-dessous permettra d'enrichir la littérature.

3.2 Objectif général

L'objectif général de ce projet de recherche est de développer une méthode rapide à l'échelle laboratoire pour prédire la performance de l'Actiflo[®] Carb retrouvé dans le procédé OpalineTM pour l'abattement de la MON.

3.3 Hypothèses et objectifs spécifiques

Les hypothèses associées aux objectifs spécifiques sont présentées dans le Tableau 3-1 ci-dessous. Les méthodes pour vérifier les hypothèses ainsi que pour les réfuter s'y retrouvent également.

Tableau 3-2 : Hypothèses et objectifs du projet

| Hypothèses et justifications | Objectifs |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> -Les courbes de percées de différents types d'eau se comparent en utilisant le flux normalisé selon la dose de CAP (L eau/g CAP). - Cette hypothèse peut être vérifiée en faisant des courbes de percées avec plusieurs types d'eaux et doses de CAP différentes. -Cette hypothèse sera réfutée si les courbes de percées pour le même type d'eau, mais avec différentes doses de CAP, sont statistiquement différentes. | <p>Comparer la capacité d'enlèvement selon la qualité de l'eau.</p> |

Tableau 3-2 : Hypothèses et objectifs du projet (suite)

| | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Le diamètre du CAP a un impact sur la courbe de percée. - Cette hypothèse peut être vérifiée en comparant les courbes de percées et leurs paramètres qui les décrivent à l'aide de CAP de différents diamètres moyens. - Cette hypothèse sera réfutée si les paramètres qui décrivent ces courbes sont statistiquement différents selon le diamètre moyen de CAP utilisé | <p>Comparer la percée pour différents diamètres de CAP.</p> |
| <ul style="list-style-type: none"> - Le temps de rétention hydraulique (TRH) a peu d'impact sur la courbe de percée en fonction du flux normalisé. - Cette hypothèse peut être vérifiée en comparant les courbes de percées et leurs paramètres qui les décrivent à l'aide de TRH différents et des axes normalisés (L/g). - Cette hypothèse sera réfutée si les paramètres qui décrivent ces courbes sont statistiquement différents selon le TRH utilisé. | <p>Comparer la percée pour différents temps de rétention hydraulique</p> |
| <ul style="list-style-type: none"> - Il est possible de modéliser adéquatement ($R^2 > 0,95$) l'abattement de COD à l'aide d'un modèle empirique (1^{er} ou 2^{ème} ordre) - Cette hypothèse peut être vérifiée en modélisant les courbes de percées avec des modèles empiriques - Cette hypothèse sera réfutée s'il n'est pas possible d'ajuster les données expérimentales à un modèle cinétique. | <p>Modéliser les courbes de percées à l'aide des modèles empiriques, pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre</p> |

Tableau 3-2 : Hypothèses et objectifs du projet (suite)

| | |
|---|---|
| <p>-Les courbes de percées peuvent prédire la capacité d'adsorption de CAP vieilli dans un CSTR avec purge, donc d'un mélange de CAP ayant une distribution d'âge.</p> <p>-Cette hypothèse peut être vérifiée en faisant des simulations à l'aide d'un modèle qui considère une distribution d'âge de CAP et en imposant des critères d'abattement.</p> <p>-Cette hypothèse sera réfutée s'il n'est pas possible d'élaborer des équations permettant de prédire la capacité d'adsorption.</p> | <p>Prédire la capacité d'enlèvement à l'équilibre d'une suspension de CAP vieilli en considérant la modélisation de la distribution d'âge de CAP.</p> |
|---|---|

3.4 Originalité de la recherche

L'originalité du sujet de recherche est justifiée puisqu'il n'y a actuellement aucune méthode rapide pour simuler le procédé OpalineTM à l'échelle laboratoire pour un type d'eau donnée. Les essais en laboratoire sont importants puisque plusieurs facteurs influencent l'adsorption dont les caractéristiques de l'eau traitée. Ces essais en laboratoires permettraient de prédire l'efficacité du traitement pour un client potentiel de ce procédé, minimiser le temps de mise en route/pilotage du procédé et optimiser l'opération d'ouvrages existants.

CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE

Ce chapitre présente la méthodologie utilisée afin d'atteindre les différents objectifs du projet. Dans un premier temps, le montage expérimental et le déroulement d'un essai sont décrits. Par la suite, les calculs de différents paramètres importants extraits des résultats expérimentaux sont présentés. Finalement, la méthode utilisée pour prédire la performance d'un procédé OpalineTM est détaillée.

4.1 Montage à l'échelle laboratoire

Le montage expérimental a été élaboré à l'échelle laboratoire (Figure 4-1). La configuration de réacteur utilisé est de type CSTR mais avec une rétention complète du CAP au sein du réacteur. L'eau à traiter est pompée dans le réacteur à un débit fixe à l'aide d'une pompe péristaltique. Ce réacteur est une cellule *Amicon* (typiquement de 400 mL) dotée d'un agitateur magnétique et d'une base pour insérer une membrane de 0,45 μm . Le rôle de cette membrane est de retenir le CAP au sein du réacteur. Ensuite, l'effluent du réacteur se dirige vers le spectrophotomètre pour une lecture d'absorbance UV en continu, puis elle est évacuée vers le drain du laboratoire.

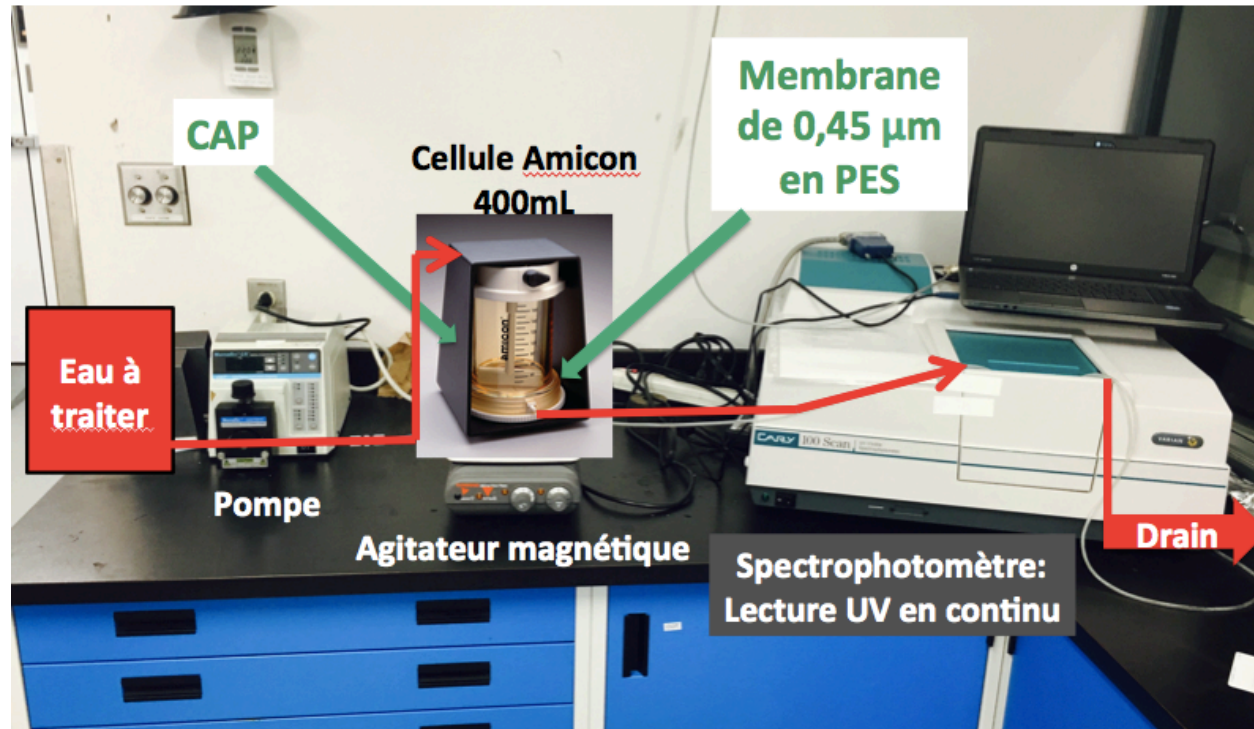


Figure 4-1: Montage expérimental. Pour mieux visualiser la cellule Amicon, sa photo a été agrandie.

Les équipements majeurs nécessaires pour le montage expérimental sont présentés dans le Tableau 4-1 suivant.

Tableau 4-1: Liste des équipements majeurs du montage expérimental

| Équipement | Description |
|---|--|
| Réservoir d'eau à traiter | Environ 50L |
| Pompe péristaltique | Masterflex L/S modèle : 7523-60 (10-600 RPM) |
| Tête de la pompe | Modèle : 77390-00 |
| Tube de la pompe | Modèle : 77390-60 |
| Sonde de pression | Burke (0-30 psi) |
| Cellule Amicon | Amicon 8400 (400 mL) Amicon 8050 (50 mL) |
| Filtres | Supor®-450 Porosité : 0,45 µm Diamètre : selon le réacteur |
| Agitateur magnétique | Agitation à environ 165 RPM |
| Spectrophotomètre | Cary 100 Scan a |
| Cellule du spectrophotomètre pour lecture UV en continu | Hellma 176-QS |

Le CAP utilisé est l'AquaSorb MP 23 (JACOBI) de taille CAP-S (d_{50} 15-35 µm) et CAP-F (d_{50} 8-15 µm). Selon la concentration de CAP utilisé dans l'essai, la quantité de CAP est soit directement pesée ou prélevée d'une solution de CAP/eau Mili-Q lorsque la quantité à utiliser est trop faible. L'Aquasorb MP23 est un CAP à base minérale qui a été sélectionnée pour sa capacité d'abattement de COD lors d'essais préalables.

4.2 Déroutement d'un essai

Il est important de préfiltrer l'eau sur des membranes 0,45 μm afin d'éviter le colmatage rapide du filtre dans la cellule *Amicon*. La préfiltration n'enlève pas de COD. Une première mesure de l'absorbance UV est faite avec cette eau préfiltrée et correspond à la quantité d'adsorbat à l'affluent du réacteur de CAP. Ensuite, l'eau et le CAP sont ajoutés à la cellule *Amicon* et on démarre l'agitation du réacteur et la pompe. Lorsque la cellule *Amicon* est remplie d'eau, l'effluent se dirige dans le spectrophotomètre, les mesures UV commencent. Le temps entre l'ajout du CAP et la première mesure d'UV est considéré.

4.3 Sommaire du plan expérimental

Plusieurs paramètres sont évalués dans ce projet. Premièrement, différentes concentrations de CAP ont été évaluées dans le but de choisir la concentration qui requiert le moins d'eau (idéalement moins de 60 L) et le temps d'essai le plus court que possible (idéalement moins de 48 h). Toutefois, les essais doivent être représentatifs et équivalents lorsque les résultats obtenus sont comparés sur des axes normalisés. L'utilisation d'une faible masse initiale de CAP dans le réacteur accélère la percée du réacteur mais peut entraîner une plus grande variabilité/imprécision des résultats, comme nous le verrons plus loin.

Dans un deuxième temps, différentes tailles de CAP et différents temps de rétention hydrauliques ont été étudiés afin de répondre aux objectifs de ce projet de recherche. Finalement, la courbe de percée est réalisée avec un réacteur ayant un plus petit volume (50 vs 400 mL) pour évaluer la possibilité de faire des essais qui requièrent un plus petit volume d'eau. Le Tableau 4-2 ci-dessous décrit les différents essais réalisés dans ce projet.

Tableau 4-2: Liste des différents essais réalisés

| Numéro de l'essai | Type d'eau | Concentration de CAP (mg/L) | Taille de CAP | Temps de contact (min) | Volume Réacteur (mL) |
|--------------------------|---|------------------------------------|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| 1 | Eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal | 500 | CAP-S | 15 | 400 |
| 2 | Eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal | 500 | CAP-S | 15 | 50 |
| 3 | Eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal | 500 | CAP-S | 30 | 400 |
| 4 | Eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal | 500 | CAP-F | 15 | 400 |
| 5 | Eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal | 1000 | CAP-S | 15 | 400 |
| 6 | Eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal | 1000 | CAP-S | 15 | 50 |
| 7 | Eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal | 1000 | CAP-F | 15 | 400 |
| 8 | Eau brute de l'usine Sainte-Rose | 500 | CAP-S | 15 | 400 |
| 9 | Eau brute de l'usine Sainte-Rose | 1000 | CAP-S | 15 | 400 |
| 10 | Eau filtrée de l'usine Sainte-Rose | 500 | CAP-S | 15 | 400 |

4.4 Corrélation UV/COD

Le modèle prédit l'adsorption du COD. Or, il était impossible d'obtenir une mesure du COD en continu. Cependant, une corrélation existe entre l'absorbance UV et les valeurs de COD mesurés. L'absorbance UV peut être mesurée facilement en continu. Toutefois, la corrélation UV vs COD est spécifique à chaque matrice d'eau. Par conséquent, une courbe de calibration a été réalisée lors de chacun des essais. Un minimum de 7 points était utilisé pour trouver la corrélation.

4.5 Calcul du taux d'utilisation du CAP (L eau /g CAP)

Pour permettre une comparaison de la capacité d'adsorption avec différentes concentrations de CAP, les variables utilisées ont été normalisées. Voilà pourquoi l'évolution de la capacité d'adsorption dans le temps est définie par le nombre de litres d'affluent auquel chaque masse de CAP est exposée (Équation 4-1). Puisque le réacteur est initialement rempli d'eau, ce volume est considéré dans le calcul. L'équation est présentée ci-dessous.

$$\frac{L_{\text{eau}}}{g \text{ CAP}} = \frac{(V_{\text{réacteur}} + (\frac{V_{\text{réacteur}}}{\text{Temps de contact}} * \text{Temps}))}{\text{Masse de CAP}} \quad \text{Équation 4-1}$$

Où L_{eau} /g CAP correspond au nombre de litres d'affluent auquel chaque masse de CAP est exposée, $V_{\text{réacteur}}$ au volume du réacteur, *Temps de contact* au temps de contact hydraulique du réacteur (et donc du CAP avec l'eau) et *Temps* au temps cumulatif d'opération de l'expérimentation. Le temps de contact théorique peut être déterminé en divisant le volume par le débit d'eau dans le réacteur. Des temps théoriques de 30 ou 60 minutes ont été utilisés.

4.6 Calcul q(t)

Le temps d'exposition à la MON, $q(t)$, correspond à la concentration d'adsorbat sur un solide, donc à la masse de COD adsorbé par gramme de CAP. La démarche afin de déterminer cette concentration solide est décrite ci-dessous. L'intégrale décrite à l'équation 4-2 a été approximée par la méthode des parallélogrammes décrites par l'équation 4-3.

$$q(t) = \frac{\text{COD adsorbé}}{\text{Masse de CAP}} = \int_0^t \frac{Q(C_{\text{aff}} - C_{\text{eff}}) \partial t}{\text{Masse de CAP}} [=] \frac{mg_{\text{COD}}}{g_{\text{CAP}}} \quad \text{Équation 4-2}$$

$$q(i) \approx q(i-1) + \frac{\frac{\text{Volume}}{\text{temps de contact}} (\frac{C_i - C_{i+1}}{2})(t_{i+1} - t_i)}{\text{Masse de CAP}} \quad \text{Équation 4-3}$$

Où (i) correspond à une numérotation d'une valeur selon le temps d'opération qu'elle a été calculée. En effet, les mesures sont faites à un certain pas de temps. Alors, (i-1) ou (i+1) correspond à la valeur pour un temps d'opération suivi ou précédé d'un pas de temps. C correspond à la concentration de matière organique (COD) et t le temps d'opération.

4.7 Modèles pseudo-premier et deuxième ordre

Les équations linéarisées de ces modèles qui se trouvent à l'Équation 2-4 et à l'Équation 2-6 ont été utilisées afin de représenter les valeurs expérimentales des courbes de percées. Le modèle pseudo-premier ordre nécessite la valeur de q_e , la capacité d'adsorption à l'équilibre. Toutefois, lors des essais de courbe de percées, cet équilibre n'est jamais atteint. Alors, ce paramètre a été d'abord estimé avec le résultat du modèle de pseudo-deuxième ordre pour ensuite l'utiliser dans le modèle pseudo-premier ordre.

4.8 Isotherme de Freundlich

Des isothermes de Freundlich ont été réalisées pour chaque type d'eau à l'étude. Ces isothermes permettent de quantifier l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces informations sont spécifiques pour des conditions à l'équilibre et pour une température constante. Ces essais consistent à doser des concentrations croissantes de CAP pour une temps de contact prédéfini de 24 h. Ensuite, lorsque l'équilibre est atteint, des mesures de COD permettent de déterminer par régression linéaire les paramètres K et $1/n$ de Freundlich, tel que présenté à l'équation l'Équation 2-2. L'Équation 4-4 suivante démontre la méthode utilisée pour trouver les paramètres de Freundlich.

$$\log(q) = \log\left(\frac{(C_{\text{sans CAP}} - C_{\text{final}}) * V}{\text{Masse de CAP}}\right) = \log(k) + \frac{1}{n} \log(C_{\text{final}}) \quad \text{Équation 4-4}$$

Où $C_{\text{sans CAP}}$ correspond à la concentration de COD mesuré pour un échantillon de l'eau qui n'a pas été en contact avec du CAP. C_{final} correspond à la concentration de COD mesuré pour un échantillon à la fin de l'expérience et V au volume d'eau dans la bouteille.

En traçant la droite de $\log(q)$ en fonction de $\log(C_{\text{final}})$ pour chaque concentration de CAP étudié, il est possible de déterminer $1/n$ en trouvant la pente de la droite et $\log(k)$ l'ordonnée de l'origine.

Afin d'assurer un pH constant, le pH de la solution de CAP et d'eau Milli-Q est ajusté à pH 7,0 avec une solution de HCL (1M). Pour les essais des isothermes de ce projet, un temps de contact de 24h a été choisi afin d'établir un pseudo-équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

4.9 Prédire la capacité d'adsorption selon une distribution d'âge de CAP

Un outil de calcul a été créé sur une feuille Excel afin d'utiliser les résultats des essais de courbes de percées pour prédire la performance d'un procédé OpalineTM pour différents types d'eaux. L'outil de calcul utilise les courbes de percées obtenues expérimentalement afin de déterminer les paramètres du modèle de pseudo-deuxième ordre pour ensuite prédire une capacité d'adsorption pour un procédé à l'échelle industrielle soit : un réacteur avec des particules de CAP ayant des âges différents et des conditions d'opération variables (temps de rétention hydraulique, COD à l'affluent et COD visé à l'effluent). Le modèle cherche alors par optimisation non linéaire une condition d'exploitation (âge du CAP et concentration de CAP dans le réacteur) permettant d'obtenir l'abattement de COD désiré en considérant l'affinité du CAP avec le COD (tel que défini par la courbe de percée expérimentale et décrite par une cinétique de pseudo-deuxième ordre). Comme la procédure de calcul est complexe, elle a été résumée sous la forme d'un diagramme logique (Figure 4-2). Le lecteur est invité à s'y référer lors de la lecture des prochaines sections pour faciliter la compréhension de la logique sous-tendant la mise en œuvre du modèle.

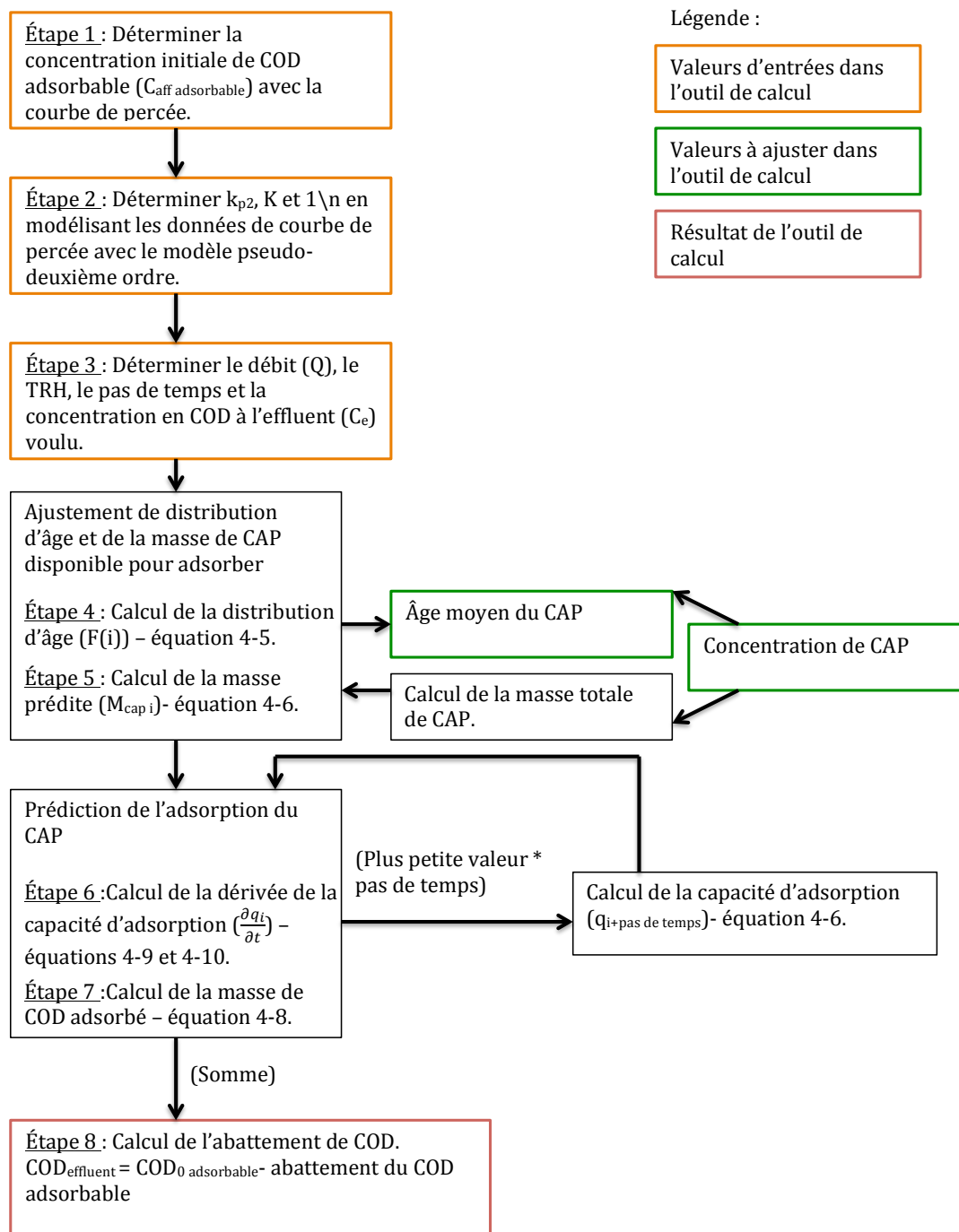


Figure 4-2: Diagramme logique de l'outil de calcul

Définition des paramètres d'entrée :

Cet outil de calcul requiert donc les intrants suivants : le volume du réacteur, le temps de rétention hydraulique (TRH), la concentration de COD adsorbable à l'affluent et la concentration de COD voulu à l'effluent. De plus, il est nécessaire de connaître trois paramètres d'ajustement de la cinétique d'adsorption du pseudo-deuxième ordre (en considérant une loi de Freundlich pour décrire l'équilibre).

Tout d'abord, le volume du réacteur et le TRH sont des paramètres choisis par le concepteur. Les TRH typiques sont de l'ordre de 15 à 30 minutes. Le volume est calculé en se basant sur le débit de conception. D'autre part, la concentration de COD adsorbable à l'affluent est essentielle. Celle-ci est déterminée lors des essais de courbes de percées. En effet, une fraction variable du COD d'une eau n'est pas adsorbable. Or, le modèle prédit seulement l'abattement de la fraction adsorbable. Pour obtenir le COD final à l'effluent, il faut donc faire la somme du COD non adsorbable et du COD adsorbable prédit à l'effluent du réacteur par le modèle. La fraction non adsorbable est obtenue facilement en mesurant le COD à l'effluent en tout début d'essai au laboratoire alors que la masse complète du CAP dans le réacteur est encore vierge. Cette condition représente une dose extrêmement élevée de CAP. Le COD à l'effluent est alors posé comme non adsorbable.

Les deux paramètres de Freundlich (K et $1/n$) ainsi que le paramètre cinétique de pseudo-deuxième ordre (k_{p2}) doivent également être connus pour appliquer le modèle. Ils sont obtenus **simultanément** lors de l'ajustement des données expérimentales à l'équation du modèle pseudo-deuxième ordre ($dq/dt = k_{p2} \times (q_e - q_t)^2$). Au sein de cette équation, la capacité d'adsorption q_e est remplacé par le modèle de Freundlich ($q_e = K \times C_{eff}^{1/n}$). L'ajustement du modèle inclut donc trois paramètres : k_{p2} , K et $1/n$.

Modélisation d'un réacteur avec une distribution d'âges de CAP

Tel que décrit précédemment, l'Actiflo[®] Carb se caractérise par un réacteur de CAP avec une purge et un ajout de CAP frais. Pour cette raison, le CAP inclus dans ce réacteur suit une distribution d'âge et par conséquent, les particules de CAP n'auront pas toutes les mêmes capacités d'adsorption. Toutefois, la capacité d'adsorption moyenne reste stable en régime permanent. Compte tenu de la présence de mélangeurs, il a été posé comme hypothèse que les réacteurs sont parfaitement mélangés. La distribution d'âge peut ainsi être calculée selon une

distribution normale cumulative pour un réacteur CSTR (en continu et parfaitement mélangé), tel qu'approximé par l'Équation 4-5 (J. C. Crittenden et al., 2012).

$$F(i) = 1 - \exp(-i/\tau) \quad \text{Équation 4-5}$$

Où $F(i)$ correspond à la fraction de CAP sortant du réacteur ayant eu un temps de résidence i et moins. L'âge moyen du CAP est exprimé par le paramètre τ . Connaissant l'âge moyen du CAP et connaissant la caractéristique de la distribution, on peut alors prédire la distribution de masse de CAP d'un âge i à $i + 15 \text{ min}$ à selon la relation suivante (Équation 4-6).

$$M_{\text{CAP } i} = (F(i + 15) - F(i)) \times M_{\text{CAP}} = (F(i + 15) - F(i)) * V * C_{\text{CAP}} \quad \text{Équation 4-6}$$

Où M_{CAP} correspond à la masse totale de CAP dans le réacteur laquelle est égale au produit de la concentration du CAP (C_{CAP}) dans le réacteur (en g/L) par le volume du réacteur (L). Il est à noter que le choix de fractionner la distribution d'âge de CAP par âges croissants de 15 minutes est arbitraire. Ce seuil a été choisi car il est faible en rapport à l'âge moyen du CAP attendu dans le réacteur (de 0.5 à 10 jours typiquement). Un pas de temps trop large (e.g. 2 h) aurait comme conséquence d'augmenter l'imprécision de l'estimation de la performance moyenne du CAP d'un âge i . Un temps trop court (e.g. 1 min) alourdit la procédure de calcul.

À ce sujet, l'outil de calcul procède à des itérations successives pour trouver quel est l'âge moyen (τ) permettant d'obtenir le rendement d'adsorption voulu au sein du réacteur. Or, l'âge moyen est directement relié aux conditions d'exploitation du réacteur selon la relation suivante (Équation 4-7).

$$\tau (\text{âge du CAP}) = \frac{C_{\text{CAP}} * V}{\text{Taux de renouvellement du CAP}} \quad \text{Équation 4-7}$$

Au numérateur, on retrouve la concentration de CAP (C_{CAP}) au sein du réacteur et au dénominateur, le taux de renouvellement. Il existe plusieurs solutions potentielles d'âge de CAP qui permettent d'atteindre un objectif de traitement désiré. Par exemple, on pourrait vouloir opérer avec une concentration de CAP faible dans le réacteur (e.g. 200 mg/L) auquel cas, il faudrait prévoir le renouveler plus fréquemment pour maintenir l'âge voulu. Pour solutionner cette problématique, la concentration de CAP dans le réacteur a été ajoutée comme facteurs

variables à optimiser pour obtenir une solution donnée. Le solveur *Excel* recherchera donc la meilleure combinaison d'âge moyen et de concentration de CAP dans le réacteur qui permette d'atteindre l'objectif voulu. Au besoin, la feuille de calcul pourrait également être facilement modifiée pour imposer la concentration de CAP dans le réacteur. Nous avons cependant opter pour une optimisation plus flexible afin d'étudier plus en détails les concentrations optimales de CAP recommandées au sein du contacteur. Il est à noter qu'en pratique une concentration de CAP trop élevé peut être problématique en termes de séparation post-traitement. À titre d'exemple, le réacteur Actiflo-CARB est typiquement opéré avec une concentration de 1-5 g/L.

Prédiction des abattements des fractions i des masses CAP

La performance globale d'abattement du CAP au sein du réacteur est donnée par la somme des abattements spécifiques (en mg/g) de chacune des fractions de CAP présentes dans le réacteur. L'abattement spécifique d'une fraction i de CAP dépend des trois paramètres d'ajustement (K , k_p et $1/n$), des conditions spécifiques d'alimentation en COD (en mg COD/g de CAP) du réacteur (qui dictent si l'advection limite l'adsorption ou non) et du degré de saturation du CAP d'âge i au sein du réacteur.

La première étape consiste à prédire l'abattement d'une fraction i de CAP. La masse de COD adsorbée par la fraction i sera donnée par l'Équation 4-8 suivante.

$$\Delta COD\ i = \frac{\partial q(i)}{\partial t} * M_{CAP\ i} * 15\ min \quad \text{Équation 4-8}$$

Où $\Delta COD\ i$ correspond à la masse de COD adsorbé (mg) et la valeur de $M_{CAP\ i}$ est donnée par l'équation Équation 4-6 présentée précédemment. Pour ce qui est de la valeur de dq/dt , elle correspond à la valeur minimale entre la cinétique d'adsorption prédite (en mg/g/min) par le modèle de pseudo-deuxième ordre ou la condition limite d'advection présente dans le réacteur.

Advection : Le CAP peu chargé est limité par l'advection. En effet, le CAP frais a une très grande capacité d'adsorption. Or, le CAP ne peut pas adsorber plus de COD que ce qui entre dans le réacteur. Il est donc important de déterminer les circonstances où une fraction de CAP i aura une adsorption limitée par l'advection. Pour ce faire, la dérivée de la capacité d'adsorption en fonction du temps sera calculée avec l'équation de l'advection qui est présentée à l'Équation 4-9.

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_{ADVECTION} = \frac{C_{aff\ abs} - C_{eff}}{C_{CAP\ (i)} * TRH} \quad \text{Équation 4-9}$$

Où $C_{aff\ abs}$ correspond à la concentration de COD adsorbable à l'affluent (posée), C_e à la concentration visée à l'effluent (posée), $M_{CAP\ (i)}$ à la masse de CAP pour un âge i (équation 4-6) et TRH le temps de rétention hydraulique (posé).

La différence de concentration $C_{aff\ abs} - C_{eff}$, soit l'abattement du réacteur, est utilisée pour décrire la l'adsorption maximale (en mg/g/min) possible pour une fraction i de CAP sous un mode opératoire donné (décrit par C_{eff} et le TRH).

Cinétique d'adsorption : En parallèle, la feuille de calcul évalue la cinétique d'adsorption du deuxième ordre :

$$\left(\frac{\partial q}{\partial t}\right)_{ADSORPTION} = k_{p2}(q_e - q_i)^2 = k_{p2}(K \times C_{eff}^{1/n} - q_i)^2 \quad \text{Équation 4-10}$$

Où k_{p2} correspond à la constante cinétique du modèle pseudo-deuxième ordre, C_{eff} la concentration à l'effluent, K et $1/n$, les constantes de Freundlich et q_i la capacité d'adsorption prédite par le modèle pseudo-deuxième ordre pour chaque âge i de CAP.

La valeur de q_i est calculée en faisant la somme du COD ayant été adsorbé sur une masse i de CAP après un temps t . Par exemple, pour le CAP de $i = 60$ min, $q_{60\ min} = q_i \text{ à } 45\ min + (dq/dt)_{45\ min} \times 15\ min$.

Rappelons que la plus faible performance entre le résultat des calculs de $(dq/dt)_{adv}$ et $(dq/dt)_{cinétique}$ est utilisée pour le calcul de l'équation Équation 4-8.

Les résultats de chaque étape de cette méthodologie seront ensuite présentés dans la section suivante. Ces différentes étapes permettront d'atteindre l'objectif général de ce projet qui est de développer une méthode rapide pour prédire la performance du procédé OpalineTM pour l'abattement de la MON.

CHAPITRE 5 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

Ce chapitre présente les résultats des essais de laboratoire et de leurs analyses. Les résultats sont présentés en fonction des objectifs du projet.

5.1 Optimisation de la dose de CAP

Lors des prétests, il a été constaté qu'une épaisseur de CAP s'accumulait sur le filtre au cours de l'essai, malgré la bonne agitation du réacteur, tel qu'illustré à la Figure 5-1. Des essais ont donc été réalisés pour trois concentrations de CAP différentes afin de déterminer le pourcentage de CAP qui n'était pas en suspension après 5 h d'agitation à environ 165 RPM. La vitesse maximale d'agitation est limitée par le fait que l'agitateur s'arrête lorsque la vitesse est trop élevée. Afin de mesurer uniquement le CAP sur le filtre, l'eau a été préalablement préfiltrée à 0,45 μ m, puis le filtre a été séché dans un four (104°C) et ensuite placé dans un dessiccateur. La quantité de CAP accumulés sur le filtre a été déterminée à l'aide d'une balance analytique. La Figure 5-2 ci-dessous présente les résultats de ces essais.

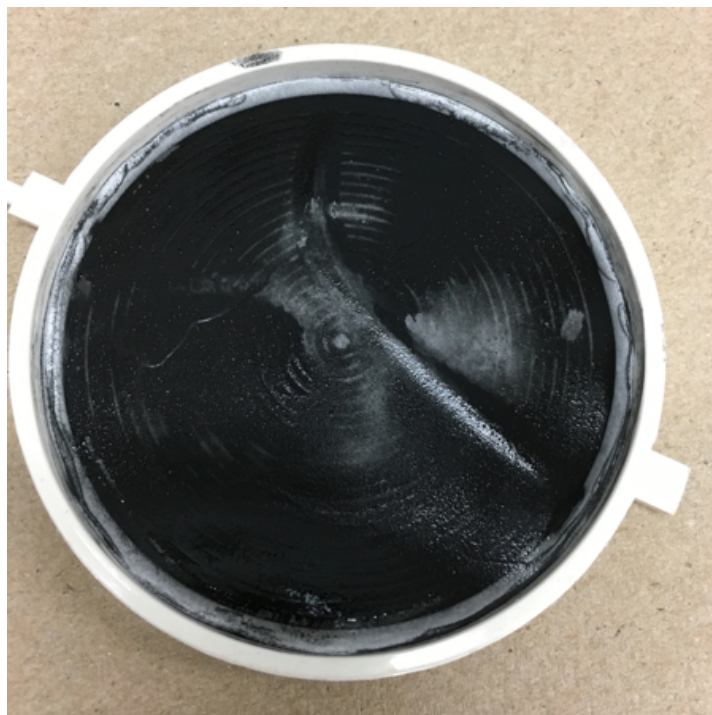


Figure 5-1: Exemple de CAP décanté sur le filtre après un essai

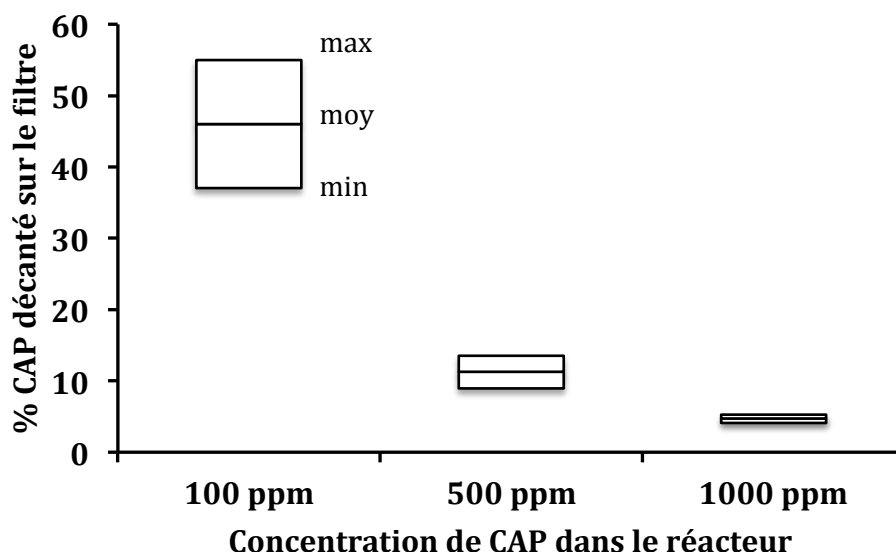


Figure 5-2: Pourcentage de CAP accumulé sur le filtre du réacteur après 5 heures d'agitation en fonction de la concentration de CAP dans le réacteur.

On notera que l'utilisation d'une plus faible concentration de CAP pose problème puisqu'une fraction importante du CAP se dépose sur le filtre malgré l'agitation. Puisqu'environ 50% du CAP n'est pas en suspension pour une dose de CAP appliquée 100 mg/L, le réacteur ne peut être considéré comme parfaitement mélangé. Ainsi, cette concentration n'a pas été retenue pour la suite des essais. Les concentrations de 500 et 1000 mg/L ont de faibles pourcentages de CAP décanté sur le filtre soit de 11% et 5% respectivement. Comme un essai de courbe de percées se réalise plus rapidement avec une concentration de 500 mg/L que 1000 mg/L, donc le besoin en eau est plus faible. Puisque l'objectif du projet est d'élaborer une méthode rapide au laboratoire pour prédire la performance d'un réacteur de CAP, la concentration de 500 mg/L a été retenue. Cependant, des essais de courbes de percées pour ces 2 concentrations, 500 et 1000 mg/L, ont tout de même été réalisés et sont présentés dans la section suivante.

5.2 Comparaison de courbes de percées obtenues avec différentes doses de CAP

Des essais de courbes de percées ont été réalisés sur l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal ($\text{COD}_{\text{aff}} = 1,9 \text{ mg C/L}$) avec des concentrations de 500 et 1000 mg/L de CAP et un

temps de rétention hydraulique de 15 minutes. Ces essais correspondent au numéro 1 et 5 du Tableau 4-2. Les résultats sont présentés à la Figure 5-3 ci-dessous.

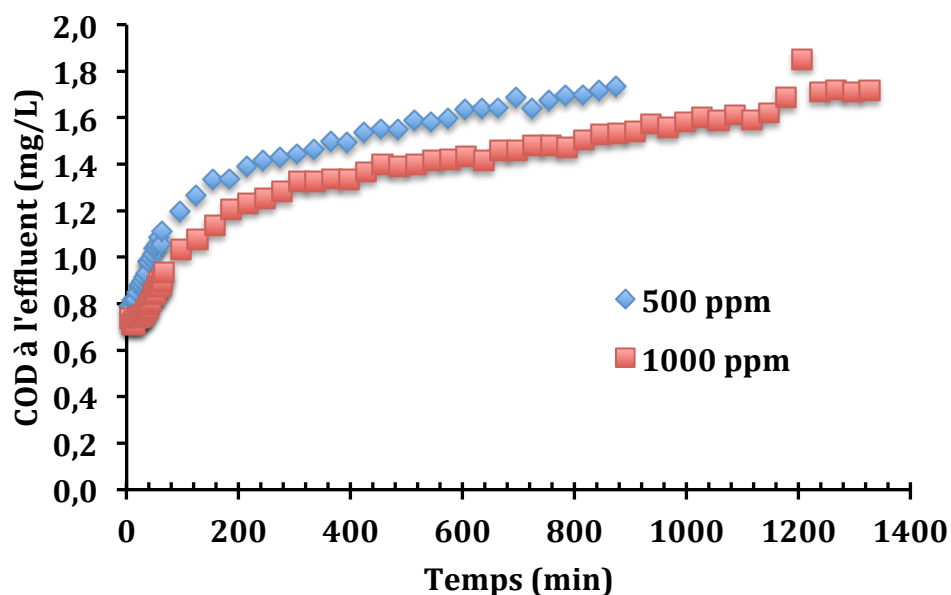


Figure 5-3: Courbe de percée avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal pour 500 et 1000 mg/L de CAP et un temps de rétention hydraulique de 15 minutes. (COD à l'effluent en fonction du temps)

Tel que mentionné dans le chapitre précédent, les axes des graphiques doivent être normalisés afin de comparer différentes concentrations de CAP. En effet, le CAP va s'épuiser plus rapidement lorsque sa concentration est plus faible. Il est alors nécessaire de changer l'incrément de temps pour le volume d'affluent auquel chaque masse de CAP est exposée, soit L eau/g CAP. Ceci permet de normaliser les résultats de courbes de percées en fonction de la dose et par association permet une comparaison de performance pour deux doses différentes (Figure 5-4).

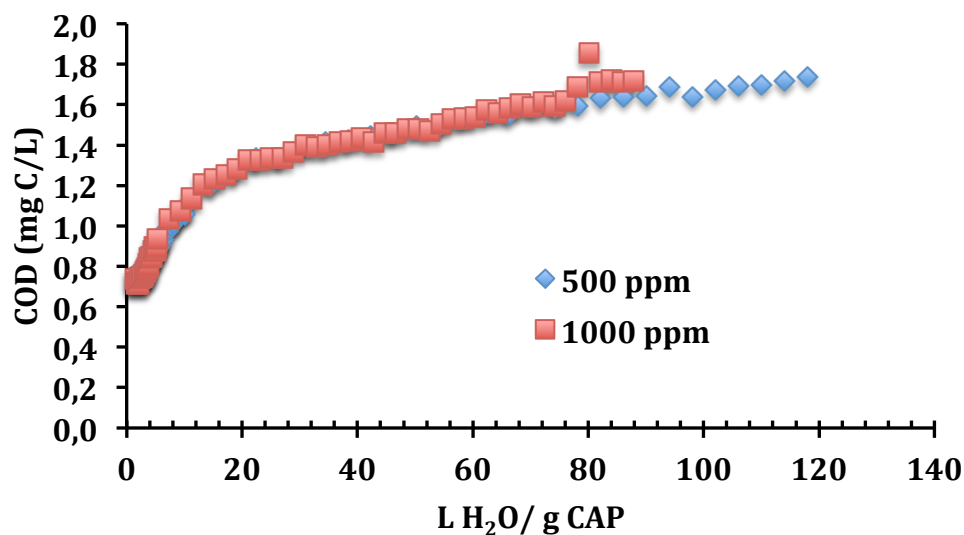


Figure 5-4: Courbe de percée avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal pour des doses de 500 et 1000 mg/L de CAP et un temps de rétention hydraulique de 15 minutes.

Les résultats démontrent que les courbes de percées pour différentes concentrations de CAP peuvent être comparées lorsque l'abscisse correspond au volume d'affluent auquel chaque masse de CAP est exposée. En effet, les deux courbes se superposent parfaitement. Les résultats obtenus confirment qu'il n'y a aucun intérêt pour le développement de la méthodologie d'avoir recours à des doses supérieures à 500 mg/L puisque la courbe de percée est identique mais exige beaucoup plus d'eau. Rappelons qu'une valeur de 100 L/g équivaut à un volume d'eau de 50 L utilisée avec une concentration de 500 mg/L. La dose de 500 mg CAP/L a donc été retenue pour la suite des essais puisqu'elle nécessite moins de temps et d'eau pour la réalisation d'essai de la courbe de percée.

Ensuite, la courbe de percée peut être exprimée en fonction de la concentration solide de COD dans le réacteur, q (mg COD adsorbé/g CAP), plutôt que par la concentration liquide de COD à l'effluent. De cette façon, la capacité d'adsorption est mieux représentée comme illustré à la Figure 5-5.

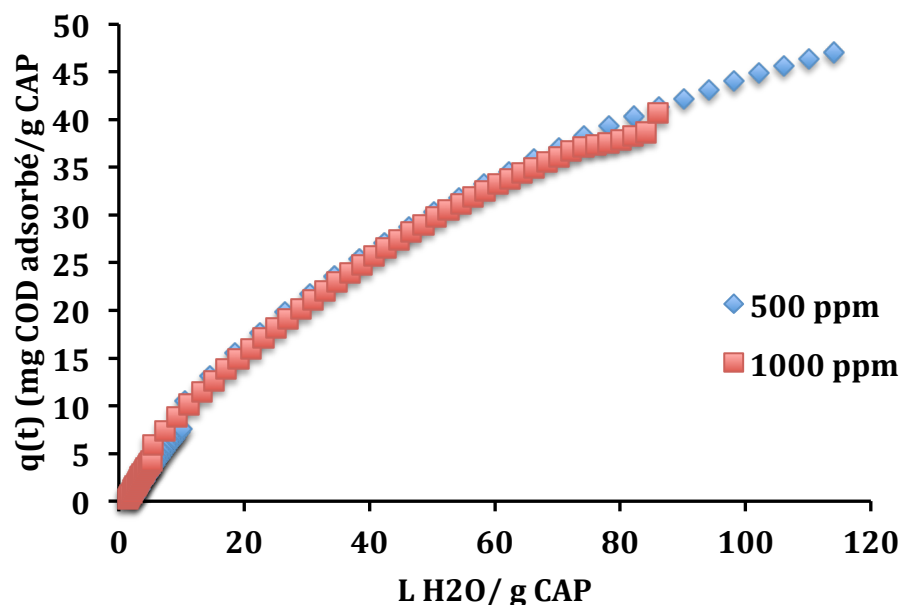


Figure 5-5: Courbe de percée avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal pour des doses de 500 et 1000 mg/L de CAP et un temps de rétention hydraulique de 15 minutes.

Encore une fois, ces axes normalisés permettent de comparer différentes concentrations de CAP pour un même type d'eau.

5.3 Courbes de percées avec plusieurs types d'eau

Afin de répondre au premier objectif du présent projet, des courbes de percées ont été réalisées avec trois types d'eau (l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal, 1,7 mg C/L; l'eau brute de l'usine Sainte-Rose, 7 mg C/L et l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose, 2,5 mg C/L). La Figure 5-6 ci-dessous représente les courbes de percées pour trois types d'eau différents et avec la même concentration de CAP, soit 500 mg/L. Les résultats obtenus confirment que la capacité d'enlèvement de la MON dépend du type d'eau, et par association de la matrice. En effet, plus la concentration de MON de l'eau à traiter est élevée, plus le CAP s'épuise rapidement (Figure 5-6). Le CAP est considéré épuisé lorsque la courbe devient une droite horizontale. Cette constatation est cohérente avec une étude précédente qui a démontré que l'adsorption est fonction de la concentration initiale d'adsorbat (Han et al., 2008). Ceci peut être expliqué par le fait qu'une concentration élevée d'adsorbat cause un blocage plus rapide des pores du CAP et une utilisation plus rapide des sites d'adsorption disponibles. On notera cependant qu'il aurait été préférable de

filtrer un plus grand volume d'eau sur les eaux de Ste-Rose car les courbes permettent difficilement d'identifier la capacité maximale d'adsorption du CAP.

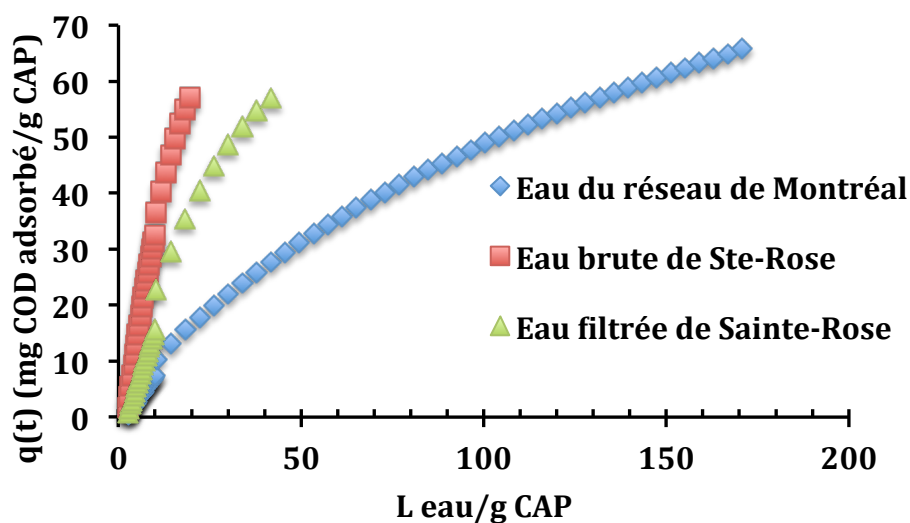


Figure 5-6 : Courbe de percée pour 500 mg/L de CAP avec 3 différents types d'eau pour un temps de rétention de 15 minutes. ($q(t)$ en fonction du L eau/g CAP)

5.4 Comparaison de courbes de percée avec différents diamètres de CAP

Un essai a été réalisé avec deux diamètres d'Aquasorb MP 23 différent. Un premier essai a été réalisé avec un CAP ayant un diamètre moyen (PAC-S; d_{50} 15-35 μm) et un deuxième essai a été réalisé avec CAP d'une taille plus faible (PAC-F; d_{50} 8-15 μm) (Figure 5-7).

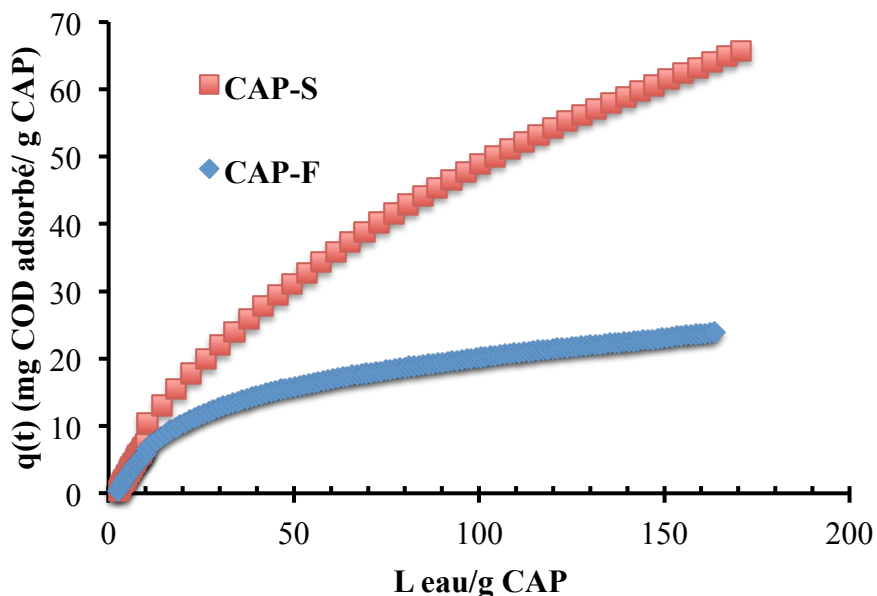


Figure 5-7: Courbe de percée avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal (1,7 mg C/L) en fonction de la taille du CAP pour une dose de 500 mg/L de CAP et 15 minutes de temps de rétention hydraulique.

Les résultats obtenus démontrent que la taille des particules de CAP a une influence sur la capacité d'adsorption. Tel que mentionné dans la revue de littérature, les particules ayant des diamètres plus petits s'épuisent plus rapidement (L eau/g CAP plus petit) puisque la distance entre la surface de charbon et les micropores est plus petite (I. N. Najm et al., 1990). Toutefois, il est également mentionné que la taille du CAP ne devrait pas avoir d'impact sur la capacité d'adsorption. Il est possible de constater à la Figure 5-7 que le CAP-F ayant un diamètre plus faible que le PAC-S a une capacité d'adsorption plus faible. Cette différence importante peut être expliquée par le blocage des pores du CAP qui diffère entre les deux tailles. En effet, si le CAP-F contient une moyenne de taille de pores plus petite, il y peut donc y avoir une plus grande proportion de la surface qui sera bloquée par les plus grosses molécules de matière organique. Pour mieux comprendre ces différences, il faudrait pouvoir compter sur une analyse de microporosité des deux produits. Au final, il ne sera pas possible de prédire la capacité d'adsorption du procédé OpalineTM avec un seul essai lorsque des diamètres différents de CAP seront utilisés. Les courbes de percées devraient donc être refaites pour chaque type de CAP utilisé.

5.5 Comparaison des courbes de percée pour différents temps de rétention hydraulique.

Afin d'évaluer l'impact du temps de rétention hydraulique sur les courbes de percées des courbes de percées ont été effectuées avec l'eau de distribution de Montréal (1,7 mg C/L), une concentration de 500 mg/L de CAP et deux temps de contacts différents, soit 15 et 30 minutes. (Figure 5-8). Les résultats obtenus démontrent que le temps de rétention hydraulique n'a pas d'impact significatif sur la courbe de percée, en particulier pour les valeurs de L/g faibles. Pour de telles conditions, l'adsorption est très rapide. Il est attendu que l'impact du TRH se fasse surtout sentir pour les CAP avec des âges plus élevés (et donc des L/g plus élevés). On discerne cet impact sur la figure 5-8 mais il aurait fallu opérer le réacteur de 30 minutes pour une plus longue durée afin de bien confirmer cet effet.

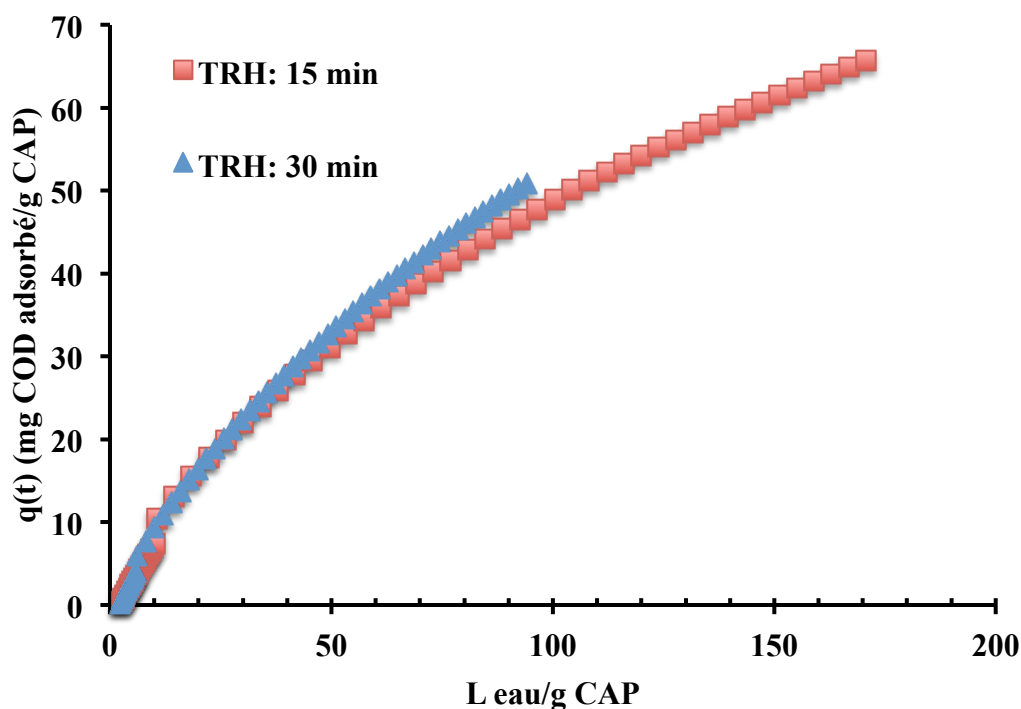


Figure 5-8: Courbe de percée avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal en utilisant des temps de rétention hydraulique différents (15 et 30 minutes) pour une dose de 500 mg/L et le même type de charbon.

5.6 Comparaison de courbes de percée obtenues avec différents volumes de réacteur

Afin d'évaluer l'impact du volume du réacteur sur la courbe de percée, un essai a été réalisé avec un réacteur plus petit. Plutôt que d'utiliser le réacteur de 400 mL, un essai a été fait avec un réacteur de 50 mL (Figure 5-9), l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal (1,7 mg C/L) et une concentration 500 mg/L de CAP et un diamètre de CAP de 15-35 μm (CAP-S). Un réacteur plus petit utilise une plus petite masse de CAP ce qui permet potentiellement l'utilisation d'un plus faible volume d'eau.

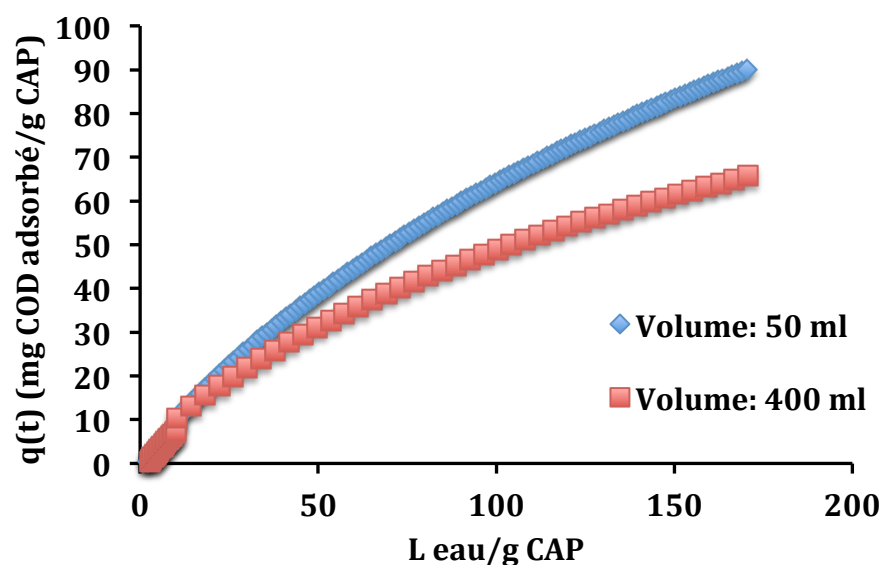


Figure 5-9: Courbe de percée avec l'eau du réseau de la Ville de Montréal selon des volumes de réacteurs différents (50 et 400 mL), une dose de 500 mg/L et un temps de rétention hydraulique de 15 minutes.

Les courbes de percées obtenues pour les deux réacteurs sont différentes. La capacité d'adsorption, $q(t)$, semble être meilleure dans le réacteur de 50 mL. Toutefois, puisque toutes les conditions d'opération sont identiques, on s'attendrait à deux courbes de percées identiques. Un duplicata a été réalisé et le résultat est semblable. De plus, un essai à une dose de 1000 mg/L a été fait dans le réacteur de 50 mL et les conclusions sont identiques pour les courbes de percées ayant la même dose, mais un volume de réacteur différent. Cette différence peut être expliquée par une déposition interne du CAP qui est différente. Toutefois, il n'est pas possible de confirmer cette hypothèse puisqu'une mesure de déposition n'a pas été faite.

5.7 Modélisation des courbes de percées à l'aide de modèles empiriques et modèles de diffusion.

5.7.1 Modèles cinétiques empiriques

Chaque courbe de percée a été modélisée selon les modèles empiriques pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre. Les valeurs qui sont contrôlé par l'advection n'ont pas été considérées dans les modèles cinétiques. Le graphique pour illustrer le modèle du pseudo-deuxième ordre a d'abord été fait afin de déterminer le q_e . Tel que décrit à l'Équation 2-6, le q_e correspond à l'inverse de la pente d'une courbe de tendance de $t/q(t)$ en fonction de t .

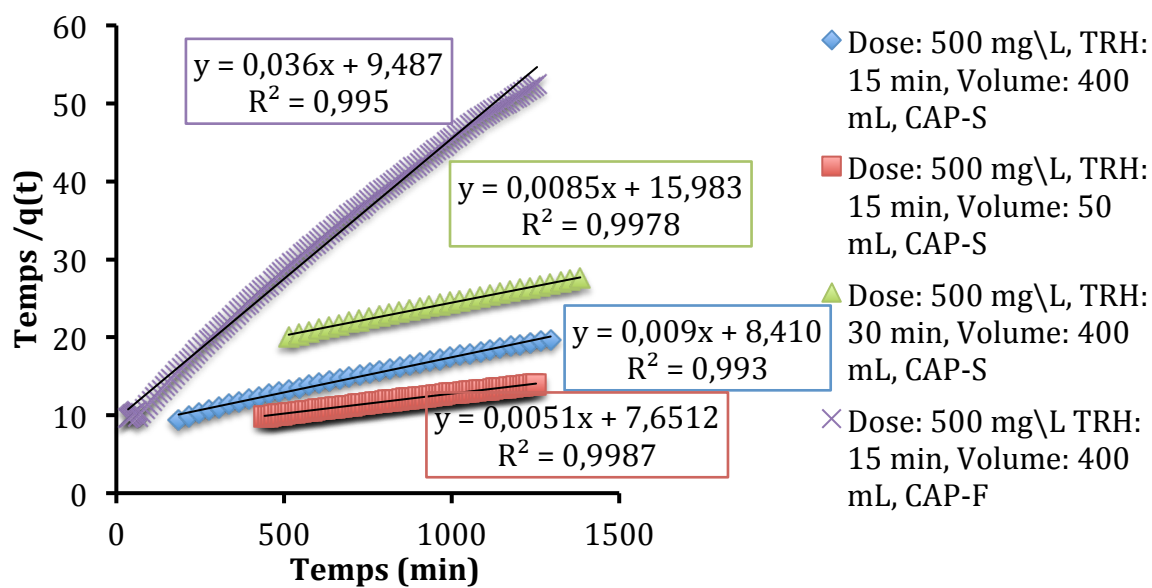


Figure 5-10: Modèle pseudo-deuxième ordre avec les essais sur l'eau de du réseau distribution de la Ville de Montréal

Puisque les courbes de tendances représentent bien les valeurs expérimentales ($R^2 > 0,99$), il est acceptable d'utiliser le q_e provenant de ces équations. Il est donc possible de tracer les modèles pseudo-premier ordre pour les mêmes essais utilisant l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal.

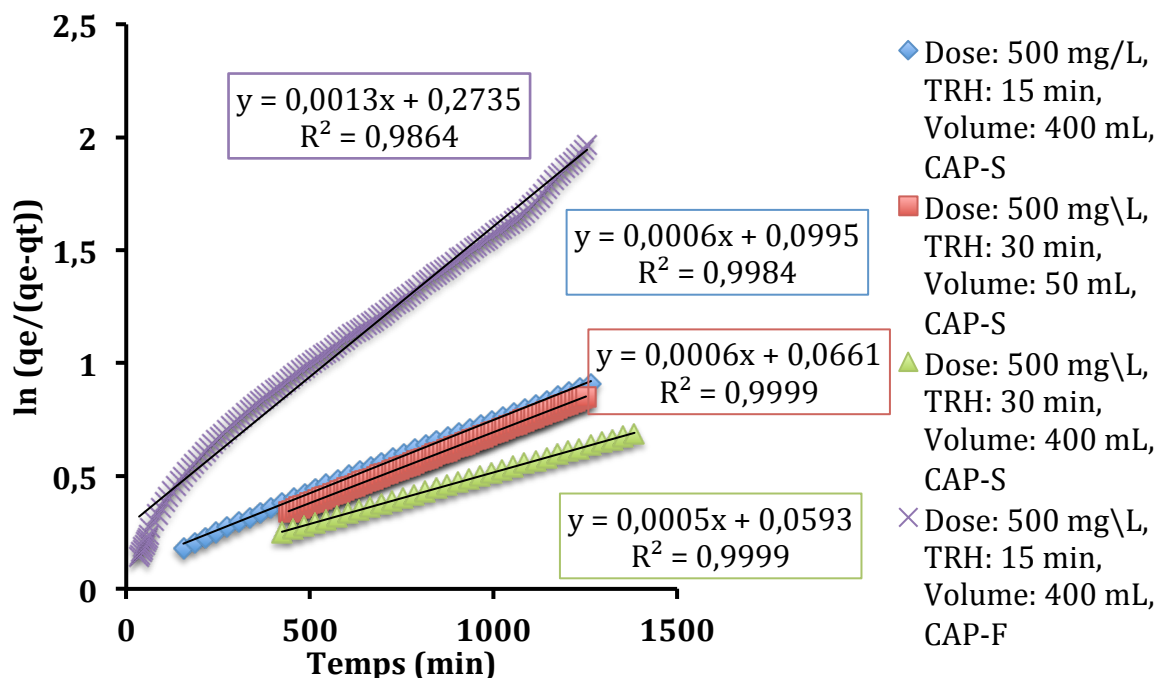


Figure 5-11: Modèle pseudo-premier ordre avec les essais sur l'eau du réseau de distribution de Montréal

Le modèle pseudo-premier ordre représente bien les valeurs expérimentales puisque les R^2 sont tous supérieurs à 0,98. Il est donc possible de confirmer que les deux modèles empiriques permettent de bien représenter les valeurs expérimentales.

De plus, ces modèles peuvent être appliqués aux essais menés avec l'eau brute et l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose.

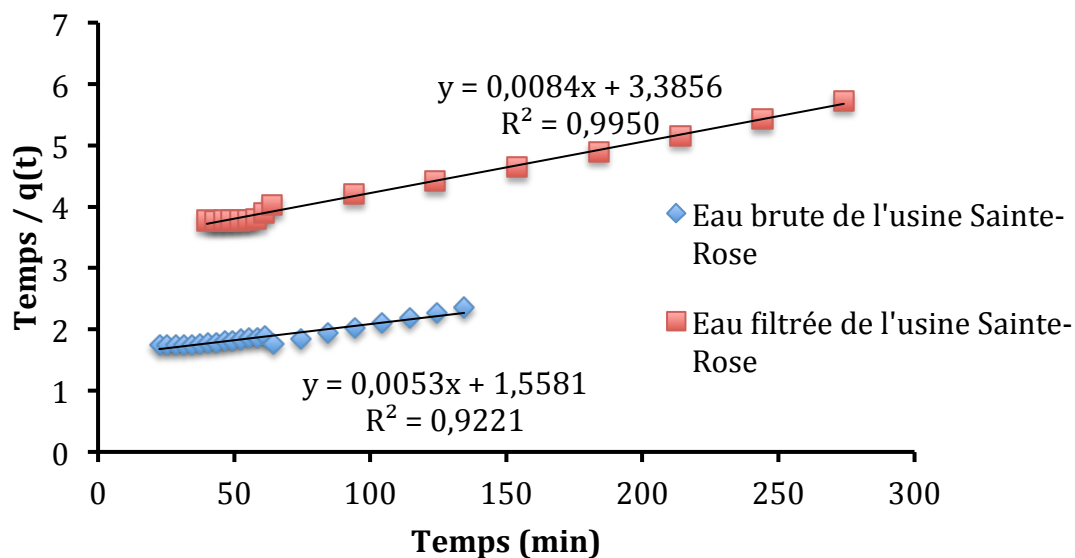


Figure 5-12: Modèle pseudo-deuxième ordre avec les essais sur l'eau brute et l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose, une dose de 500 mg/L de CAP-S et un TRH de 15 min.

Le modèle pseudo-deuxième ordre représente bien les valeurs expérimentales des courbes de percées. Les q_e utilisés pour le modèle pseudo-premier ordre présenté ci-dessous proviennent des résultats du modèle pseudo-deuxième ordre.

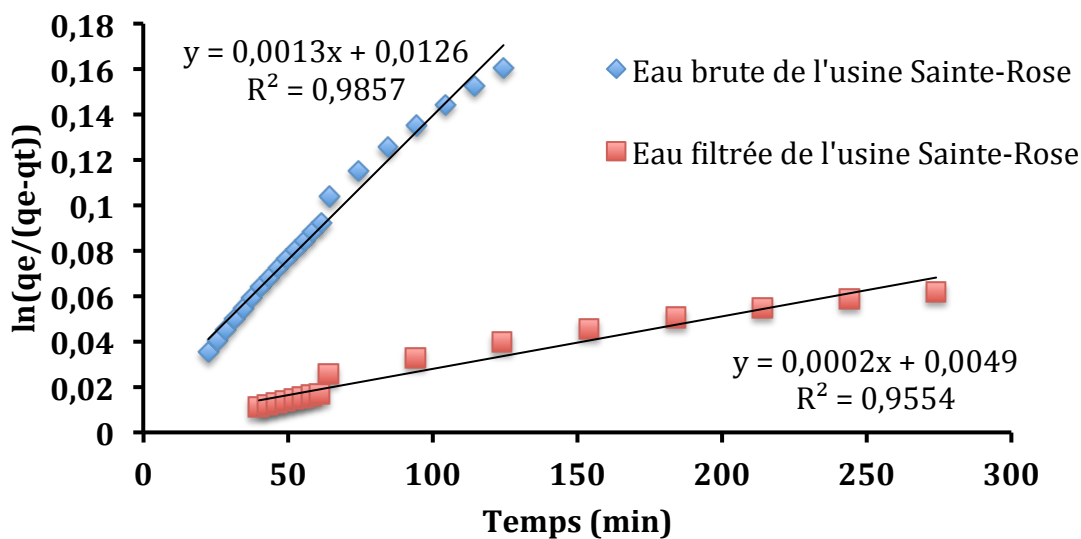


Figure 5-13: Modèle pseudo-premier ordre avec les essais sur l'eau brute et l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose, une dose de 500 mg/L de CAP-S et un TRH de 15 min.

Ce modèle représente bien les valeurs expérimentales puisque les R^2 sont supérieurs à 0,95. Tel que décrit dans la revue de la littérature, le meilleur modèle dépend de la concentration d'adsorbant dans la solution. À des concentrations élevées d'adsorbat, le pseudo-premier ordre est généralement le meilleur modèle pour prédire l'adsorption (Azizian, 2004). Ceci peut être perçu particulièrement avec l'eau brute de l'usine Sainte-Rose. Pour tous les essais, les deux modèles semblent représenter très bien les données expérimentales puisque les coefficients de détermination (R^2) sont très élevés.

Tableau 5-1: synthèse des coefficient de détermination pour les deux modèles cinétiques

| Type d'eau | Conc. CAP (mg/L) | TRH (min) | Volume (mL) | type de CAP | R^2 pseudo-premier ordre | R^2 Pseudo deuxième ordre |
|---|------------------|-----------|-------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|
| Eau du réseau de distribution de Montréal | 500 | 15 | 400 | PAC-S | 0,9864 | 0,99479 |
| Eau du réseau de distribution de Montréal | 500 | 15 | 50 | PAC-S | 0,99842 | 0,99782 |
| Eau du réseau de distribution de Montréal | 500 | 30 | 400 | PAC-S | 0,99994 | 0,99317 |
| Eau du réseau de distribution de Montréal | 500 | 15 | 400 | PAC-F | 0,9999 | 0,99871 |
| Eau brute de l'usine Sainte-Rose | 500 | 15 | 400 | PAC-S | 0,98569 | 0,92206 |
| Eau filtrée de l'usine Sainte-Rose | 500 | 15 | 400 | PAC-S | 0,95536 | 0,99504 |

5.7.2 Modèle de diffusion

Les courbes de percées n'ont pas été modélisées avec le modèle HSDM. Tel que précisé dans la méthodologie, aucune étude précédente n'a utilisé des réacteurs de type Actiflo® Carb et donc les équations développées ne sont pas appropriées pour ce type de réacteur. La simulation de l'Actiflo® Carb effectué au laboratoire traite l'eau de façon continue, mais le CAP est ajouté au début de l'essai et reste dans le réacteur jusqu'à épuisement. Ce n'est donc pas un réacteur CSTR où le CAP quitterait avec le réacteur. Toutefois, les analyses ont été tentées avec les équations d'un réacteur parfaitement mélangé du modèle HSDM. Tel que présenté dans les tableaux résumés des résultats trouvés à l'annexe A, aucune méthode n'a permis d'obtenir des résultats satisfaisants de paramètres K , $1/n$ et D_s attendus (par rapport à des valeurs normales attendues pour ce type de paramètres). Il est donc juste d'affirmer que le réacteur de ce projet qui simule l'Actiflo® Carb ne peut être modélisé par les équations du modèle HSDM d'un réacteur CSTR.

5.8 Isothermes de Freundlich

Des essais d'isothermes ont été réalisés pour les 3 types d'eaux à l'étude afin de déterminer les paramètres de Freundlich, soit K et $1/n$. Ces essais sont utiles afin de caractériser les eaux à l'étude. L'isotherme de Freundlich est décrite à l'Équation 2-2.

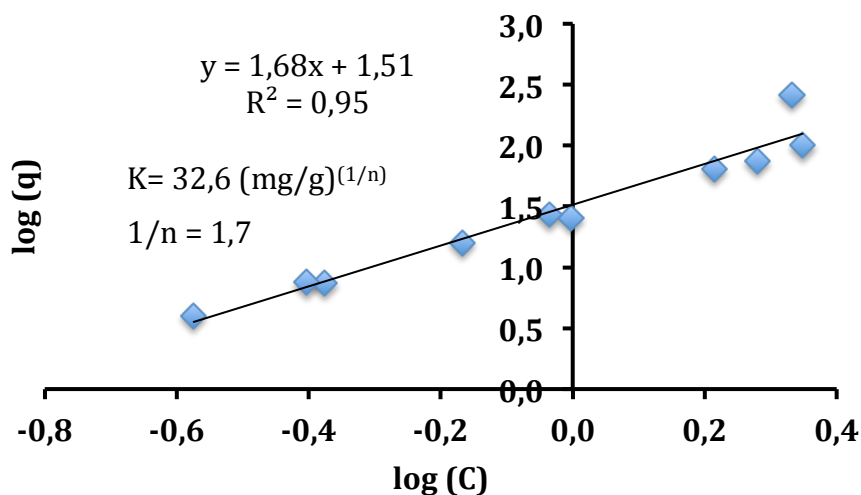


Figure 5-14: Courbe d'isotherme de Freundlich avec l'eau du réseau de distribution de la Ville Montréal

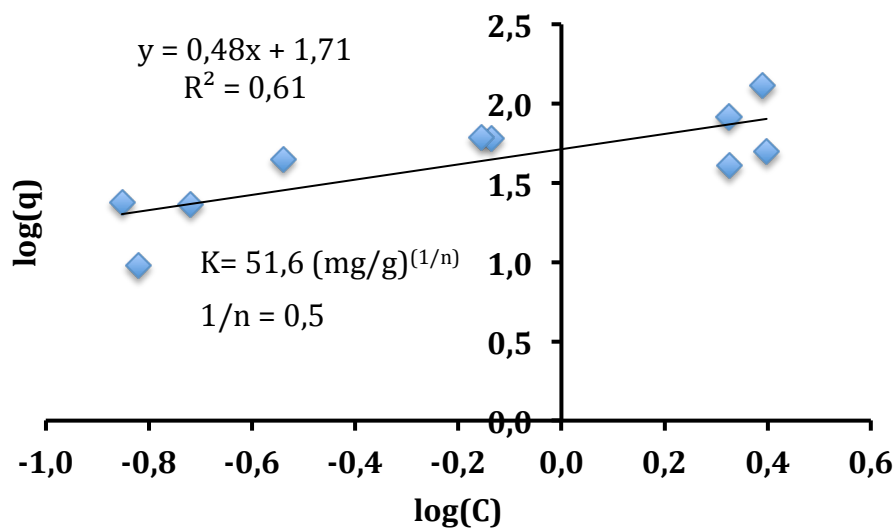


Figure 5-15: Courbe d'isotherme de Freundlich avec l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose

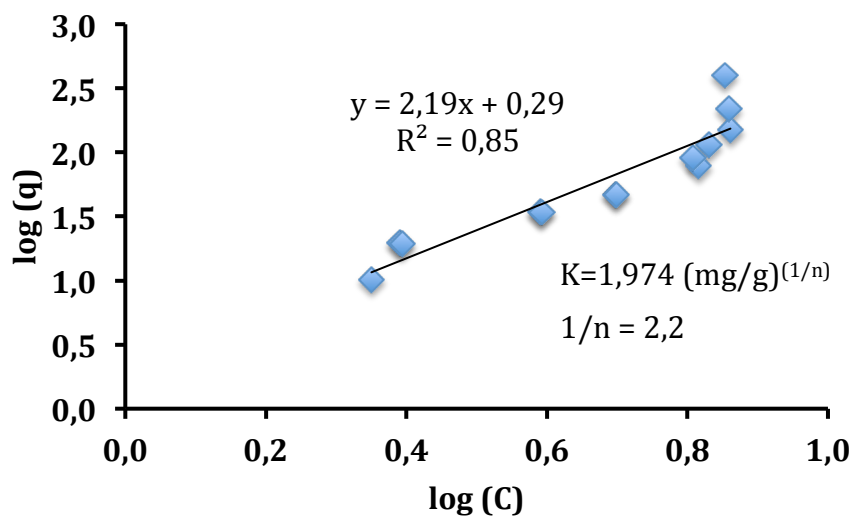


Figure 5-16: Courbe d'isotherme de Freundlich avec l'eau brute de l'usine Sainte-Rose

Le résultat des paramètres de Freundlich obtenus est présenté au Tableau 5-2.

Tableau 5-2: résultats des paramètres de Freundlich pour les 3 types d'eaux testées.

| | K (mg COD adsorbé/g CAP) | $1/n$ |
|---|----------------------------|-------|
| Eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal | 32,7 | 1,7 |
| Eau filtrée de l'usine Sainte-Rose | 51,6 | 0,5 |
| Eau brute de l'usine Sainte-Rose | 1,97 | 2,2 |

Selon la littérature, les valeurs du paramètre K , ce qui décrit la capacité d'adsorption, devraient se situer entre 1 et 100 (Worch, 2012). Les valeurs de K des essais avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal et l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose sont cohérentes avec la littérature, malgré le fait que l'isotherme de l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose est peu précise. Toutefois, la valeur de K pour l'eau brute de l'usine Sainte-Rose se situe très près de la borne inférieure de la plage recommandée.

Selon la littérature, le paramètre $1/n$, qui décrit l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat, est inférieur à 1 lorsque l'adsorption est favorable et supérieure à 1 lorsque l'adsorption est non favorable (Worch, 2012). Seulement l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose semble favorable pour une adsorption. Toutefois, cette isotherme est peu précise. En effet, la courbe de régression de cet essai a un coefficient de détermination (R^2) assez faible à 0,61 (Figure 5-15). Les essais avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal et l'eau brute de l'usine Sainte-Rose démontrent une adsorption non favorable. Tel qu'indiqué dans la littérature, l'augmentation de la concentration des composés adsorbables devrait diminuer la valeur de $1/n$, donc augmenter l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat (J.C. Crittenden & Weber Jr., 1978). L'eau brute de l'usine Sainte-Rose a une quantité plus importante de matière organique que l'eau du réseau de distribution de Montréal, mais le $1/n$ est plus élevé. Toutefois, contrairement à la littérature, les essais n'ont pas été effectués avec de l'eau ayant uniquement le composé à l'étude. Les différents composés présents dans l'eau affectent la capacité d'adsorption (Ding, Snoeyink, Marinas, Yue,

& Economy, 2008). C'est possiblement pour cette raison que l'eau brute de l'usine Sainte-Rose a une faible affinité avec le CAP, malgré la concentration élevée en matière organique.

5.9 Prédire la capacité d'adsorption selon une distribution d'âge de CAP

Un outil de calcul sous format *Excel* a été élaboré afin de déterminer l'âge moyen de CAP ainsi que la concentration nécessaire de CAP à maintenir dans le réacteur pour un abattement de COD voulu. Cet outil de calcul utilise les essais de courbes de percées effectués en laboratoire. Les résultats sont donc spécifiques pour chaque type d'eau. Plusieurs simulations ont été faites en imposant des abattements et des temps de rétention hydraulique différents. La dose équivalente de CAP peut être calculée avec l'Équation 5-1 suivante :

$$Dose\ équivalente\ de\ CAP = \frac{C_{CAP}}{\hat{age}\ moyen * TRH} \quad \text{Équation 5-1}$$

Où C_{CAP} correspond à la concentration de CAP (mg/L) et TRH au temps de rétention hydraulique (min).

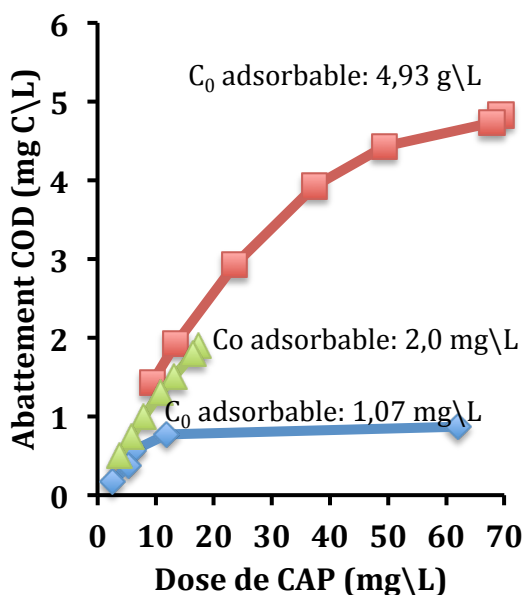


Figure 5-17: Abattement en COD en fonction de la dose de CAP pour un même temps de contact de 15 minutes. Ces résultats sont trouvés en imposant des concentrations différentes de COD à l'effluent.

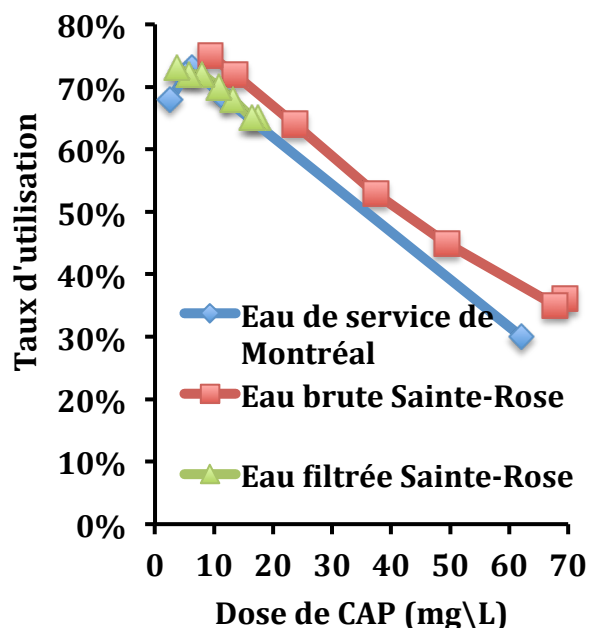


Figure 5-18: Taux d'utilisation du CAP en fonction de la dose de CAP pour différents types d'eau selon l'outil de calcul. Le pas de temps utilisé correspond au temps de rétention hydraulique.

Cette dose équivalente permet de comparer directement la consommation moyenne de CAP pour deux réacteurs ayant des conditions opératoires différentes (C_{CAP} , TRH et âge moyen). Ainsi, il est possible d'évaluer la dose de CAP nécessaire selon l'abattement voulu. Les courbes se stabilisent à la valeur de COD adsorbable selon le type d'eau. Ces résultats permettent d'optimiser la dose de CAP nécessaire. Il est également important d'évaluer le pourcentage d'utilisation du CAP dans le procédé (γ , voir Équation 2-15). En effet, une utilisation maximale du CAP permet de diminuer les coûts d'opération du procédé. Ce pourcentage d'utilisation du CAP est calculé selon l'Équation 5-2.

$$\gamma = \frac{q_{moyen}}{q_e} \times 100 = \frac{\sum(F(i) - F(i-pas\ de\ temps) \cdot q_i)}{q_e} \times 100 = \% d'utilisation \quad \text{Équation 5-2}$$

Où $F(i)$ correspond à la fraction de CAP sortant du réacteur ayant eu un temps de contact égal et inférieur à i , q_i à la capacité d'adsorption pour le temps i et q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre. Afin de déterminer la fraction de CAP ayant un temps de contact qui correspond seulement au temps i , il est nécessaire de soustraire le $F(i)$ par celui du temps de contact précédent. Un pas de temps de 15 min est utilisé dans l'outil de calcul afin de limiter la lourdeur du calcul.

Comme illustré à la Figure 5-18, les caractéristiques de l'eau à traiter a peu d'influence sur le taux d'utilisation du CAP, donc de la concentration de COD adsorbable présent à l'affluent. Tel que mentionné, l'idéal est d'utiliser davantage la capacité d'adsorption du CAP, toutefois ceci implique l'utilisation d'une faible dose de CAP, ce qui résulte d'un faible abattement de COD, tel que perçu à la Figure 5-17. Il est donc important de faire un compromis entre le taux d'utilisation du CAP et l'abattement de COD afin d'optimiser le procédé.

Des simulations ont également été faites avec l'outil de calcul en changeant le temps de rétention hydraulique du CAP. Une comparaison est faite entre les deux temps de contacts choisis, soit 15 et 30 minutes (Figure 5-19, Figure 5-20 et Figure 5-21)

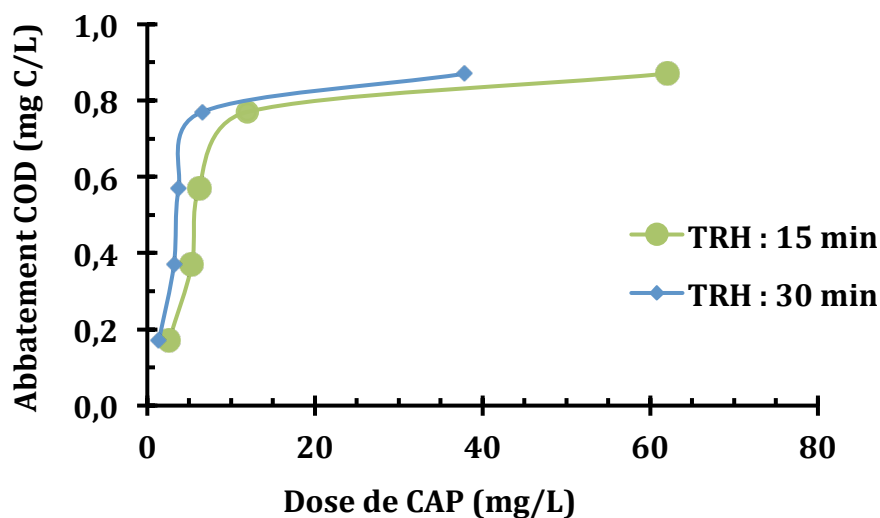


Figure 5-19 : Abattement de COD en fonction de la dose de CAP pour différents temps de résidence hydraulique avec l'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal

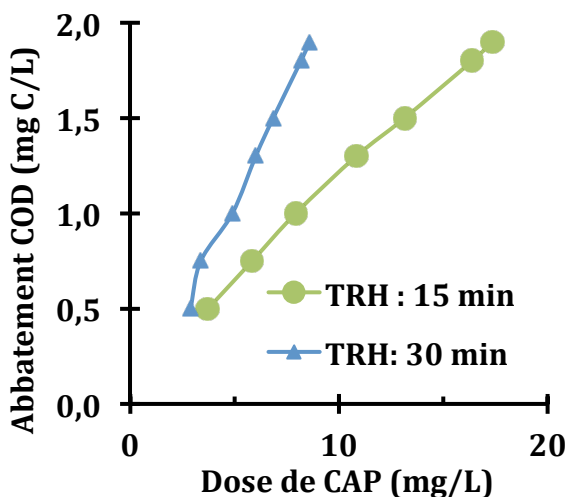


Figure 5-20 : Abatement de COD en fonction de la dose de CAP pour différents temps de résidence hydraulique pour l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose

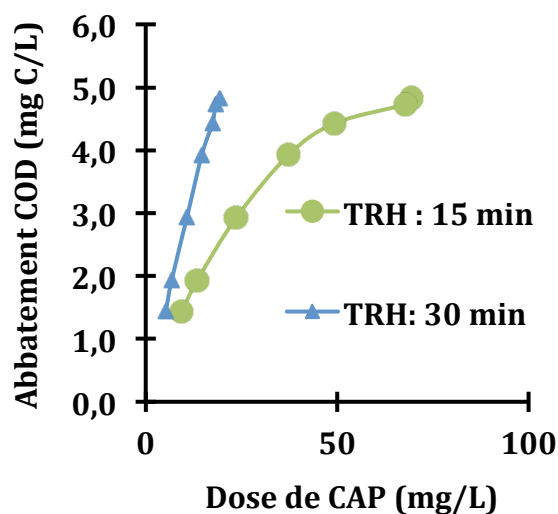


Figure 5-21: Abatement de COD en fonction de la dose de CAP pour différents temps de résidence hydraulique pour l'eau brute de l'usine Sainte-Rose.

Ces résultats confirment qu'en augmentant le temps de rétention hydraulique, la dose de CAP nécessaire pour un même abatement de COD diminue. Cette différence est encore plus remarquable lorsque la concentration initiale d'adsorbat est plus élevée comme pour l'eau brute et l'eau filtrée de l'usine Sainte-Rose.

L'outil de calcul développé pour prédire la performance du procédé OpalineTM permet d'optimiser la dose de CAP nécessaire. Tel que mentionné précédemment, cette optimisation se fait avec uniquement un essai de laboratoire de courbe de percées, qui demande peu d'eau (environ 40L selon la qualité de l'eau) et de temps (24h). Ensuite, quelques simulations à l'aide du logiciel Excel permettent de connaître la dose de CAP nécessaire selon abatement de COD en considérant un temps de rétention hydraulique et une distribution d'âge de CAP. Cet outil est alors une méthode peu coûteuse afin d'évaluer la pertinence et l'efficacité d'un procédé d'adsorption par CAP, tel que l'OpalineTM. Cette méthode permet également d'optimiser la dose de CAP à ajouter dans un procédé existant en identifiant par simulation des conditions optimales d'opération.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

L'objectif général de cette étude est de développer une méthode rapide à l'échelle laboratoire afin de prédire la performance du procédé OpalineTM pour l'abattement de la MON. Les expérimentations et les modélisations faites dans le cadre de ce projet de recherche ont permis d'atteindre les objectifs spécifiques ainsi que de valider les hypothèses posées.

Objectif 1 : Comparer la capacité d'adsorption selon la qualité de l'eau.

Les essais réalisés en laboratoire permettent d'effectuer des courbes de percées. Ces essais nécessitent peu d'eau et sont réalisés en peu de temps (environ 24 heures). La quantité d'eau nécessaire pour l'essai dépend de la concentration de COD adsorbable présente. Plus il y a de MON présente dans l'eau à traiter, plus le CAP va s'épuiser rapidement (e.g. 40L d'eau du réseau de distribution de la Ville de Montréal à 1,7 mg COD/L était suffisant). Il est possible de comparer les courbes de percées obtenues à l'aide de différentes eaux en ayant recours à un flux normalisé selon la dose de CAP (L eau/ g CAP). Cependant, les courbes de percées sont similaires lorsque le même type d'eau est utilisé à des doses de CAP différents. L'hypothèse des courbes de percées a pu être validée comme méthode simple et rapide de suivi d'enlèvement de la matière organique en fonction du temps.

Objectif 2 : Comparer la percée pour différents diamètres.

Des essais de courbes de percées ont été réalisés avec des CAP de tailles différentes. L'hypothèse posée affirme que le CAP de taille différente aura un impact sur la courbe de percée. Les résultats obtenus ont permis de valider cette hypothèse. Le CAP ayant un plus petit diamètre a une capacité d'adsorption plus faible.

Objectif 3 : Comparer la percée pour différents temps de rétention hydraulique.

Des essais de courbes de percées ont été réalisés afin d'évaluer l'impact de temps de rétention hydraulique. Les résultats obtenus démontrent que le temps de rétention hydraulique n'a pas d'effet, particulièrement pour un âge de CAP faible. Toutefois, une différence entre les courbes est perceptible à la fin de l'essai. L'hypothèse que le TRH a peu d'impact sur la courbe de percée ne peut donc être validée. Des essais supplémentaires devront être réalisés afin d'étudier l'ampleur de l'impact de ce paramètre.

Objectif 4 : Modéliser les courbes de percées à l'aide des modèles empiriques, pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre.

Les modélisations ont été faites avec des essais de courbes de percées pour différentes conditions. Les résultats permettent de conclure que les deux modèles représentent bien les valeurs expérimentales. L'hypothèse est validée puisque les coefficients de régression (R^2) pour tous les essais sont supérieurs à 0,95. Seul l'essai avec l'eau brute de l'usine Sainte-Rose démontre que le modèle pseudo-deuxième ordre n'est pas représentatif ($R^2=0,92$). En effet, le modèle pseudo-premier ordre est plus adéquat lorsque les concentrations initiales d'adsorbat sont plus élevées, tel que l'eau brute de l'usine Sainte-Rose.

Objectif 5 : Prédire la capacité d'enlèvement à l'équilibre d'une suspension de CAP vieilli en considérant la modélisation de la distribution d'âge de CAP.

Un outil de calcul sous format *Excel* permet de modéliser le procédé OpalineTM en utilisant la courbe de percée tout en considérant la distribution d'âge de CAP. Cet outil permet d'établir la dose de CAP optimale pour un enlèvement de COD voulu. Une optimisation de la dose peut également être faite en considérant le temps de rétention hydraulique. La modélisation permet d'évaluer le pourcentage d'utilisation de CAP dans le but de réduire les frais d'exploitation du procédé. Toutefois, un compromis doit être fait entre le taux d'utilisation et l'abattement de COD. L'hypothèse que les courbes de percées peuvent prédire la capacité d'adsorption de CAP vieilli est ainsi validée.

RECOMMANDATIONS

Les résultats obtenus ont démontré qu'il est possible de prédire la performance du procédé OpalineTM en faisant des essais de laboratoire et en modélisant la distribution d'âge du CAP. Toutefois, une validation à l'échelle réelle devra être faite.

De plus, tel que précédemment mentionné, il n'a pas été possible d'appliquer le modèle HSDM pour prédire la capacité d'adsorption du CAP en raison des équations qui ne s'applique pas au type de réacteur utilisé. Il serait intéressant de développer les équations appropriées au réacteur utilisé dans les essais de laboratoire, soit un réacteur CSTR avec recirculation de CAP. Le modèle HSDM serait peut-être plus adapté pour l'intégration des résultats de courbe de percée dans l'outil de calcul *Excel* plutôt que le modèle pseudo-deuxième ordre.

Seulement l'enlèvement de la matière organique a été considéré dans le cadre de ce projet de recherche. Pourtant, le CAP peut aussi être utilisé pour l'enlèvement des micropolluants. Il serait donc intéressant de faire des courbes de percées en considérant des micropolluants, puis d'intégrer les modèles de prédiction d'abattement de micropolluants dans l'outil de calcul afin de prédire la performance. L'outil de calcul permettrait également d'intégrer la compétition des sites d'adsorption entre la matière organique et les micropolluants. L'élaboration de telles équations permettrait de modéliser la performance complète du procédé OpalineTM.

BIBLIOGRAPHIE

- INSPQ. (2013). Atrazine et ses métabolites. from <https://http://www.inspq.qc.ca/eau-potable/atrazine>
- Ahmad, A. A., & Hameed, B. H. (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 298-303.
- Ahnert, F., Arafat, H. A., & Pinto, N. G. (2003). A study of the influence of hydrophobicity of activated carbon on the adsorption equilibrium of aromatics in non-aqueous media. *Adsorption*, 9, 311-319.
- Allen, S. J., McKay, G., & Porter, J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 322-333.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), & Water Environment Federation (WEF). (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 5). Washington, D.C.: American Public Health Association.
- Andersson, A., Laurent, P., Kihn, A., Prévost, M., & Servais, P. (2001). Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment. *Water Research*, 35(12), 2923-2934.
- Archer, A. D., & Singer, P. C. (2006). An evaluation of the relationship between SUVA and NOM coagulation using the ICR database. *Journal of the American Water Works Association*, 98(7), 110-123.
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*.
- Barnes, K. K., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Meyer, M. T., Barber, L. B., & Focazio, M. J. (2004). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in ground water resources. *Ground Water Monitoring and Remediation*, 24(2), 119-126.
- Bernier, A. (2015). *Caractérisation de la matière organique des eaux naturelles et traitées par spectroscopie de fluorescence 3D*. Université de Laval.
- Bieroza, M., Baker, A., & John, B. (2009). Relating freshwater organic matter fluorescence to organic carbon removal efficiency in drinking water treatment. *Science of the Total Environment*, 407(5), 1765-1774.
- Bose, P., & Reckhow, D. A. (2007). The effect of ozonation on natural organic matter removal by alum coagulation. *Water Research*, 41(7), 1516-1524. doi: 10.1016/j.watres.2006.12.027
- Boyer, T. H., Singer, P. C., & Aiken, G. R. (2008). Removal of dissolved organic matter by anion exchange: effect of dissolved organic matter properties. *Environ Sci Technol*, 42(19), 7431-7437.

- Bruce, D., Westerhoff, P., & Brawley-Chesworth, A. (2002). Removal of 2-methylisoborneol and geosmin in surface water treatment plants in Arizona. *Journal of water supply : research and technology. AQUA (Print)*, 51.4, 183.
- Bulut, E., Ozacar, M., & Sengil, A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(3).
- Campos, C., Marinas, B. J., Snoeyink, V. L., Baudin, I., & Laine, J.-M. (1998). Adsorption of trace organic compounds in CRISTAL[®] processes. *Desalination*, 117(1-3), 265-271. doi: 10.1016/S0011-9164(98)00115-5
- Çeçen, F., & Aktas, Ö. (2012). Activated carbon for water and wastewater treatment integration of adsorption and biological treatment. 1st edition. from <http://site.ebrary.com/id/10577595>
- Charest, S. (2009). *Étude d'un procédé hybride charbon actif en poudre/ultrafiltration pour le traitement de l'eau potable* (Maîtrise ès Sciences Appliquées (M.Sc.A.)), École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada. Retrieved from PDF dans le répertoire Étudiants/AAAAEtudiant_EndNote2011/PUBLICATIONS_Electroniques France
- Chern, J. M., & Chien, Y. W. (2002). Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. *Water Research*, 36(3), 647-655.
- Chowdhury, Z. K., Summers, R. S., Westerhoff, G. P., Leto, B. J., Nowack, K. O., Corwin, C. J., & Passantino, L. B. (2013). *Activated carbon : Solutions for improving water quality*. Denver: American Water Works Association.
- Crittenden, J. C., H., B. J., & Montgomery, W. H. (2012). *MWH's water treatment : Principles and design*. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons.
- Crittenden, J. C., Reddy, P. S., Arora, H., Trynoski, J., Hand, D. W., Perram, D. L., & Summers, R. S. (1991). Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests. *Journal of the American Water Works Association*, 83(1), 77-87.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., & Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's water treatment: principles and design, 3rd edition*: John Wiley and Sons, Inc.
- Crittenden, J. C., & Weber Jr., W. J. (1978). Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: single-component model verification. *Journal of Environmental Engineering Division*, 104(3), 433-443.
- Crompton, T. R. (2003). *Determination of anions in natural and treated waters*.
- Croué, J. P., Korshin, G. V., & Benjamin, M. (2000). Characterization of natural organic matter in drinking water (pp. 372). Denver, Colorado, USA: American Water Works Association Research Foundation (AWWARF),.
- Dabrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review. *Chemosphere*, 58(8), 1049-1070. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.067
- Danielsson, L. G. (1982). On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters. *Water Research*, 16(2), 179-182.

- Ding, L., Snoeyink, V. L., Marinas, B. J., Yue, Z., & Economy, J. (2008). Effects of powdered activated carbon pore size distribution on the competitive adsorption of aqueous atrazine and natural organic matter. *Environmental Science and Technology*, 42(4), 1227-1231.
- Dvorak, B. I., & Maher, M. K. (1999). GAC Contactor Design for NOM Removal: Implications of EBCT and Blending. *Journal of Environmental Engineering*, 125(2).
- Edzwald, J. K. (2011). *Water quality and treatment: A handbook on drinking water, sixth edition*: American Water Works Association (AWWA).
- Edzwald, J. K., & Association, A. W. W. (2011). *Water quality & treatment : a handbook on drinking water*. New York: McGraw-Hill.
- Edzwald, J. K., & Kaminski, G. S. (2009). A practical method for water plants to select coagulant dosing. *Journal of the New England Water Works Association NEWWA*, 123(1), 11-27.
- Edzwald, J. K., & Tobiasson, J. E. (1999). Enhanced coagulation: us requirements and a broader view. *Water Science and Technology*, 40(9), 63-70.
- EPA. (1991). Engineering bulletin - granular activated carbon treatment. *EPA/520/2-91/024*.
- Fabris, R., Chow, C., Drikas, M., & Eikebrokk, B. (2008). Comparison of NOM in selected Australian and Norwegian drinking waters. *Water Research*, 42(15), 4188-4196.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
- Ghiaci, M., Abbaspur, A., Kia, R., & Seyedeyn-Azad, F. (2004). Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. *Separation and Purification Technology*, 40(3), 217-229.
- Gillogly, T. E. T., Snoeyink, V. L., Elarde, J. R., Wilson, C. M., & Royal, E. P. (1998). ¹⁴C-MIB adsorption on PAC in natural water. *Journal of the American Water Works Association*, 90(1), 98-108.
- Gouvernement du Canada. (2016). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada - Le chlore Document technique. from <http://canadiensensante.gc.ca/publications/healthy-living-vie-saine/water-chlorine-chlore-eau/index-fra.php?page=3>
- Grünwald, A., Stastny, B., Slavickova, K., & Slavicek, M. (2002). Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters. *Acta Polytechnica*, 42(2).
- Haarhoff, J., Kubare, M., Mamba, B., Krause, R., Nkambule, T., Matsebula, B., & Menge, J. (2010). NOM characterization and removal at six Southern African water treatment plants. *Drinking Water Engineering and Science*, 3(1).
- Hallé, C. (2009). *Biofiltration in Drinking Water Treatment: Reduction of Membrane Fouling and Biodegradation of Organic Trace Contaminants*. (Doctor of Philosophy), University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada. Retrieved from http://uwspace.uwaterloo.ca/bitstream/10012/5022/1/CHalle_Thesis_160210_1901_FINAL_SUBMISSION.pdf
- Halling-Sorensen, B., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Holten Lützhof, H. C., & Jorgensen, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - a review. *Chemosphere*, 36(2), 357-393.

- Han, R., Wang, Y., Zhao, X., Wang, Y., Xie, F., Cheng, J., & Tang, M. (2008). Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, 245(1-3).
- Her, N., Amy, G., Chung, J., Yoon, J., & Yoon, Y. (2008). Characterizing dissolved organic matter and evaluating associated nanofiltration membrane fouling. *Chemosphere*, 70(3), 495-502.
- Her, N., Amy, G., Foss, D., & Cho, J. (2002). Variations of molecular weight estimation by HP-size exclusion chromatography with UVA versus online DOC detection. *Environmental Science and Technology*, 36(15), 3393-3399.
- Ho, Y. S. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171-177.
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465. doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Ho, Y. S., Porter, J. F., & McKay, G. (2002). Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat: Copper, Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air, & Soil Pollution*, 141(1), 1-33.
- Hur, J., Williams, M. A., & Schlautman, M. A. (2006). Evaluation spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis. *Chemosphere*, 63(3), 387-402.
- Hyung, H., & Kim, J. H. (2008). Natural organic matter (NOM) adsorption to multi-walled carbon nanotubes: Effect of NOM characteristics and water quality parameters. *Environ Sci Technol*, 42, 4416-4421.
- Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. (2006). *Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications*: Elsevier.
- Jung, C.-W., & Son, H.-J. (2008). The relationship between disinfection by-products formation and characteristics of natural organic matter in raw water. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(4), 714-720.
- Karanfil, T., & Kilduff, J. E. (1999). Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 1. Priority pollutants. *Envir Sci Technol*, 33, 3217-3224.
- Karanfil, T., Krasner, S. W., Westerhoff, P., & Xie, Y. (2008). *Disinfection by-products in drinking water: occurrence, formation, health effects, and control* (Vol. 995). Washington, D.C., USA: American Chemical Society Symposium Series 995.
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., & H.T., B. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 36(6), 1202-1211.
- Krasner, S. W. (2001). Chemistry of disinfection by-product formation *Health effects and occurrence of disinfection by-products* (pp. 59-73): American Water Works Association Research Foundation.

- Krasner, S. W., Croué, J. P., Buffle, J., & Perdue, E. M. (1996). Three approaches for characterizing NOM. *Journal of the American Water Works Association*, 88(6), 66-79.
- Kristiana, I., Joll, C., & Heitz, A. (2011). Powdered activated carbon coupled with enhanced coagulation for natural organic matter removal and disinfection by-product control: Application in a Western Australian water treatment plant. *Chemosphere*, 83(5), 661-667.
- Lankes, U., Müller, M. B., Weber, M., & Frimmel, F. H. (2009). Reconsidering the quantitative analysis of organic carbon concentrations in size exclusion chromatography. *Water Research*, 43(4), 915-924.
- Latoskie, C., Gubbins, K. E., & Quirke, N. (1993). Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. *J. Phys. Chem*, 97, 4786-4796.
- Lebeau, T., Lelièvre, C., Buisson, H., Cléret, D., Van de Venter, L. W., & Côté, P. (1998). Immersed membrane filtration for the production of drinking water: Combination with PAC for NOM and SOC's removal. *Desalination*, 117(1), 219-231.
- Leenheer, J. A., & Croué, J.-P. (2003). Peer Reviewed: Characterizing Aquatic Dissolved Organic Matter. *Envir Sci Technol*, 37. doi: 10.1021/es032333c
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2), 249-275.
- Lin, J., & Wang, L. (2009). Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 3(3), 320-324.
- Logsdon, G. S., Horsley, M. B., Freeman, S. D. N., Neemann, J. J., & Budd, G. C. (2006). Filtration processes : a distinguished history and a promising future. *Journal - American Water Works Association*, 98(3).
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., . . . Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *The Science of The Total Environment*, 473-474, 619-641. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.065
- Matilainen, A., Gjessing, E. T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., & Sillanpaa, M. (2011). An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, 83(11), 1431-1442.
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC), & Direction des eaux municipales. (2015). Guide d'interprétation du règlement sur la qualité de l'eau potable (pp. 165). Québec, Canada: Gouvernement du Québec.
- Ministère du Développement durable de l'Environnement et des Parcs du Québec (MDDEP). (2014). *Guide de l'interprétation du règlement sur la qualité de l'eau potable*. Québec, Canada.

- Ministère du Développement Durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques (MDDELCC). (2012). Guide de conception des installations de production d'eau potable (Vol. 1 et 2, pp. 554).
- Mohan, D., Gupta, V. K., Srivastava, S. K., & Chander, S. (2001). Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 177, 169-181.
- Najm, I., Tate, C., & Selby, D. (1998). Optimizing enhanced coagulation with PAC: a case study. *Journal of the American Water Works Association*, 90(10), 88-95.
- Najm, I. N. (1996). Advances in the mathematical modeling of powdered activated carbon adsorption processes. *Water Supply*.
- Najm, I. N. (1996). Mathematical modeling of PAC adsorption processes. *Journal of the American Water Works Association*, 88(10), 79-89.
- Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Lykins Jr., B. W., & Adams, J. Q. (1991). Using powdered activated carbon: A critical review. *Journal of the American Water Works Association*, 83(1), 65-76.
- Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Suidan, M. T., Lee, C. H., & Richard, Y. (1990). Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC. *Journal of the American Water Works Association*, 82(1), 65-72.
- Novotny, V. (2003). *Water Quality: Diffuse pollution and Watershed Management* (2 ed.): John Wiley & Sons, Inc.
- Pelekani, C., & Snoeyink, V. L. (1999). Competitive adsorption in natural water: Role of activated carbon pore size *Water Res*, 33(5), 1209-1219.
- Pirbazari, M., Badriyha, B. N., & Miltner, R. J. (1991). GAC adsorber design for removal of chlorinated pesticides. *Journal of Environmental Engineering*, 117(1), 80-100.
- Proulx, F., Rodriguez, M., & Sérodes, J. B. (2010). Les goûts et les odeurs dans l'eau potable : revue des composés responsables et des techniques de mesure. *Revue des sciences de l'eau*, 23(3), 303-323. doi: 0.7202/044691ar
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., & Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10(5), 716-724. doi: 10.1631/jzus.A0820524
- Qiu, H., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., & Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang A & F University*.
- Québec, G. d. (2001). *Règlement sur la qualité de l'eau potable*. Canada: Gouvernement du Québec
Retrieved from http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=2&file=/Q_2/Q2R40.htm.
- Richardson, S. D. (2003). Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(10), 666-684.
- Rook, J. J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment and Examination*, 23(2), 234-243.

- Santé Canada. (1979). La couleur.
- Santé Canada. (2006). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada: document technique. Les trihalométhanes (pp. 75). Ottawa, Ontario, Canada: Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable du Comité fédérale-provincial-territorial sur la santé et l'Environnement.
- Santé Canada. (2008). Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada: les acides haloacétiques dans l'eau potable (pp. 99). Ottawa, Ontario: Comité Fédéral-Provincial-Territorial sur l'Eau Potable.
- Sillanpää, M. (2014). *Natural organic matter in waters : Characterization and treatment methods*.
- Singer, P. C. (1994). Control of disinfection by-products in drinking water. *Journal of Environment and Engineering*, 120(4), 727-744.
- Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., . . . Yoon, Y. (2007). Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202(1-3), 156-181.
- Sontheimer, H., Crittenden, J. C., & Summers, S. (1988). *Activated carbon for water treatment*.
- Srinivasan, R., & Sorial, G. A. (2011). Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review. *Journal of Environmental Sciences*, 23(1), 1-13.
- Stackelberg, P. E., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Henderson, A. K., & Reissman, D. B. (2004). Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment*, 329(1-3), 99-113.
- 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. doi: 10.1016/j.memsci.2012.04.012
- Swietlik, J., Dabrowska, A., Raczky-Stanislawiak, U., & Nawrocki, J. (2004). Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. *Water Research*, 38(3), 547-558.
- Tancredi, N., Medero, N., Möller, F., Piriz, J., Plada, C., & Cordero, T. (2004). Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus wood. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 357-363.
- Thurman, E. M. (1985a). *Developments in biogeochemistry: organic geochemistry of natural waters*. Dordrecht (ND): Springer Publisher.
- Thurman, E. M. (1985b). *Organic geochemistry of natural waters*. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, MTP Press Limited.
- Traegner, U. K., Suidan, M. T., & Kim, B. R. (1996). Considering age and size distributions of activated-carbon particles in a completely-mixed adsorber at steady state. *Water Research*, 30(6), 1495-1501. doi: 10.1016/0043-1354(95)00318-5

- Urfer, D., Huck, P. M., Booth, S. D. J., & Coffey, B. M. (1997). Biological filtration for BOM and particle removal: a critical review. *Journal of the American Water Works Association*, 89(12), 83-98.
- USEPA. (1991). *Technologies for Upgrading Existing or Designing New drinking Water*.
- USEPA. (2016a). Granular activated carbon. from <https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?processId=2074826383>
- USEPA. (2016b). Powdered Activated Carbon. 2016, from <https://iaspub.epa.gov/tdb/pages/treatment/treatmentOverview.do?processId=2109700949>
- Veolia Water. (2013). Actiflo® carb. Retrieved 20 october, 2013 (pp. 2).
- Veolia Water. (2016). Opaline, la sécurité sanitaire en eau potable. . In S. T. Veolia Water (Ed.), (pp. 2).
- Véolia Water Technologies. Actiflo Carb.
- Water Research Foundation. (2004). Modeling DBP Formation Kinetics: Mechanistic and Spectroscopic Approaches.
- Watson, S. B., Ridal, J., & Boyer, G. L. (2008). Taste and odour and cyanobacterial toxins: impairment, prediction, and management in the Great Lakes. *NRC Research Press*. doi: 10.1139/F08-084
- Wei, Q.-s., Feng, C.-h., Wang, D.-s., Shi, B. Y., Zhang, L.-t., Wei, Q., & Tang, H.-x. (2008). Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and trihalomethane precursors in a reservoir: a case study. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 257-264.
- Werber Jr. (1984). Evolution of a Technology. *Journal of Environmental Engineering*, 110(5), 899-917.
- Worch, E. (2012). *Adsorption technology in water treatment - fundamentals, processes, and modeling*: De Gruyter.
- World Health Organization (WHO). (2000). Disinfectants and disinfectant by-products (Second Edition) (pp. 529). Geneva, Switzerland: Environmental Health Criteria 216.
- Zaitlin, B., & Watson, S. B. (2006). Actinomycetes in relation to taste and odour in drinking water: myths, tenets and truths. *Water Research*, 40(9), 1741-1753.
- Zularisam, A. W., Ismail, A. F., & Salim, R. (2006). Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment - a review. *Desalination*, 194(1-3), 211-231.

ANNEXE A- MODÈLE DE DIFFUSION

L'équation du modèle HSDM pour un réacteur parfaitement mélangé se trouve à l'équation Équation 2-8. Les tableaux ci-dessous présentent différents scénarios afin de déterminer les 3 paramètres manquants du modèle HSDM, soit K , $1/n$ et D_s pour les 3 types d'eau à l'étude. Les 6 premiers scénarios permettent de déterminer les paramètres K et $1/n$ lorsque D_s est fixée à une valeur se trouvant dans la plage prévue, entre $6 \cdot 10^{-6}$ à $6 \cdot 10^{-10}$ cm^2/min (Worch, 2012). Ensuite, le 7^e scénario représente les résultats lorsque les 3 paramètres sont inconnus. Le 8^e scénario représente le résultat du paramètre D_s lorsque K et $1/n$ sont fixés aux valeurs obtenues par l'isotherme. Les tableaux suivants présentent également des graphiques résultant du modèle HSDM avec les paramètres obtenus ainsi que les valeurs expérimentales. Des commentaires ainsi qu'un classement des différents scénarios pour chaque type d'eau s'y retrouvent. Tous les résultats des paramètres ont été réalisés avec le logiciel Statistica.

Tableau A-1: différents scénarios afin de déterminer les paramètres du modèle HSDM pour l'eau de service de Montréal

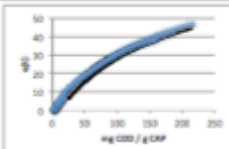
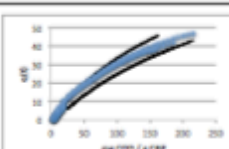
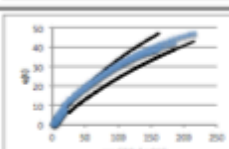
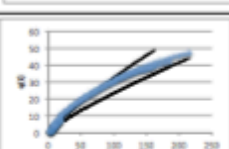
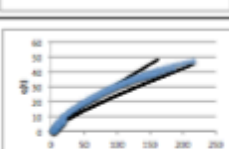
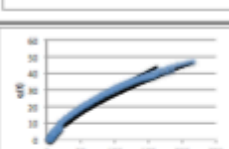
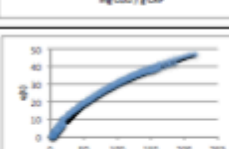

| Simulation | type d'eau | Conditions | Paramètres | graphiques | Commentaires | Classement |
|------------|---|--|--|--|---|------------|
| 1 | Eau de service de la ville de Montréal (laboratoire CREDEAU) <u>essais effectués le 13, 14 et 15 octobre 2015</u> | Ds fixe K et 1/n variant | K=11,1 1/n=2,6 Ds= 3E-7 (fixé dans Statistica) |  | - graphique très beau - K un peu petit - 1/n élevé - Ds élevé | 5 |
| 2 | Eau de service de la ville de Montréal (laboratoire CREDEAU) <u>essais effectués le 13, 14 et 15 octobre 2015</u> | Ds fixe K et 1/n variant | K=23,2 1/n=1,8 Ds=6E-8 (fixé dans Statistica) |  | - graphique moins beau - la valeur de K se rapproche de celle de l'isotherme - Ds et 1/n dans la bonne plage, mais un peu élevé | 4 |
| 3 | Eau de service de la ville de Montréal (laboratoire CREDEAU) <u>essais effectués le 13, 14 et 15 octobre 2015</u> | Ds fixe K et 1/n variant | K=31,1 1/n=1,7 Ds= 3E-8 (fixé dans Statistica) |  | - Valeur de K et 1/n très semblable à celui de l'isotherme - K et 1/n dans la bonne plage - Ds un peu plus élevé que la littérature | 2 |
| 4 | Eau de service de la ville de Montréal (laboratoire CREDEAU) <u>essais effectués le 13, 14 et 15 octobre 2015</u> | Ds fixe K et 1/n variant | K=50,5 1/n=2,2 Ds=6E-9 (fixé dans Statistica) |  | - K dans la bonne plage - 1/n un peu élevé - Ds près de celle de la littérature | 3 |
| 5 | Eau de service de la ville de Montréal (laboratoire CREDEAU) <u>essais effectués le 13, 14 et 15 octobre 2015</u> | Ds fixe K et 1/n variant | K=55,9 1/n=2,6 Ds=3E-9 (fixé dans Statistica) |  | - K dans la bonne plage - 1/n un peu élevé - Ds près de celle de la littérature | 6 |
| 6 | Eau de service de la ville de Montréal (laboratoire CREDEAU) <u>essais effectués le 13, 14 et 15 octobre 2015</u> | Ds fixe K et 1/n variant | K=59,2 1/n=3,4 Ds=6E-10 (fixé dans Statistica) |  | - graphique très beau - K dans la bonne plage - valeur de 1/n élevé - Ds min de la littérature | 7 |
| 7 | Eau de service de la ville de Montréal (laboratoire CREDEAU) <u>essais effectués le 13, 14 et 15 octobre 2015</u> | tout varie | K=7,2 1/n=3,5 Ds=1,55E-6 |  | - valeur de K faible - valeur de 1/n élevé - Ds élevé - incertitude plus grande car 3 variables ajustées | 8 |
| 8 | Eau de service de la ville de Montréal (laboratoire CREDEAU) <u>essais d'isotherme effectués le 25 mai 2016</u> | K et 1/n de l'isotherme (fixé dans Statistica) Ds varie | K=32,6 1/n=1,7 Ds=2,93E-8 |  | - graphique moins beau - K et 1/n dans la bonne plage - Ds dans la bonne plage mais un peu élevé | 1 |

Tableau A-2: différents scénarios afin de déterminer les paramètres du modèle HSDM pour l'eau brute de l'usine Sainte-Rose

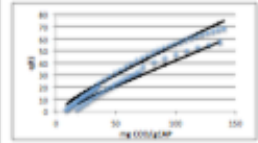
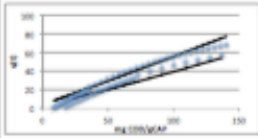
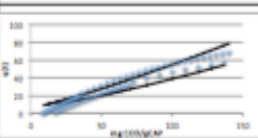
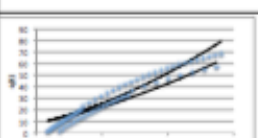
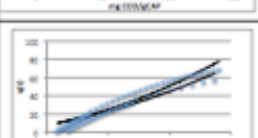
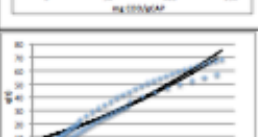
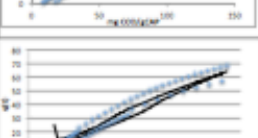
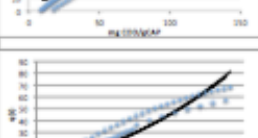
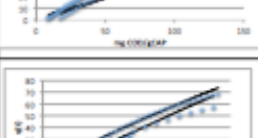
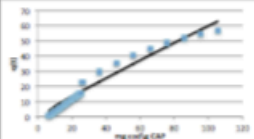
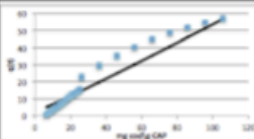
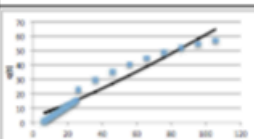
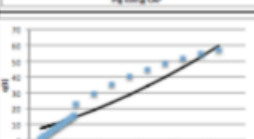
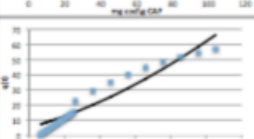
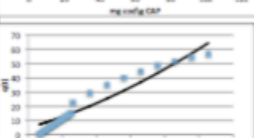
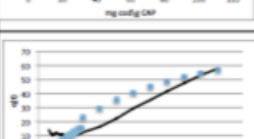
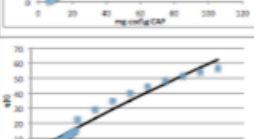
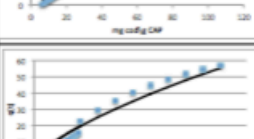
| Simulation | type d'eau | Conditions | Paramètres | graphique | Commentaires | Classement |
|------------|--|---|---------------------------------------|--|--|------------|
| 9 | Eau brute Sainte-Rose (essais effectués le 16 et 18 novembre) | Ds fixe K et 1/n variant | K=21,7 1/n=0,8 Ds= 3E-7 (fixe) |  | beau graphique K et 1/n dans la bonne plage Ds grand | 3 |
| 10 | Eau brute Sainte-Rose (essais effectués le 16 et 18 novembre) | Ds fixe K et 1/n variant | K=46,5 1/n=0,7 Ds=6E-8 (fixe) |  | K et 1/n dans la bonne plage Ds grand | 2 |
| 11 | Eau brute Sainte-Rose (essais effectués le 16 et 18 novembre) | Ds fixe K et 1/n variant | K=54,6 1/n=0,8 Ds= 3E-8 (fixe) |  | K et 1/n dans la bonne plage Ds grand | 1 |
| 12 | Eau brute Sainte-Rose (essais effectués le 16 et 18 novembre) | Ds fixe K et 1/n variant | K=50,2 1/n=1,3 Ds=6E-9 (fixe) |  | mauvaise courbe K et Ds dans la bonne plage 1/n un peu élevé | 4 |
| 13 | Eau brute Sainte-Rose (essais effectués le 16 et 18 novembre) | Ds fixe K et 1/n variant | K=45,4 1/n=1,4 Ds=3E-9 (fixe) |  | mauvaise courbe K et Ds dans la bonne plage 1/n un peu élevé | 5 |
| 14 | Eau brute Sainte-Rose (essais effectués le 16 et 18 novembre) | Ds fixe K et 1/n variant | K=39,8 1/n=1,6 Ds=6E-10 (fixe) |  | mauvaise courbe K et Ds dans la bonne plage 1/n un peu élevé | 7 |
| 14,5 | Eau brute Sainte-Rose (essais effectués le 16 et 18 novembre) | Ds fixe K et 1/n variant Coeff n'est pas linéarisé dans l'équation HSDM | K=40,6 1/n=1,6 Ds= 6E-10 (fixe) |  | ne change pas beaucoup les paramètres la courbe modélisée ressemble plus à celle expérimentale K et Ds dans la bonne plage 1/n un peu élevé | 6 |
| 15 | Eau brute Sainte-Rose (essais effectués le 16 et 18 novembre) | tout varie | K=12,5 1/n=1,0 Ds=1,05E-6 |  | mauvaise courbe K petit 1/n un peu élevé Ds trop grand incertitude élevé car 3 variables ajustées | 8 |
| 16 | Eau brute Sainte-Rose (essais effectués le 16 et 18 novembre) | K et 1/n de l'isotherme (essais effectués le 1er juin 2016) Ds varie | K=1,97 1/n=2,2 Ds=7,14E-6 |  | beau graphique K très petit 1/n élevé Ds grand | 9 |

Tableau A-3: différents scénarios afin de déterminer les paramètres du modèle HSDM pour l'eau de filtrée de l'usine Sainte-Rose

| Simulation | type d'eau | Conditions | Paramètres | graphique | Commentaires | Classement |
|------------|--|--|--|--|--|------------|
| 17 | Eau filtrée Sainte-Rose (essais effectués le 10 juin) | Ds fixe K et 1/n varient | $K=44,9$ $1/n=0,8$ $D_s=3E-7$ (fixe) |  | K et 1/n dans la bonne plage Ds élevé | 4 |
| 18 | Eau filtrée Sainte-Rose (essais effectués le 10 juin) | Ds fixe K et 1/n varient | $K=75,1$ $1/n=0,7$ $D_s=6E-8$ (fixe) |  | mauvaise courbe K et 1/n dans la bonne plage Ds élevé | 1 |
| 19 | Eau filtrée Sainte-Rose (essais effectués le 10 juin) | Ds fixe K et 1/n varient | $K=110,1$ $1/n=0,8$ $D_s=3E-8$ (fixe) |  | mauvaise courbe K trop élevé 1/n dans la bonne plage Ds un peu élevé | 5 |
| 20 | Eau filtrée Sainte-Rose (essais effectués le 10 juin) | Ds fixe K et 1/n varient | $K=166,8$ $1/n=1,1$ $D_s=6E-9$ (fixe) |  | mauvaise courbe K trop élevé 1/n et Ds dans la bonne plage | 6 |
| 21 | Eau filtrée Sainte-Rose (essais effectués le 10 juin) | Ds fixe K et 1/n varient | $K=201,6$ $1/n=1,3$ $D_s=3E-9$ (fixe) |  | mauvaise courbe K trop élevé 1/n et Ds dans la bonne plage | 7 |
| 22 | Eau filtrée Sainte-Rose (essais effectués le 10 juin) | Ds fixe K et 1/n varient | $K=226$ $1/n=1,4$ $D_s=6E-10$ (fixe) |  | mauvaise courbe K trop élevé 1/n et Ds dans la bonne plage | 8 |
| 22,5 | Eau filtrée Sainte-Rose (essais effectués le 10 juin) | Ds fixe K et 1/n varient Ceff n'est pas linéarisé dans l'équation HSDM | $K=213,2$ $1/n=1,3$ $D_s=6E-10$ (fixe) |  | petites différences pour K et 1/n un peu mieux pour le graphique K trop élevé 1/n et Ds dans la bonne plage | 9 |
| 23 | Eau filtrée Sainte-Rose (essais effectués le 10 juin) | tout varie | $K=33,4$ $1/n=1,03$ $D_s=8,46E-7$ |  | beau graphique K et 1/n dans la bonne plage Ds élevé incertitude élevé car 3 variables ajustées | 3 |
| 24 | Eau filtrée Sainte-Rose (essais effectués le 10 juin) | K et 1/n de l'isotherme (essais effectués le 10 juin 2016) Ds varie | $K=51,6$ $1/n=0,48$ $D_s=2,32E-7$ |  | beau graphique K et 1/n dans la bonne plage Ds élevé | 2 |

Sur les graphiques de l'eau de service de Montréal et l'eau brute de l'usine Sainte-Rose, deux courbes représentant le modèle HSDM par scénario peuvent s'y retrouver puisque l'ajustement des paramètres se fait avec deux concentrations de CAP différents soit 500 et 1000 mg/L. En

raison du paramètre t (temps) qui se trouve dans l'Équation 2-8, différents $q(t)$ y sont associés, donc deux courbes distinctes se forment. Comme il a été mentionné précédemment, le temps n'est pas un paramètre qui permet de comparer deux concentrations différentes de CAP. Toutefois, l'utilisation des deux concentrations de CAP afin de déterminer les bons paramètres HSDM permet d'avoir une meilleure précision.

Tel que perçus dans les commentaires des tableaux précédents, aucun scénario ne correspond aux valeurs expérimentales avec des valeurs de paramètres K , $1/n$ et D_s attendus. Il est donc juste d'affirmer que le réacteur de ce projet qui simule l'Actiflo[®] Carb ne peut être modélisé par les équations du modèle HSDM d'un réacteur CSTR.