

NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available.

UMI

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

COUPLAGE D'UN PROCÉDÉ BIOLOGIQUE SUR CHARBON ACTIF EN POUDRE
À UN PROCÉDÉ MEMBRANAIRE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX
POTABLES

ARA MARKARIAN
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)
AOÛT 2009



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*

ISBN: 978-0-494-57259-7

Our file *Notre référence*

ISBN: 978-0-494-57259-7

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

COUPLAGE D'UN PROCÉDÉ BIOLOGIQUE SUR CHARBON ACTIF EN POUDRE
À UN PROCÉDÉ MEMBRANAIRE POUR LE TRAITEMENT DES EAUX
POTABLES

Présenté par: MARKARIAN Ara

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

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

Mme PRÉVOST Michèle, Ph.D., présidente

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

M. GADBOIS Alain, M.Sc.A., membre

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, Benoit Barbeau, pour m'avoir donné un projet aussi passionnant. Les conseils donnés et les connaissances partagés, avec la patience et le calme qui te sont reconnus, m'ont permis de réaliser ce projet et de passer à travers les embûches.

Un grand merci aussi au personnel de la Chaire, qui a été d'une aide précieuse durant la mise en route et l'échantillonnage du mini-pilote (Yves et Mireille), les analyses laboratoire (Jacinthe, Julie, Mélanie, Marcellin) ainsi que le développement du protocole expérimental (Annie et Romain).

Je voudrais saluer également les compagnons de la maîtrise dont j'ai un grand plaisir à connaître (Tyler, Élise, Clément, Arash, Simon, Natasha, Anne-Sophie, Cindy, Isabelle, Murielle, Amélie) et ceux qui ont partagé leurs connaissances pour ce projet (Sébastien et Kamen). Un grand remerciement à Pierre-Olivier, avec lequel j'ai eu de nombreuses discussions pertinentes. Merci P-O pour ton aide et pour le développement de la méthode et des tests de respirométrie.

Des remerciements aussi à l'usine de Pont-Viau pour m'avoir laissé utiliser leurs installations durant de nombreux mois.

Une petite dédicace aux amis qui m'ont aidé pour la rédaction (Henry-Paul, Erica et Natasha D.). Votre support a été très apprécié!

Que serais-je aujourd'hui sans l'appui de ma famille? Ils m'ont permis, grâce à divers moyens, de mener à terme ces études supérieures qui me tenaient tant à cœur. Sachez que je vous en suis extrêmement reconnaissant...

Résumé

La filtration membranaire a reçu une attention croissante dans le domaine du traitement de l'eau potable après l'implantation de normes plus strictes. La microfiltration (MF) et l'ultrafiltration (UF) sont en pleine expansion en tant qu'alternatives aux procédés conventionnels. Cependant, elles ne peuvent éliminer les contaminants dissous tels que la matière organique naturelle (MON), l'ammoniaque, etc. Intégrer un bioréacteur au charbon actif en poudre (CAP) avec un procédé membranaire MF/UF peut aider à résoudre le défi de traiter simultanément les contaminants dissous et particulaires. Le CAP est déjà utilisé avec succès pour l'enlèvement par adsorption de contaminants. Cette étude se penchait plutôt sur la capacité du CAP à fonctionner en mode biologique, c'est-à-dire d'agir en tant que support pour la croissance de biomasse.

L'objectif général de cette étude était d'évaluer la préfaisabilité d'utiliser un procédé hybride CAP-UF opéré en mode biologique pour l'enlèvement de matière organique pour des eaux à faible teneur en carbone organique dissous biodégradable (COD_b) et en azote ammoniacal tout en utilisant de faibles temps de rétention hydraulique (15 minutes) et un long temps de rétention des solides (100-160 jours). Plus spécifiquement, les effets de la concentration en CAP (5 ou 25 g/L), du diamètre du CAP (25 ou 200 µm), de l'âge de CAP (30-37 ou 100-160 jours) et du temps de rétention hydraulique (15, 30 ou 60 min) sur les abattements des contaminants mesurés (COD, COD_b, l'absorbance UV₂₅₄ et l'azote ammoniacal) ont été suivis durant 160 jours.

Cinq bioréacteurs d'échelle laboratoire (1 L), remplis de CAP, ont été utilisés avec des membranes UF à partir d'octobre 2008 jusqu'à avril 2009. Ils ont été alimentés avec de l'eau post-ozonées ayant subi un traitement conventionnel.

La température de l'affluent était initialement de 18 °C puis elle a diminué jusqu'à 6,3 °C. L'unité d'UF était à fibres creuses, fait en polyethersulphone (Norit-Xiga RX300) et avec une surface de 0,07 m².

Augmenter la concentration de CAP dans le bioréacteur de 5 à 25 g/L s'est avéré être le paramètre clé quant à l'amélioration de tous enlèvements évalués. En particulier, après trois mois d'opération, la différence des moyennes d'abattement entre les bioréacteurs à 5 et 25 g/L de CAP est très importante pour l'azote ammoniacal (respectivement de 20 et 90%) et un peu moins pour le COD_b (respectivement de 31 et 43%). Le diamètre n'a par contre pas eu un tel effet. Le maintien d'un âge de CAP de 30-37 jours a favorisé l'enlèvement de COD et d'absorbance UV₂₅₄ surtout grâce à un mécanisme d'adsorption. Par contre, sous des conditions stables, un bon taux d'enlèvement de COD_b et une nitrification presque complète ont été observés dans les bioréacteurs en mode biologique (40-45 et 82-97% d'enlèvement respectivement), tandis que celui opéré plutôt en adsorption a performé moins bien (34 et 54% d'enlèvement respectivement). L'augmentation du temps de rétention de 15 à 30 minutes s'est avérée bénéfique (surtout pour l'azote ammoniacal) alors qu'une augmentation additionnelle à 60 minutes a eu peu d'impact, sauf sur l'abattement d'absorbance UV₂₅₄. Pour ce qui est du module d'UF, ses abattements étaient négligeables (inférieurs à 2% pour le COD et l'absorbance UV₂₅₄).

Les études précédentes sur les procédés hybrides CAP-membranes ont utilisé le CAP surtout pour ses grandes capacités d'adsorption. Dans cette étude, il a été montré que le CAP peut être utilisé pour le développement d'une biomasse hétérotrophe et nitrifiante tout en maintenant des enlèvements de 30-50% de COD_b, de 5-10% de COD et de 80-95% d'azote ammoniacal. Ainsi, il est prévu que les procédés hybrides CAP-membranes opérés en mode biologique soient

une alternative intéressante de traitement en raison de leur grande flexibilité en ce qui concerne les conditions de fonctionnement. En effet, dépendamment des objectifs de traitement, le processus pourra être transféré de la biodégradation à l'adsorption en ajustant le taux de remplacement du CAP.

Abstract

Membrane filtration technology has received increasing attention in drinking water treatment following the implementation of more stringent drinking water quality regulations. Microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) are expanding rapidly as an alternative to conventional processes. However, they cannot remove dissolved contaminants such as natural organic matter (NOM), ammonia, etc. Integrating a powdered activated carbon (PAC) bioreactor with a MF/UF process can help solving the challenge of simultaneously addressing dissolved and particulate contaminants. PAC has been successfully employed for contaminant adsorption. However, in the current study, the ability of PAC to operate under biological mode, i.e. to act as a support media for biofilm growth, was investigated.

The purpose was to assess the feasibility of an integrated PAC-UF system to biologically enhance organic removal efficiency for waters with low dissolved organic content, using a low hydraulic retention time (15 minutes) and a long PAC retention time (100-160 days). More specifically, the effects of PAC concentration (5 or 25 g/L), PAC diameter (25 or 200 μm), PAC age (30-37 or 100-160 days) and hydraulic retention time (15, 30 or 60 min) on the removals of the measured parameters (DOC, BDOC, UVA_{254} and ammonia) were monitored for 160 days.

Five laboratory-scale 1 L PAC bioreactors were used in the PAC/UF experiments from October 2008 to April 2009. They were fed with post-ozonated surface waters having undergone a conventional treatment. The influent water temperature was initially of 18 °C but decreased until 6.3 °C. The membrane tested was a polyethersulphone (Norit-Xiga RX300) hollow fiber ultrafiltration module with a membrane surface of 0.07 m².

Increasing PAC concentration in the reactor from 5 to 25 g/L was the key parameter for the improvement of all the removals tested. In particular, after three months of operation, the difference in the mean reduction between the bioreactors containing 5 g/L and those containing 25 g/L of PAC is very important for ammonia (respectively 20 and 90%) and slightly less for BDOC (respectively 31 and 43%). The diameter didn't have such an effect on the removals. Maintaining a PAC age of 30-37 days increased the removal of COD and UVA_{254} mainly through an adsorption mechanism. However, under stable conditions, a good BDOC removal rate and a nearly complete nitrification were done by the bioreactors performing in biological mode (40-45 and 82-97% removal respectively), while the one performing rather in adsorption had lower, but still respectable removals (34 and 54% removal respectively). The increase in the hydraulic retention time from 15 to 30 minutes proved to be beneficial (especially for ammonia), while a further increase to 60 minutes had little impact, except on the reduction of UVA_{254} . As for the UF module, its reductions were negligible (below 2% for DOC and UVA_{254}).

Previous studies on the hybrid PAC-membranes were mainly using PAC for its large adsorption capacities. In this study, it was shown that the PAC can be used for the development of heterotrophic and nitrifying biomass while maintaining removals of 30-50% of BDOC, 5-10% of DOC and 80-95% of ammonia. Thus, it is expected that the PAC-hybrid membranes operated in biological mode become an attractive alternative treatment because of their flexibility with regard to operating conditions. Indeed, depending on treatment objectives, the process can be transferred from biodegradation to adsorption modes by adjusting the PAC replacement rates.

Table des matières

Remerciements	iv
Résumé.....	v
Abstract	viii
Table des matières.....	x
Liste des tableaux.....	xii
Liste des figures	xiii
Liste des annexes	xiv
CHAPITRE 1. Introduction.....	1
1.1. Problématique	1
1.2. La solution envisagée: le procédé hybride CAP-membranes	4
1.3. Les objectifs généraux de l'étude	5
CHAPITRE 2. Revue de littérature	6
2.1. Introduction.....	6
2.2. Quelques paramètres importants de la filtration biologique sur CAG 7	
2.3. Quelques paramètres importants du CAP opéré biologiquement....	11
2.4. Le procédé hybride CAP-membranes basse pression.....	12
CHAPITRE 3. Objectifs spécifiques et organisation du mémoire	18
3.1. Hypothèses.....	18
3.2. Organisation du mémoire	20
CHAPITRE 4. Utilisation du CAP en mode biologique pour l'obtention d'une eau stable biologiquement	21
4.1. Abstract	22
4.2. Introduction.....	23

4.3. Materials and methods	26
4.3.1. Experimental set-up.....	26
4.4. Results	32
4.5. Discussion	40
4.6. Conclusions.....	43
4.7. Acknowledgments	44
4.8. References	45
CHAPITRE 5. Suivi de l'activité biologique et résultats	
complémentaires	49
5.1. Essais d'épifluorescence	49
5.2. Respirométrie	51
5.3. Fraction enlèvement COD _b /COD	52
5.4. Essais de décantation (cône Imhoff)	54
5.5. Comparaison avec une colonne de CAG opéré avec le même affluent.....	56
5.6. Demande en Cl ₂ 5 min et 24h.....	57
5.7. Résumé	57
CHAPITRE 6. Discussion et analyse	59
6.1. Paramètres de conception.....	59
6.2. Perspectives et recommandations.....	65
CHAPITRE 7. Conclusion	68
Bibliographie.....	70
Annexes.....	77

Liste des tableaux

Tableau 4-1: Summary of the experimental design	30
Tableau 4-2: Summary of analytical methods	31
Tableau 5-1: Masses humides et volumes de CAP utilisés pour le test de décantation	55
Tableau 5-2: Abattement (%) des bioréacteurs et du filtre au CAG F3 pour deux dates différentes.....	57

Liste des figures

Figure 4-1: Schematic of the experimental setup..	27
Figure 4-2: a) Side view of one of the bioreactors and b) Four of the five bioreactors shown side by side.....	28
Figure 4-3: Removal of: (a) DOC, (b) BDOC, (c) UVA_{254} and (d) N-NH_4 ..	34
Figure 4-4: Average removal under stable conditions (after 100 days of operation) for: (a) DOC, (b) UVA_{254} , (c) BDOC and (d) N-NH_4	35
Figure 4-5: Influence of HRT on the removal of: a) ammonia and b) BDOC. Results present the average of BR1-BR2 (5 g/L) and BR3-BR4 (25 g/L).	38
Figure 4-6: Correlation between specific oxygen consumption (mg O_2 (5h)/g PAC) and BDOC removal per gram of PAC.	39
Figure 5-1: Photographies des CAP provenant de a) BR1, b) BR2, c) BR3 et d) BR4.....	50
Figure 5-2: Ratio $\Delta \text{COD}_b / \Delta \text{COD}$ pour les cinq bioréacteurs au cours de l'opération du mini-pilote.....	53
Figure 5-3: Photographies des cônes Imhoff.....	55

Liste des annexes

Annexe A1: Comparaison de quelques procédés hybrides..... 77

Annexe A2: Différences entre les valeurs de COD et COD_{T0}..... 79

Liste des abréviations

AHA: Acides Halo Acétiques

AOC: Assimilable Organic Carbon

BAC: Biological Activated Carbon

BDOC: Biodegradable Dissolved Organic Carbon

CAB : Charbon Actif Biologique

CAG : Charbon Actif en Grains

CAP : Charbon Actif en Poudre

COA : Carbone Organique Assimilable

COD : Carbone Organique Dissout

CODB : Carbone Organique Dissout Biodégradable

COT: Carbone Organique Total

d: Day

DOC: Dissolved Organic Carbon

EBCT: Empty Bed Contact Time

GAC: Granular Activated Carbon

HCPAC-MBR: High Concentration Powdered Activated Carbon – Membrane
Bioreactor

HMP: Hybrid Membrane Process

HRT: Hydraulic Retention Time

MBR: Membrane BioReactor

MF: Microfiltration

MO: Matière Organique

MON : Matière Organique Naturelle

NOM: Natural Organic Matter

PAC: Powdered Activated Carbon

Q_d: Débit d'alimentation

SRT: Sludge Retention Time

TCFV : Temps de Contact en Fût Vide

THM: TriHaloMéthanes

TOC: Total Organic Carbon

TRH : Temps de rétention hydraulique

TRS : Temps de Rétention des Solides

UF: Ultrafiltration

CHAPITRE 1. Introduction

1.1. Problématique

Les eaux de surface sont dégradées à divers degrés par des contaminants qu'on peut classer comme étant de nature dissoute ou particulaire. Les filières conventionnelles consistent à combiner des procédés physico-chimiques pour éliminer les particules, une partie de la pollution dissoute ainsi qu'inactiver les organismes pathogènes nuisibles à la consommation humaine. Cependant, il s'avère que le traitement conventionnel demeure incomplet. En effet, certains éléments, ou leurs produits de désinfection, sont difficilement éliminables et peuvent avoir des répercussions sur la santé humaine (Chang et al., 2000, Kim et al., 1997, Seo et al., 2004). Il s'agit essentiellement de la pollution sous forme dissoute tels que les pesticides et les engrais agricoles, les produits pharmaceutiques, les rejets industriels ainsi que la matière organique naturelle.

Parmi ces derniers, il est à noter que l'élimination de la matière organique a reçu une attention accrue au cours des deux dernières décennies. La matière organique en tant que tel ne cause pas d'effets néfastes sur la santé. Néanmoins, plusieurs problèmes découlent de sa présence dans l'eau. Ainsi, lors de l'étape de post-chloration, le chlore réagit avec la matière organique, formant d'une part des sous-produits de désinfection (SPD) et augmentant d'autre part la demande en oxydant. Les sous-produits de la chloration, dont les trihalométhanes (THM) et acides halo acétiques (AHA), sont soupçonnés cancérigènes à long terme (OMS, 2004). Quant à l'augmentation de la dose de chlore, elle entraîne inévitablement des coûts d'opération additionnels.

Une fois dans le réseau de distribution, la partie biodégradable de la matière organique peut servir de substrat causant une recroissance bactérienne (Van

der Kooij et al., 1982). La matière organique est aussi un précurseur des goûts et odeurs dans l'eau, ceux-ci étant en tête de liste en ce qui à trait aux plaintes des consommateurs.

Il va sans dire que l'élimination de la matière organique est alors un des enjeux majeurs que l'industrie de l'eau potable doit relever. Dans des pays où les eaux de surfaces sont très contaminées par la matière organique, son élimination est devenue la deuxième en importance tout juste après celle des organismes pathogènes (Chen et al., 2007).

Les rejets agricoles sont aussi une source de pollution azotée. Bien qu'elle soit plus facile à éliminer que la matière organique, sa présence reste problématique. La chloration et la nitrification biologique sont les deux méthodes efficaces utilisées pour son élimination. Le chlore réagit fortement avec l'ammoniaque selon un ratio théorique de 7,6 mg Cl_2 /mg N-NH_4 (Desjardins, 1997) et comme pour la matière organique, une augmentation de la dose requise lors de la post-chloration s'en suit. La nitrification est un procédé nécessitant le développement d'une biomasse nitrifiante sur un support favorable à une croissance bactérienne. Dans le traitement de l'eau potable, elle est typiquement réalisée par des filtres de charbon actif granulaire.

Une autre solution pour éliminer la matière organique consiste à utiliser les propriétés adsorbantes du charbon actif, surtout en tête de traitement, via l'application du charbon actif en poudre (CAP) (ou moins usuellement, dans des filtres au charbon actif granulaire (CAG)). Le charbon actif est commercialement disponible en poudre (inférieur à 180 μm , tel que défini par la norme ASTM D2652-74) ou en grains (supérieur à 180 μm). Le charbon actif peut être de nature minérale (bitume) ou organique (bois, noix de coco), lui conférant alors

des propriétés différentes dont, entre autres, des pores de différentes tailles (micro, méso, macro).

Les capacités d'adsorption du charbon actif sont toutefois limitées. Contrairement à la filtration sur sable, le charbon actif nécessite un grand taux de régénération ou de remplacement. Néanmoins des recherches ont montré qu'il est possible d'utiliser le charbon actif en grain au-delà de la période où l'adsorption devient inefficace, i.e. pour la biofiltration (Sontheimer and Hubele, 1987). Il a été remarqué que les pores en surface (méso et macro) du CAG étaient des supports idéaux pour la colonisation bactérienne. Ces bactéries se nourrissent d'un substrat, la fraction biodégradable du carbone organique dissous (COD_b) dans l'eau pour ainsi l'éliminer. L'utilisation du CAG au-delà de ses capacités d'adsorption a été appelée charbon actif biologique ou CAB.

La filtration biologique sur lit de CAG possède par contre des désavantages et certains polluants sont difficilement éliminables au-delà de la saturation du CAG. De un, contrairement au filtre de charbon actif en premier étage, les filtres biologiques au CAG nécessitent la construction de nouveaux bassins. De deux, la température, bien qu'elle ait peu d'effet sur l'abattement de la matière organique, reste un paramètre clé pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal. En dessous de 4 °C, la nitrification est grandement réduite (Andersson et al., 2001). Finalement, certains contaminants comme la saxitoxine sont mieux enlevés en mode adsorption qu'en biodégradation (Newcombe and Nicholson, 2002).

Le CAP, quant à lui, possède des grandes capacités d'adsorption en raison de son plus faible diamètre (Matsui et al., 2007). Son utilisation en eau potable a été jusqu'ici surtout limitée à ce mode. Lors de périodes de dégradation des eaux, le CAP est dosé en tête de traitement. Son coût est onéreux car sa capacité d'adsorption n'est pas entièrement utilisée. Toutefois, la possibilité de

l'utiliser de façon saisonnière et les faibles coûts de capitalisation liés aux installations de dosage compensent ce désavantage. Suite à son dosage à l'eau brute, le CAP est typiquement éliminé avec les boues de décantation.

1.2. La solution envisagée: le procédé hybride CAP-membranes

Parmi les traitements dit avancés, la filtration membranaire à basse pression (FMBP) est un des procédés les plus efficaces pour éliminer les particules ainsi que les bactéries pathogènes contenues dans l'eau (Lebeau et al, 1998). Son utilisation croissante est cependant limitée par leur capacité restreinte vis-à-vis l'élimination de la pollution dissoute (pharmas, azote, CODB, goûts et odeurs) (Huang et al., 2009, Lee et al., 2005).

Certains chercheurs ont ainsi proposé l'idée de coupler les membranes basse pression avec du CAP en mode adsorption pour l'élimination de la pollution particulaire et dissoute (Tomaszewska and Mozia, 2002, Xia et al., 2007, Zhang et al., 2003). Il s'agit du procédé hybride CAP-membranes basse pression (dorénavant appelé procédé hybride dans le reste de ce document).

Comme mentionné plus haut, il est néanmoins plus onéreux d'opérer le CAP en mode adsorption car il faut le régénérer régulièrement. Il deviendrait alors intéressant d'utiliser le CAP comme support biologique à la place du CAG tout en gardant un faible apport de CAP frais. Cela permettrait de diminuer les coûts d'opération. Le procédé hybride pourrait devenir une option très intéressante autant lors de travaux de rénovation (enlèvement des filtres existants de sable et utilisation de leurs bassins) que lors de la construction de nouvelles usines.

Des questions se posent alors quant à l'utilisation du CAP en mode biologique: Est-il possible de développer une biomasse efficace pour l'enlèvement de la

matière organique biodégradable et de l'azote ammoniacal uniquement sur le CAP? Les conditions d'opération et les critères de design sont bien connus et définis pour la filtration biologique sur CAG, mais qu'en serait-il pour le CAP?

1.3. Les objectifs généraux de l'étude

Dans le cadre de cette étude, une unité expérimentale d'échelle mini-pilote a été développée afin d'étudier les impacts de plusieurs paramètres d'opération ou de design sur les performances du CAP opéré biologiquement. Ces paramètres ont été choisis en se fiant aux recherches effectuées sur la filtration biologique conventionnelle sur CAG ainsi que sur une thèse doctorale incluant une section sur l'enlèvement de la matière organique par du CAP âgé de 40 jours (Treguer, 2007).

L'objectif général était d'étudier la performance d'abattement du procédé au cours du temps pour le carbone organique dissout biodégradable (COD_b) ainsi que l'azote ammoniacal sur des eaux de bonnes qualités ayant suivi un prétraitement conventionnel et une post-ozonation (COD_b $\approx$ 0.5 mg/L et N-NH₄ $\approx$ 0.05 mg/L).

Ces essais permettront d'orienter les conditions à reproduire pour de futures expériences à plus grande échelle.

Le chapitre suivant est une revue de littérature des conditions d'opération connues pour l'optimisation des filtres biologiques conventionnels de CAG ainsi que des essais précédents sur le procédé hybride.

CHAPITRE 2. Revue de littérature

2.1. Introduction

Comme mentionné brièvement dans l'introduction, des recherches ont été menées sur le procédé hybride en mode adsorption pour l'élimination de la pollution particulaire et dissoute. Comme l'enlèvement de matière organique par le CAP était surtout dû à un mode d'action par adsorption, l'étude des impacts des paramètres de design et d'opération ou des caractéristiques intrinsèques du CAP opéré biologiquement n'a pas été publiée. Toutefois, il est à noter que dans la thèse doctorale de Treguer (2007), l'effet de la concentration et du diamètre du CAP opéré biologiquement sur l'enlèvement de COD_b et de COD a été brièvement abordé.

En effet, peu d'études se sont réellement penchées sur l'utilisation unique du CAP comme support pour le développement d'une biomasse permettant l'élimination de la fraction biodégradable du COD et d'une biomasse nitrifiante permettant l'élimination du N-NH₄. Donc, dans le but de comprendre alors les effets de paramètres d'opération et des critères de design, l'état des connaissances pour la filtration biologique sur CAG sera extrapolé.

Cette revue de littérature comporte trois sections distinctes. La première présente plusieurs des paramètres jugés critiques en filtration biologique sur CAG ainsi que leurs influences sur les performances d'enlèvement. Les principaux résultats d'enlèvement du COD et COD_b par du CAP, opéré en mode biologique, sont brièvement énoncés. Ils proviennent de la thèse doctorale de Treguer (2007). Finalement, les différentes configurations et modes d'opération testés dans les recherches précédentes sur le procédé hybride sont présentés

en insistant sur l'importance de l'utilisation du mode d'opération en adsorption pour l'enlèvement de la matière organique.

2.2. Quelques paramètres importants de la filtration biologique sur CAG

Comme décrit dans l'introduction, les pores du CAG sont des supports idéaux pour la colonisation bactérienne et son utilisation en mode biologique est maintenant courante.

Urfer et al. (1997) ont passé en revue les recherches au sujet du CAB. Ils ont adressé plusieurs paramètres jugés critiques par de nombreux auteurs en ce qui attrait aux performances des filtres biologiques.

Ceux-ci peuvent être classés comme suit :

- paramètres d'opération des filtres : temps de contact, effet des rétrolavages;
- les conditions externes et la qualité de l'eau: température, traitements ultérieurs (disponibilité des nutriments et concentration), présence de particules ou colloïdes, résiduels d'oxydants;
- caractéristiques même du matériau filtrant : diamètre du média, nature du média.

L'ouvrage de Prévost (2005) a aussi traité en détail de ces sujets en plus d'inclure des modèles de prédictions au sujet des enlèvements de matière organique.

Dans le cadre de cette étude, uniquement les paramètres testés durant l'opération du mini-pilote sont abordés. Ainsi, les rétrolavages ne faisaient pas

parties de l'opération du mini-pilote, sa température n'était pas trop froide et les résiduels d'oxydants étaient faibles (se référer au Chapitre 4 pour les détails).

2.2.1. Les propriétés du CAG et leurs effets sur les performances biologiques

Des charbons macroporeux à base de bois ont été comparés avec des charbons microporeux à base bitumineuse (Merlet et al., 1992). Les auteurs n'ont pas remarqué de différence quant à l'abattement du COD et du COD_b mais la nitrification était significativement améliorée dans le charbon à base de bois.

La taille des grains de CAG s'avère importante autant pour l'adsorption que la biodégradation des polluants. Des petits grains possèdent des surfaces spécifiques plus grandes, favorisant le contact entre le grain et les contaminants (Huck and Sozanski, 2008). Cela permet ainsi aux bactéries de pouvoir se fixer en plus grande quantité que sur des charbons à gros grains.

2.2.2. Les conditions d'opération influençant les performances de la filtration biologique

Influence du temps de contact

Plusieurs études ont étudié l'impact de l'augmentation du temps de contact en fût vide (TCFV) sur les enlèvements de COD_b. Quoique les auteurs soient d'accord qu'augmenter le temps de contact augmente aussi les enlèvements de COD_b, ils ne le sont pas au sujet des relations mathématiques entre les augmentations. Cela est dû aux conditions très variantes dans lesquelles les différents essais ont été effectués (température, qualité de l'eau, type de média) (Prévost, 2005). Certains ont observé un plateau d'enlèvement du COD_b après

25 min de TCFV (Merlet et al., 1991, Merlet et al., 1992) tandis que Prévost et al. (1992) ont obtenu jusqu'à 90% d'abattement de COD_b entre 10 et 20 min de TCFV. L'augmentation des enlèvements de matière organique atteint donc un plateau et peut difficilement être amélioré en allongeant constamment le temps de contact.

Influence de l'âge du CAG

Il est normal qu'avec le temps, la capacité d'adsorption des charbons soit épuisée. Il s'agit d'ailleurs de la raison pour laquelle ils doivent être régénérés. Qu'en est-il de la capacité de biodégradation des polluants par le charbon actif biologique? Les impacts ont surtout été décelés sur la nitrification à long terme. Ce phénomène a été attribué à l'accumulation avec le temps de métaux lourds dans le CAG (Anderson et al., 2001).

L'impact de la période de colonisation sur les enlèvements de COD_b dans des filtres de CAG a aussi été étudié (Servais et al., 1994). Les auteurs ont utilisé l'abattement de la partie réfractaire du COD (COD_r), i.e. la différence entre le COD et le COD_b, comme indice de la capacité d'adsorption du CAG. Au départ des filtres, l'abattement du COD_r était d'environ 50%, montrant que près de la moitié de la matière organique pouvait être enlevée par adsorption. La capacité d'adsorption a rapidement diminué au cours du temps. Ainsi, après un mois d'opération, seulement environ 15% de COD_r était enlevé. Par contre, au cours de l'expérience, après une chute initiale, les abattements de COD_b sont restés stables et beaucoup plus élevés que ceux de COD_r (en moyenne de 45-65% d'abattement de COD_b vs. 10-15% de COD_r). Dans cette étude, il a été montré que la phase de colonisation durait environ trois mois. Grâce à la combinaison d'un mode d'action par adsorption et par biodégradation, des abattements relativement importants du COD_b (30-40%) peuvent tout de même être atteints cette période.

Impact de l'ozonation sur la matière organique

La présence d'une étape d'ozonation en amont des filtres de CAG est très souhaitable pour favoriser l'opération en mode biologique. L'ozone augmente la fraction biodégradable du COD (le COD_b) en produisant des petites molécules facilement dégradables comme les aldéhydes (Siddiqui et al., 1997). Le COD_b sert à son tour de substrat à la croissance bactérienne. Sans substrat rapidement assimilable, il y a difficilement croissance de biomasse (voir section suivante).

Par contre, due à un accroissement de la polarité de la matière organique, l'ozone a aussi comme effet de diminuer la capacité du CAG d'adsorber la matière organique (Chen et al., 1987).

Dans la littérature, la fraction optimale pour l'accroissement de la biodégradabilité de la matière organique varie entre 0.5 et 1 mg d'O₃ par mg de carbone organique total (COT) (Prevost, 2005).

Concentration de substrat

La disponibilité du substrat biodégradable est un autre facteur important dans le maintien de la biomasse effectuant la biodégradation de micropolluants. Cela peut s'exprimer comme étant la quantité de matière organique disponible pour la biodégradation par rapport à la quantité de biomasse présente dans le support utilisé. Si la quantité de carbone organique biodégradable n'est pas suffisante, une compétition s'installe entre les microorganismes aérobies pour avoir accès au peu de substrat disponible. Le taux de métabolisme se voit alors diminué et résulte par la décroissance de la biomasse et d'une période de famine, qui cause inévitablement une baisse de la productivité du procédé biologique (Rice and Robson, 1982).

2.3. Quelques paramètres importants du CAP opéré biologiquement

2.3.1. Taille du CAP

Dans sa thèse doctorale, Treguer (2007) a comparé le nombre de bactéries présents sur deux CAP de granulométrie différente (10 vs. 35 μm) ainsi que leurs abattements respectifs de COD et COD_b. Le CAP avec un plus grand diamètre a présenté des meilleurs taux d'enlèvement autant de COD que de COD_b.

Il a attribué ces différences à l'attrition des particules de charbons dans la suspension de CAP. Un plus grand nombre de particules fines en suspension augmente la chance de collisions entre elles, ce qui n'est pas favorable au développement de la biomasse. En effet, la biomasse a besoin de conditions sans grandes perturbations pour son développement (Scholz and Martin, 1997).

2.3.2. Concentration du CAP

Il a aussi été question de la performance d'enlèvement de COD et COD_b de deux concentrations de CAP différentes (6 vs. 12 g/L). Les résultats ont révélé que l'augmentation de la concentration coïncide avec l'augmentation des abattements. Cela a été attribué à une quantité de support plus élevé, qui selon l'auteur, favorise l'accroissement de la population bactérienne et de surcroît, permet d'éliminer davantage de matière organique.

À l'opposé, il a noté que le compte du nombre de bactéries viables par volume de CAP pour deux concentrations différentes n'a pas montré de différence significative.

2.4. Le procédé hybride CAP-membranes basse pression

2.4.1. Définitions

Commençons d'abord par définir certains termes qui seront employés durant le reste du mémoire quant à l'opération d'un procédé hybride, peu importe le mode d'opération (adsorption ou biodégradation).

Boues:

- Mélange CAP/eau (solides/liquide) contenu dans le réacteur.

Âge ou Temps de rétention des solides:

- Temps de rétention des solides (TRS) ou âge des boues dans les réacteurs, exprimé en jours (correspond au terme anglais SRT employé aussi en eaux usées).

Temps de rétention hydraulique:

- Temps de rétention hydraulique (TRH) théorique où l'eau à traiter est en contact avec le CAP, exprimé en minutes. Correspond au ratio volume utile du bioréacteur sur le débit d'alimentation en eau à traiter.

Masse:

- Masse sèche de CAP dans le réacteur, exprimée en grammes (g).

Dose:

- Masse sèche de CAP frais (non-colonisé) ajoutée par unité de volume d'eau à traiter, exprimée en mg/L.

Concentration:

- Concentration de CAP dans le bioréacteur, exprimée en g/L.

Débit:

- Débit d'alimentation (Q_d) en eau à traitée, exprimé en L/h.

Purge des boues:

- Extraction des boues du réacteur. La quantité des purges est souvent définie en termes de pourcentage de masse sèche purgée de CAP par rapport à la masse sèche totale de CAP dans le réacteur (% m/m).

Ces paramètres sont inter-reliés par l'équation suivante, défini par Lebeau et al. (1998):

$$DoseCAP = \frac{Masse}{\hat{age} * Q_d}$$

Ainsi, pour maintenir une masse de CAP et un âge des boues constant dans un volume donné et pour un débit connu, il faut ajouter une dose constante de CAP frais et en extraire la même quantité de boues.

Par exemple, pour un réacteur contenant 25 g de CAP (Masse), dont le débit est maintenu à 4 L/h (Q_d) et un âge de 30 jours est visé ($\hat{age}$), la dose de CAP à rajouter ainsi que la quantité de boues à purger sera de 8,5 mg/L.

2.4.2. État des la connaissance sur les procédés hybrides

Tel qu'énoncé précédemment, les études au sujet des procédés hybrides ne sont pas réellement penchées sur l'utilisation unique du CAP comme support pour le développement d'une biomasse capable d'éliminer le COD_b et le N-NH₄.

Il est possible de regrouper les études effectuées par modes d'opération du CAP (âge des boues), par qualité des eaux à traiter et influence du traitement ultérieur ou encore par utilisation de boues activées pour favoriser la biodégradation.

Qualité de l'eau à traiter et traitements en amont

La qualité de l'eau alimentant le procédé hybride est un paramètre important pour les performances d'abattement obtenus par un mode d'action biologique. En effet, la présence suffisante et la disponibilité des nutriments, la taille des molécules organiques ainsi que leur aromacité et la présence d'une étape ultérieure d'ozonation, sont tous des indicateurs de performance du mode d'action biologique.

Des analyses de laboratoire permettent de quantifier l'efficacité d'élimination de la matière organique naturelle par la biomasse active au sein du CAP. Parmi celles-ci, le COD_b et le COA (carbone organique assimilable) sont deux mesures différentes pour quantifier la biodégradabilité de la matière organique. Cependant, le COA est plus facilement éliminable que le COD_b (Prevost, 2005), ce qui pourrait surestimer l'efficacité du système en question. Par ailleurs, les procédés hybrides opérés en mode biologique devraient avoir des taux d'enlèvement de COD_b supérieur au COD.

Lebeau et al. (1998), Kim et al. (2007) et Seo et al. (2004) ont utilisé des eaux de bonnes à moyennes qualités quant à leur contenu en matière organique et en azote ammoniacal (peu de nutriments), quoique Seo et al. (2004) ont eu recours à un dopage en N-NH₄ pour augmenter les valeurs jusqu'à 7 mg/L. Uniquement Williams et Pirbazari (2007) ont utilisé l'ozonation en amont de leur procédé. Par contre, ils ont suivi les abattements de COA (plus facilement

biodégradable) et non le COD_b. Seo et al. (2004) et Kim et al. (2007) n'ont ni suivi les abattements de COD_b ni de COA.

Maintien d'un âge de boues faible

Les études effectuées à ce jour maintenaient généralement des âges de boues inférieurs à 30 jours (Lebeau et al., 1998, Williams et Pirbazari, 2007, Tian et al., 2008, Sagbo et al., 2008). Bien que cette période soit suffisante pour qu'il y ait un abattement relativement important de COD_b (Servais, 1994), un constant apport en CAP frais augmente significativement la part d'enlèvement causé par l'adsorption.

Seo et al. (2004) et Kim et al. (2007) ont utilisé une très forte concentration de CAP (40 g/L) en absence complète de purge pour des durées respectives de 2 ans et 60 jours. Kim et al. (2007) ont obtenu de très hauts taux d'abattement de COT et d'absorbance UV₂₅₄ (84 et 91% respectivement). Similairement, après deux ans, les abattements de COD et d'absorbance UV₂₅₄ sont demeurés élevés pour Seo et al. (2004) (35-75% de COD et 60-90% d'absorbance UV₂₅₄). Par contre, aucun de ces deux derniers n'a mesuré l'abattement de COD_b ou de COA et donnent peu d'explication sur les enlèvements par biodégradation. Seo et al. (2004) ont estimé qu'il y avait une contribution de la biodégradation par la chute à long terme de l'enlèvement de COD et à un compte bactérien élevé dans le bioréacteur. Leurs très grandes concentrations de CAP (effet tampon), l'absence d'ozonation (faible concentration de COD_b vs quantité de CAP) et leurs très haut enlèvement d'absorbance UV₂₅₄ (difficilement éliminable par biodégradation) pourraient laisser croire que l'enlèvement par adsorption est demeuré important.

Williams et Pirbazari (2007) avaient étudié l'effet de l'âge du CAP, sur quatre périodes de 10 jours. Les quatre périodes consistait (i) en un maintien de la

concentration initiale, (ii) en la purge des boues sans dosage de CAP, (iii) en un dosage de CAP sans purge des boues et enfin (iv) en un dosage de CAP et d'une purge des boues. Leurs meilleurs taux d'abattement de COD et de COA, après une chute initiale, ont eu lieu lors de la période de purge à 7% et une dose de 5 mg/L de CAP. Les enlèvements de la fraction biodégradable se sont améliorés grâce à l'adsorption élevée offerte par le CAP dosé et en partie grâce à la biodégradation du CAP colonisé. De plus, la durée totale de l'expérience était uniquement de 40 jours, ils ont eu recours à un dopage pour ensemercer l'affluent avec de la biomasse acclimatée et ont suivi l'abattement du COA au lieu du COD_b.

Lebeau et al. (1998), avec un fort dosage de CAP à 11 mg/L, ont néanmoins obtenu des résultats d'abattement plus faibles (41% de COD et 25% de COD_b) pour une eau de qualité similaire à celle de Kim et al. (2007). Selon eux, le faible taux d'enlèvement est dû à la faible quantité de COD_b disponible suite à la filtration sur sable (COD_b = 0,4 mg/L). En réalité, un âge de 30 jours n'est pas suffisant pour permettre l'installation d'une biomasse efficace.

Rajout de CAP en adsorption dans un procédé biomembranaire

Certains auteurs ont utilisé comme support de biomasse une liqueur mixte développée initialement dans des eaux usées (Tian et al., 2008, Sagbo et al., 2008). Ils ont étudié l'impact de dosages de CAP (en adsorption) sur l'efficacité de leur système. Ils ont comparé un réacteur biomembranaire (appelé membrane bioreactor en anglais) avec un réacteur biomembranaire dans lequel ils ont dosé du CAP frais (non-colonisé). La répartition des enlèvements des contaminants attribuable à chaque partie du procédé a ainsi été évaluée (adsorption vs. biodégradation vs. ultrafiltration) (Tian et al., 2008). 18,1% d'abattement de COD et 38,2% d'absorbance UV₂₅₄ ont été obtenu par adsorption, 8,3% de COD et 5,0% d'absorbance UV₂₅₄ par la biodégradation par

les boues activés et 11,1% de COD et 11,4% d'absorbance UV_{254} par l'ultrafiltration. De plus, ils ont remarqué que la couche de mélange de boues qui s'est formée sur l'extérieur des membranes est devenue une barrière importante, au point de bloquer des molécules très petites normalement uniquement interceptable par de la nanofiltration (500 à 5000 Daltons). Enfin, leurs résultats indiquent que le rajout de CAP n'a pas d'effet sur les abattements de COD_b et de N-NH₄ (éliminés à 70 et 96% respectivement par la liqueur mixte) mais améliore grandement les abattements par adsorption de COD et d'absorbance UV_{254} .

Le tableau en annexe A1 résume les recherches précédentes sur les procédés hybrides.

CHAPITRE 3. Objectifs spécifiques et organisation du mémoire

Les objectifs spécifiques de ce projet étaient de caractériser expérimentalement les effets des paramètres de design jugés importants sur les performances du CAP opéré biologiquement. Ces paramètres sont :

- l'âge du charbon actif (sans renouvellement de CAP vs. une purge des boues et un dosage constant de CAP),
- le diamètre du CAP (25 vs. 200 μm)
- la concentration du CAP (5 vs. 25 g/L),
- le temps de rétention hydraulique (15 vs. 30 et 60 minutes)

L'originalité de ce projet repose sur l'utilisation unique de CAP pour la fixation d'une biomasse hétérotrophe et nitrifiante, sans apport de boues activées ou de dopage pour augmenter la croissance. De plus, l'étude de l'impact des paramètres énoncés ci-dessus a été publiée au sujet du CAP opéré en mode adsorption mais pas en mode biologique.

3.1. Hypothèses

Des CAP de diamètres fins possèdent des surfaces spécifiques plus grandes et favoriseraient la fixation d'une plus grande quantité de bactéries que pour ceux de diamètres plus grossiers. Par contre, il se peut aussi que le CAP de 200 μm pourrait être plus performant en mode biologique grâce à la protection qu'il offrirait aux bactéries face aux collisions entre les particules de charbons (résistance aux forces de cisaillement). Bien que cela puisse influencer la fixation des bactéries, la première hypothèse semble favoriser le CAP de 25 μm

pour les abattements en mode biologique. L'hypothèse sera réfutée si ces abattements par le CAP de 25 μm sont similaires ou inférieurs à ceux du CAP de 200 μm .

Dans cette étude, le CAP est utilisé comme support pour la croissance bactérienne. Il est supposé, comme le relatait Treguer (2007), qu'une plus grande quantité de support permettrait d'obtenir un plus grand nombre de bactéries et ainsi éliminer davantage de matière organique biodégradable. L'hypothèse sera réfutée si les abattements en mode biologique par une concentration de 5 g/L de CAP dépassent ou sont similaires à ceux de 25 g/L de CAP.

En ce qui attrait à l'âge du CAP dans le réacteur, des études ont montré que l'utilisation de l'ozone prolongeait la durée utile du CAG (Faust and Aly, 1983). Comme, la biodégradation devient efficace à partir de 2 à 3 mois (Servais et al., 1994), il est supposé que ne pas purger le CAP favorisera l'abattement du COD_b et de l'azote ammoniacal.

Finalement, les études pour le CAG ayant démontré l'impact positif d'une augmentation des temps de contact sur l'efficacité du traitement biologique (Prévost, 2005), l'hypothèse veut qu'un temps de rétention hydraulique de 30 ou de 60 minutes améliore les abattements de matière organique biodégradable ainsi que ceux d'azote ammoniacal. L'augmentation jusqu'à une durée aussi élevée que 60 minutes sera uniquement justifiable s'il y a un accroissement significatif dans ces abattements.

3.2. Organisation du mémoire

Le chapitre suivant (Chapitre 4) de ce mémoire présente les résultats du suivi temporel des abattements obtenus suite aux analyses sur le mini-pilote durant une période de 160 jours ainsi que durant les périodes d'opération sous conditions stables pour l'enlèvement de COD, COD_b, UV₂₅₄ et N-NH₄. Ce chapitre est présenté sous forme d'un article en anglais.

Le Chapitre 5, présente les résultats d'autres tests effectués sur la performance du procédé biologique.

Le chapitre 6 porte sur l'analyse des résultats obtenus ainsi qu'une discussion au sujet des perspectives à venir, des défis à relever ainsi que des améliorations possibles.

Finalement, une brève conclusion constitue le sujet du dernier chapitre.

CHAPITRE 4. Utilisation du CAP en mode biologique pour l'obtention d'une eau stable biologiquement

Ce chapitre sous forme d'article présente les résultats d'analyses de laboratoire sur les eaux provenant des bioréacteurs installés à l'usine Pont-Viau à Laval. L'article a été soumis à la revue *Water Research* pour faire l'objet d'une publication.

Biological Powder Activated Carbon to Achieve Biostability in Drinking Water Treatment

Ara Markarian¹, Pierre-Olivier Dallaire¹, Pierre Servais² and Benoit Barbeau¹

1: École Polytechnique de Montréal, NSERC-Industrial Chair in Drinking Water, Department of Civil, Mining and Geological Engineering, C.P. 6079, succursale Centre-Ville, Montréal, Qc, H3C 3A7

2: Écologie des Systèmes Aquatiques, Université Libre de Bruxelles, Campus de la Plaine, CP 221, Boulevard du Triomphe, B-1050, Bruxelles, Belgium

4.1. Abstract

This study investigated the use of biological powdered activated carbon (PAC) for the removal of natural organic matter (NOM) and ammonia from drinking water. The impact of sludge retention time (SRT), hydraulic retention time (HRT), PAC diameter and PAC concentration on the process efficiency was evaluated. Five bioreactors were filled with a slurry using two PAC concentrations (5 or 25 g/L), two PAC diameters (25 or 200 μm) and two SRTs (30 or 100-160 days). The bioreactors were operated during 161 days using post-ozonated water as the influent. It was determined that the PAC concentration in the bioreactors was a key parameter for the improvement of the biological removals. The higher PAC concentration (25 g/L) was more efficient than the lower concentration (5 g/L) for the removal of ammonia, dissolved organic carbon (DOC) and biological dissolved organic carbon (BDOC). However, full nitrification was only observed after 90 days in bioreactors having 25 g/L of PAC. The PAC diameter (25 vs. 200 μm) did not significantly influence BDOC, DOC and N-NH_4 removals under stable conditions, although nitrification was initiated faster using a 25- μm diameter PAC. Increasing HRT from 15 to 30 minutes improved natural organic matter and ammonia removals. However, except for UVA_{254} , no additional removal was gained by increasing HRT to 60 minutes. Reducing SRT from 100-161 to 30 days improved DOC and UVA_{254} removals but reduced BDOC and ammonia removals. The overall performance observed during this study supports the concept that a PAC-ultrafiltration hybrid process could be operated under biological mode at reduced operating costs.

Keywords: biological powdered activated carbon; hybrid membrane process; ozone; biodegradable dissolved organic carbon; ultrafiltration; membrane filtration.

4.2. Introduction

Over the last two decades, many utilities relying on conventional treatment were upgraded to meet increasing stringent drinking water regulations. The combined use of ozone and biological activated carbon filtration (BAC) has emerged as an attractive alternative to achieve a higher level of disinfection and reduced concentrations of chlorinated disinfection by-products. In addition to the benefit of reducing bacterial regrowth in distribution system, this treatment train also lowers taste and odors (Elhadi et al., 2006). These objectives are achieved through the reduction of ammonia, microbial metabolites (such as MIB and geosmin) and biodegradable organic carbon (BDOC).

Although BAC remains efficient for the removal of natural organic matter, some contaminants such as saxitoxin are more effectively removed by adsorption than biodegradation (Newcombe and Nicholson, 2002). Granular activated carbon filters can be operated under adsorption mode by regenerating regularly the media; however, this solution is costly and labor intensive.

Low-pressure membranes have emerged as an attractive alternative to conventional treatment, mainly due to its superior performance with respect to particulate contaminants and some pathogens such as *Cryptosporidium*. However, its limited ability to address dissolved contaminants (Huang et al., 2009, Lee et al., 2005) requires its combination with other technologies, if necessary. Adding post-ozonation and GAC or BAC filtration represents one possibility. Alternatively, injecting powdered activated carbon (PAC) ahead of vacuum membrane allows building a high concentration slurry within the membrane basin. This process has often been referred to as the hybrid membrane process (HMP) (Saravia et al., 2006, Song et al., 2009, Watanabe et al., 2000) or as the powdered activated carbon – membrane bioreactor (HCPAC-MBR) (Seo et al., 2004). The former term will be used in this text.

Research on HMP for the production of drinking water treatment has multiplied in recent years. It mainly targeted conditions under which PAC is operated under adsorption mode (Tomaszewska and Mozia, 2002, Xia et al., 2007, Zhang et al., 2003). One interesting characteristic of the HMP would be the possibility to operate under biological mode. This objective is accomplished by simply increasing the PAC residence time (defined hereafter in the text as sludge retention time or SRT) within the bioreactor, achieved via the reduction of the daily volume of purge. This process presents several similarities to the membrane bioreactors (MBR) used in wastewater treatment, the main difference being that the mixed liquor (also called activated sludge) is replaced by the PAC slurry.

Some papers focused on using PAC in combined biological and adsorption modes to remove dissolved contaminants. It has been demonstrated that (i) over 80% total organic carbon (TOC) removals could be achieved (Kim et al., 2007, Oh et al., 2007), (ii) trace contaminants such as atrazine could be lowered by 92% (Lebeau et al., 1998) and (iii) ammonia could be nitrified even under cold water conditions (Seo et al., 2002).

However, many questions remained unanswered concerning using PAC mainly in biological mode. For one, operating with various PAC concentrations within the HMP has only been evaluated regarding its impacts on adsorption performances (Kim et al., 2007, Seo et al., 2004). The influences of PAC diameter (Zhao et al., 2005) and HRT (Vigneswaran et al., 2007) were evaluated only in regard to their contribution to membrane fouling. Hence, these design and operational parameters were not evaluated for a PAC operated under biological mode. The complexity of the respective contribution of adsorption and biodegradation was assessed within a membrane bioreactor (Sagbo et al., 2008, Tian et al., 2008). However, PAC was used in adsorption mode (as a

complement to the biological removal from the mixed liquor) rather than solely as a support for biomass growth. In addition, the experimental conditions, similarly to most published literature to date, involved the use of polluted surface water.

Lebeau et al. (1998) used an immersed PAC-UF (ultrafiltration) bioreactor fed by clarified water and observed moderate BDOC removals (25%). When the feed water was switched to raw water, BDOC removals increased to 86%, most likely due to the higher initial BDOC concentration (1.2 vs. 0.4 mg/L) in the feedwater. The use of a hybrid process for the treatment of ozonated surface water was investigated (Williams and Pirbazari, 2007). Although the objective was to work under biological mode, their operating conditions (low SRT and 5 mg/L PAC dosage) suggest that adsorption was partly responsible for the observed performance. The work of Seo et al. (2004) involved a long-term two-year operation of a PAC-MBR without PAC renewal, i.e. operating conditions normally leading to bacterial colonization of PAC. Complete nitrification and about 40% DOC removal were achieved once the adsorption capacity of the PAC was exhausted. However, neither assimilable organic carbon (AOC) nor BDOC were measured during this study.

The current project aimed to study the performance of a hybrid membrane process operated under biological mode and fed with pretreated surface water (from the Pont-Viau drinking water treatment plant, Laval, Qc, Canada) including conventional treatment and post-ozonation. The influent water had low ammonia concentrations (≈ 0.05 mg N-NH₄/L), a moderate BDOC (≈ 0.5 mg C/L) and low turbidities (< 0.15 NTU). Five small-scale HMP pilots were operated in continuous for 161 days in order to evaluate the impacts of SRT (30 or 100-160 days), PAC concentration (5 or 25 g/L) and diameters (25 or 200 μ m). The effect

of hydraulic residence time (HRT) was also evaluated near the end of the study by increasing its value from 15 to 30 and finally 60 min.

The originality of this project relies in the fact that (i) the operating conditions mainly targeted biodegradation (no PAC replacement), (ii) the good quality of influent water and (iii) the comparison of two different PAC diameters. In theory, a smaller PAC diameter should offer increased surface area for bacterial colonization and higher adsorption capacity. However, a larger PAC would be easier to separate from the process stream if ever the bioreactor was to be dissociated from the membrane process (as would be done using pressurized UF membranes, for example).

4.3. Materials and methods

4.3.1. Experimental set-up

Figure 4-1 presents a schematic of the small-scale pressurized bioreactors that were used during this study, while Fig. 4-2 presents a picture of the reactor(s). The PAC reactor, called bioreactor hereafter, and the membrane module were separate units. The bioreactors were operated on a continuous basis while a limited number of batch assays were conducted off site with the UF module. The bioreactors are made of clear PVC plastic and have a volume of 1 L. Influent water is admitted at a flow rate of 4 liters per hour (HRT = 15 min) by the side of the bioreactor in which a blade stirrer (65 rpm) prevents PAC settling. Effluent water exits by the top of the bioreactor by passing through a 10- μ m nylon sieve, acting as a solid-liquid barrier. Near the end of the project, the impact of HRT was tested by increasing its value to 60 min (by lowering the flow rates of the five pilots from 4 to 1 L/h) and leaving it stabilize overnight. The following morning, effluent samples were collected and the flow rates were progressively

increased to yield a HRT of 30 and 15 min. Between each increment, bioreactors were left to stabilize for the equivalent of 3 HRTs before sampling.

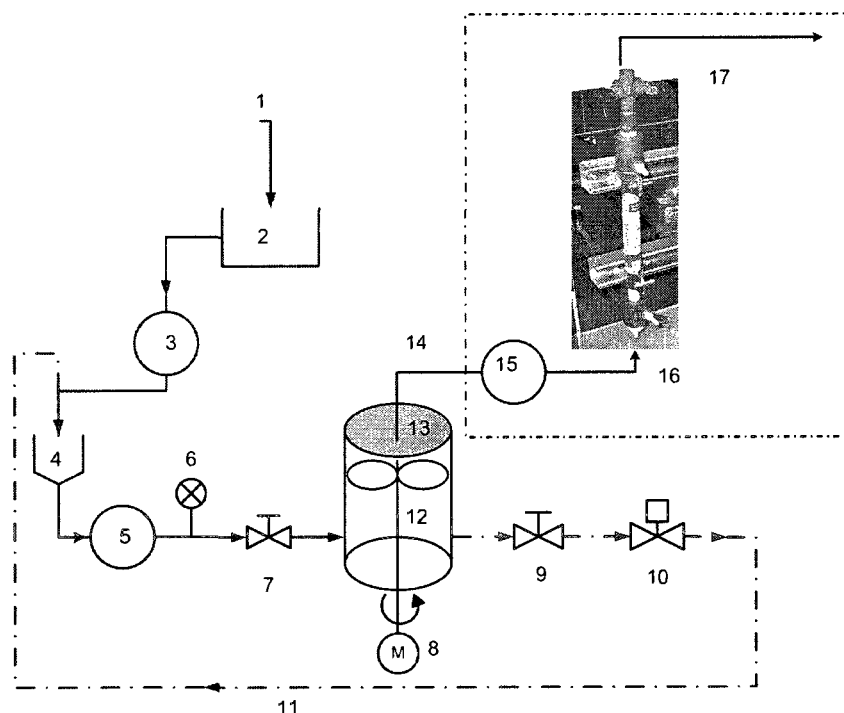


Figure 4-1: Schematic of the experimental setup. 1- Influent post-ozonated water. 2- 20L tank used to strip residual dissolved ozone; 3, 5 and 15- Peristaltic pumps; 4- Accumulation funnel for ozonated water & sludge recirculation; 6- Pressure gauge; 7- Normally open entry valve; 8- Variable speed motor; 9- Normally closed sludge discharge valve; 10- Normally closed solenoid valve; 11- Sludge recirculation line; 12- Bioreactor; 13- 10 µm sieve; 14- Bioreactor effluent water; 16- UF module; 17- UF module effluent (15, 16 and 17 located in the laboratory of École Polytechnique of Montréal).

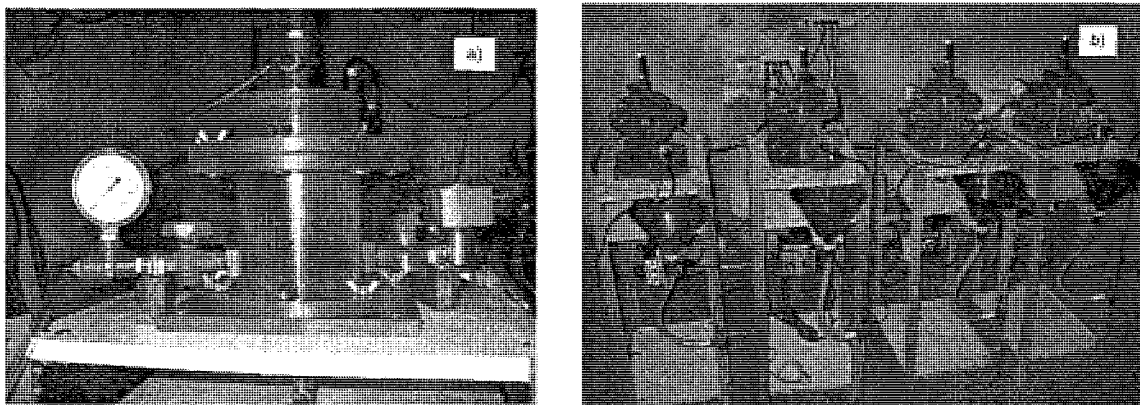


Figure 4-2: a) Side view of one of the bioreactors and b) Four of the five bioreactors shown side by side

The influent water, post-ozonated water from the Pont-Viau filtration water treatment plant (Laval, Qc), had an ozone residual of 0.34 ± 0.15 ppm. The influent water had undergone a conventional treatment (alum + sludge blanket clarifiers + dual media granular filtration) and exhibited low turbidity (0.1 NTU), low alkalinity (31 mg CaCO_3/L), low pH (6.5) and low nutrient concentrations (0.05 mg $\text{N-NH}_4/\text{L}$, 0.5 mg C/L BDOC). A 20-L reservoir was installed ahead of the bioreactors in order to reduce the ozone residual below 0.1 ppm. However, this setup increased the water temperature, which explains why the influent water did not reach temperatures below 6.3°C while water temperature as low as 0.5°C can be reached during winter at this location.

4.3.2. Operating conditions

The bioreactors were operated continuously during 161 days. They were initially filled with virgin (uncolonized) PAC. The internal pressure and the temperature were monitored on a routine basis. The bioreactors were designed to withstand pressures up to 140 kPa (20.3 psi). Once the bioreactor's internal pressure reached 70 kPa (at an average frequency of 5 days of continuous operation), it was manually depressurized by opening a valve located on its lower side (item 11 in Fig. 4-1). This operation reduced the build-up head losses by destabilizing

the cake layer accumulated on the 10- μm sieve. By doing so, a portion of the PAC slurry was extracted from the bioreactor and reinjected in the influent water by passing in the sludge recirculation line (Fig 4-1). However, this procedure did not completely eliminate head loss accumulation. On average, the sieves were replaced four times with new ones over the 161 days of operation.

Finally, as needed, effluent water were collected and brought at the university laboratory where a bench-scale *Norit AquaFlex*TM UF module (RX300-PSU) was used to simulate the membrane performance. This polyethersulfone hollow fiber module has a porosity of 0.04 μm , a surface area of 0.07 m^2 and was operated under an inside-out configuration at a flux of 50 $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$.

4.3.3. Experimental design

Table 1 summarizes the five conditions tested in the different bioreactors. Four of these five bioreactors were operated without PAC renewal. Two independent variables, PAC concentration (5 vs. 25 g/L) and PAC diameter (25 vs. 200 μm) were compared. The last bioreactor (BR5) served as a reference for which a 30-day SRT was targeted. The actual SRT, based on dry weight measurement of extracted PAC, varied from 30 to 37 days. After the first month of operation, 25% of the PAC within the bioreactor was replaced with fresh PAC on a weekly basis (equivalent to a PAC dose of 8.5 mg/L or a 3% solid wasting). Except for the diameter, the tested PAC was identical for all five bioreactors: a wood-based material, PicaHydro®, provided by *Pica*®. The 200- μm PAC (PicaHydro® L30-260) was specifically grinded by *Pica*® for this project (median diameter between 210 and 260 μm) while the 25- μm is PicaHydro® LP39 (mean diameter of 24.0 μm and Median: 18.7 μm).

Tableau 4-1: Summary of the experimental design

Bioreactors	PAC concentration (g/L)	PAC diameter (μm)	SRT (days)
BR1	5	25	Variable ¹
BR2	5	200	Variable ¹
BR3	25	25	Variable ¹
BR4	25	200	Variable ¹
BR5	25	200	30

1: Increasing progressively from 0 to 161 days due to the absence of PAC renewal

4.3.4. Analytical methods

The influent and effluent water quality of the bioreactors was monitored routinely over the course of the study as well as the UF permeate on some occasions.

DOC and BDOC were performed using a TOC-meter (Sievers 5310 C), on a sample that had previously been filtered on a prewashed 0.45- μm pore-size filter (PALL Supor450® PES). BDOC was measured using the method developed by Servais et al. (1987). Briefly, the assay consists in measuring the DOC decrease following a 30-day incubation in the dark in the presence of excess nutrients (P, N) and a small 1-mL raw water seed prefiltered on 2.7 μm (to remove microzooplankton) in order to provide sufficient biomass. The BDOC measurements coefficient of variation was found to be only 5.2% based on 95 triplicate measurements. Ammonia was measured using the indophenol colorimetric method (Association Française de Normalisation (AFNOR), 1990). This method has an excellent accuracy ($\pm 3 \mu\text{g/L}$) and a low detection limit (5 $\mu\text{g/L}$). Table 2 summarizes the other experimental methods used to evaluate process performance and operation.

Tableau 4-2: Summary of analytical methods

Parameters	Description	N ¹	References
N-NH ₄	Indophenol colorimetric method.	9	AFNOR, NF T 90-015, 1990
DOC	UV/Persulfate oxidation method. Sample prefiltered through a prewashed 0.45-µm filter (PALL Supor450® PES).	14	Std. Meth., 5310C, 2005
BDOC	DOC sample amended with nutrient, seeded with prefiltered raw water and incubated for 30 days in the dark.	9	Servais et al. (1987)
UVA ₂₅₄	Spectrometer lecture of sample prefiltered through a 0.45-µm filter (PALL Supor450® PES).	14	Std. Meth., 5910B, 2005
Alkalinity	Titration method.	2	Std. Meth., 2320B, 2005
Turbidity	Nephelometric method, Hach turbidimeter, model 2100 An.	12	Std. Meth., 2130B, 2005
O ₃ residual	Indigo trisulfonate colorimetric method.	13	Std. Meth., 4500B, 2005

1: Number of weeks for which analysis were conducted

4.3.5. Monitoring of PAC colonization

PAC colonization was assessed at the end of the study using a respirometric assay adapted from an existing methodology for BAC filters (Urfer and Huck, 2001). The principle consists in measuring the total mass of oxygen consumed in 5 hours by a given mass of activated carbon in the presence of substrate.

While a mixture of aldehydes was used by Urfer and Huck (2001), yeast extract was used as substrate during this project.

A total of 9.0 g of PAC (wet weight) was recovered from each bioreactor using an 8- μ m filter (Whatman 40, 11 cm, Fisher Scientific). This mass was divided in triplicate bottles containing 600 mL sterile saline (0.85%) water and 30 mL of a 2% (W/V) yeast extract solution (Bacto™ Yeast Extract from BD). Bottles were transferred in a respirometer (Challenge AER-200) where the oxygen uptake rate was monitored over a 5-h period. Agitation (400 rpm) and temperature (20 °C) were maintained constant during the procedure. Control samples and blank samples consisted in adding autoclaved PAC or no PAC in the bottles. Final results are expressed as mg O₂ (5h)/g PAC (dry weight). The dry weight/wet weight ratios were respectively 0.38 and 0.33 for the 25- μ m and 200- μ m PAC. The average coefficient of variation of this method was calculated as 6.9% amongst triplicate bottles.

4.3.6. Impact of PAC colonization on its settleability

At the end of the project, approximately 0.3 g (wet weight) of colonized or virgin PAC were added to Imhoff cones in order to evaluate if the colonization had increased the settling rate of PAC particles. Arbitrarily, the total volume of settled PAC was recorded after 45 min and was used as a basis of comparison.

4.4. Results

The operation of the pilots started on October 27, 2008, when the influent water was still relatively warm ($\approx$ 16 °C). During the entire operation period, the average temperatures entering and exiting the bioreactors were 10.3 °C and 12.3 °C, respectively. At the beginning of the project, two backup bioreactors

with colonized PAC were set up in order to have access to additional PAC, if needed. This precaution proved useful as four times during the study (BR1 on days 39 and 81, BR4 on day 87 and BR5 on day 74), the sieve was damaged and some PAC was lost. Note that the dates of PAC losses and replacements are circled in Figure 4-3.

As expected, the removal of dissolved contaminants by the UF membrane was very low: less than 2% for DOC and UVA_{254} (data not shown). Therefore, our analysis will mainly focus on the removal of dissolved contaminants in the bioreactors and more specifically ammonia, BDOC and DOC.

4.4.1. Removal of organic matter (DOC, BDOC and UVA_{254})

Fig. 4-3 presents the removals of UVA_{254} , BDOC and DOC during the 161 days study period. DOC and UVA_{254} removals rapidly declined in the first weeks of operation due to the exhaustion of PAC adsorption capacity. After only 7 days of operation, DOC and UVA_{254} removals were fairly low, ranging from 5.5 to 24% and 3.6 to 26% respectively. Progressively, the removal of DOC decreased while it increased for BDOC, thus indicating the presence of biological activity.

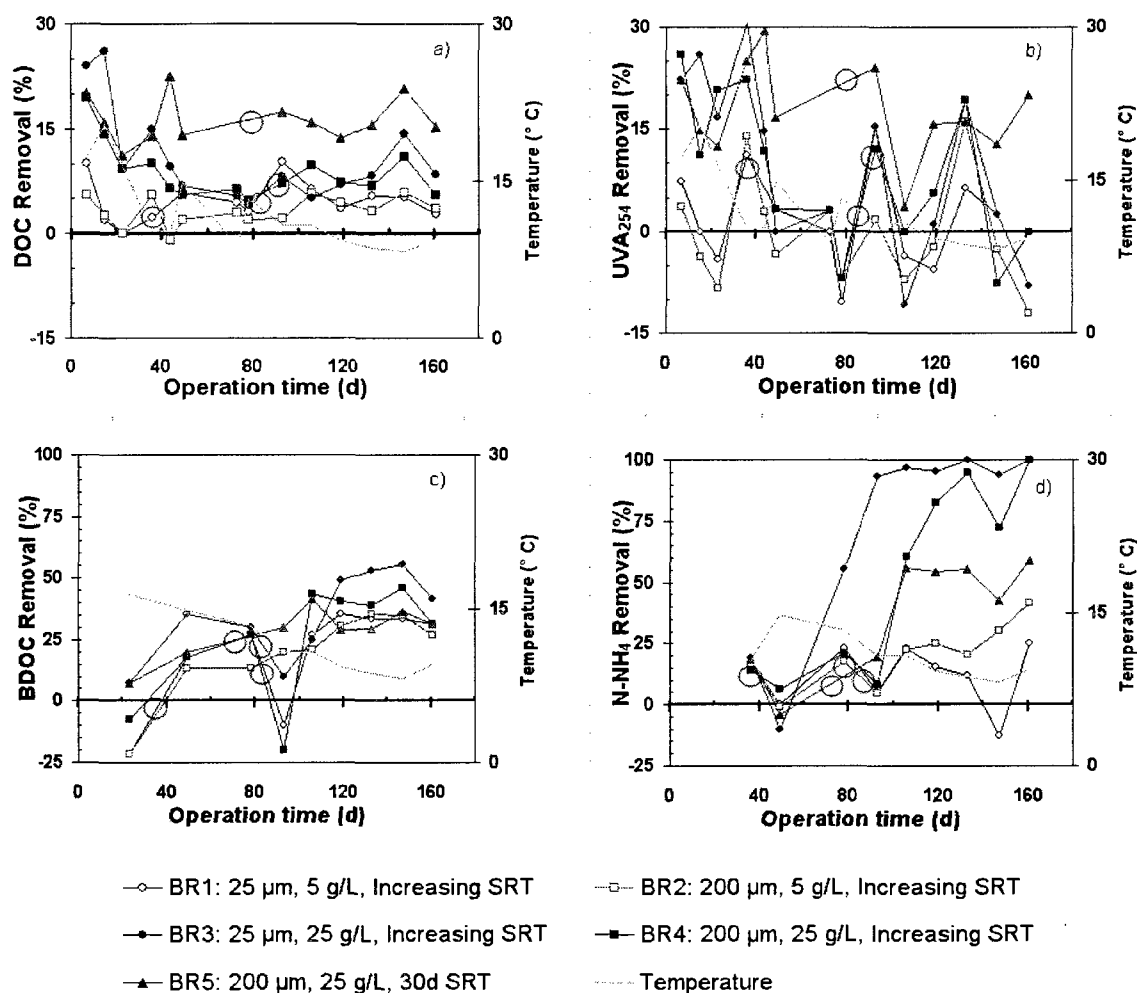


Figure 4-3: Removal of: (a) DOC, (b) BDOC, (c) UVA₂₅₄ and (d) N-NH₄. N.B. PAC loss and replacement events are presented by circles.

Fig. 4-4 summarizes the average performance once the bioreactors reached stable performance, i.e. after 100 days of operation (or the last five sampling campaigns). Stable performance was defined relative to ammonia removal, the parameter that took the longest period to stabilize. Under stable conditions, the bioreactors performing in biodegradation mode using 25-g/L were more efficient (40-45% removals) for removing BDOC, than the bioreactor with a 30-d SRT

(34%), suggesting that longer SRT improved BDOC removal. The bioreactors with 5 g/L of PAC offered good BDOC removals (30-32%) considering the 5-fold lower PAC concentration inside the bioreactors.

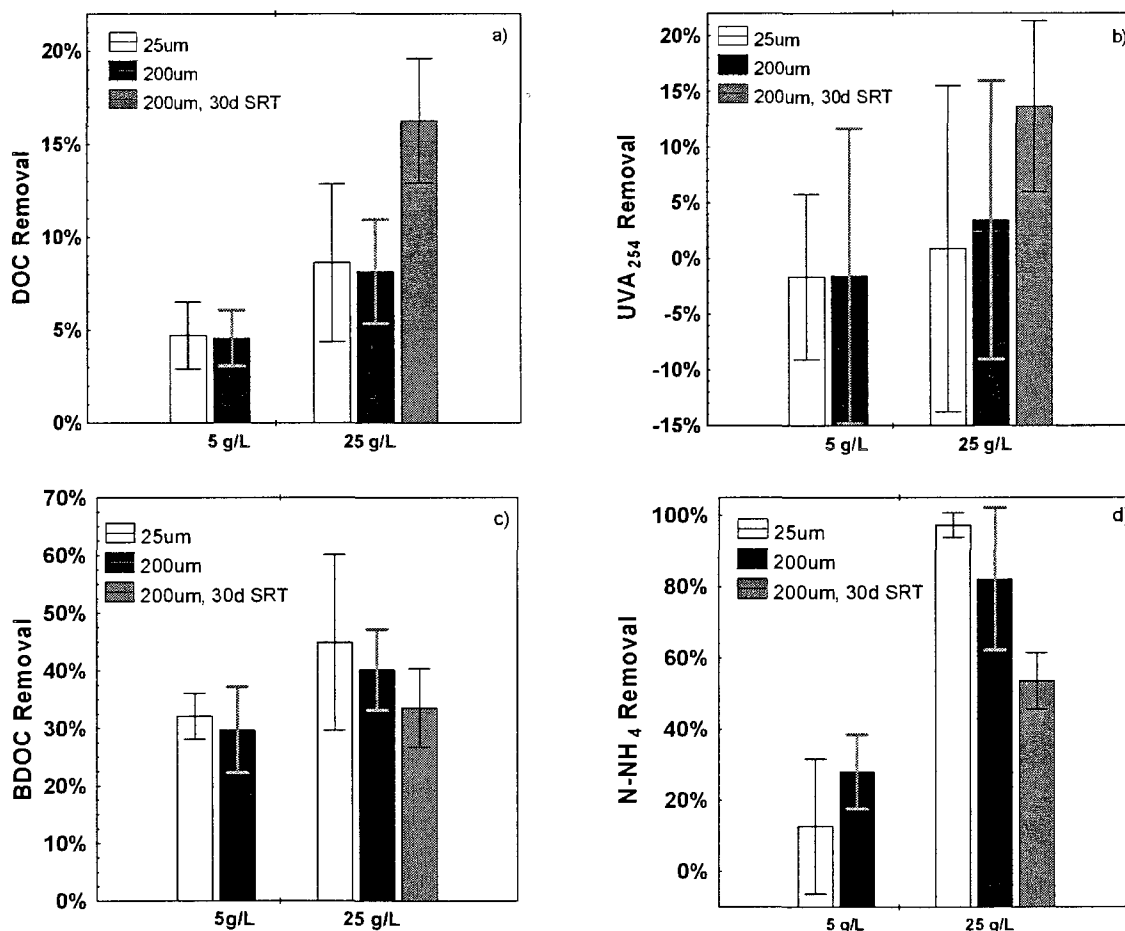


Figure 4-4: Average removal under stable conditions (after 100 days of operation) for: (a) DOC, (b) UVA₂₅₄, (c) BDOC and (d) N-NH₄. Error bars denote 95th confidence intervals. Abscissa represents PAC concentration.

On average, BDOC represented $15.2 \pm 5.8\%$ of the DOC in the influent. On one occasion, this fraction was lowered to only 3% due to a one-week routine shutdown of the ozonation process for operation and maintenance. This event had important impact on the BDOC removals for BR1, BR3 and BR4, as seen on Fig. 4-3b at $t = 90$ d. BR2 (5g/L, 200 μ m) was able to maintain a 20%

removal; however the BDOC standard deviation was unusually high (17%). When ozonation resumed, BDOC removals returned to the values observed before this event for BR1 to BR4. BR5 (adsorption mode) maintained a good performance of 30% BDOC removal during this event. However, a sieve failure had forced to add colonized back-up PAC one week before, a situation that may have provided increased stability to the process.

As expected, BR5, the bioreactor with a constant SRT of roughly 30 days, maintained a higher performance than the other four biological bioreactors for DOC and UVA₂₅₄ removals. Under stable conditions, DOC removals were about 5-10% in BR1 to BR4 and slightly higher in BR5 (16%). UVA₂₅₄ removals were negligible (<3%) for BR1 to BR4 while it reached 14% for BR5, confirming that this bioreactor maintained adsorption capacity. This difference is explained by the fact that UVA₂₅₄ is preferentially removed through adsorption rather than biodegradation. In deed, the aromaticity of hydrophobic organic matter has been shown to be closely related to the UVA₂₅₄ (McKnight et al., 1997). The hydrophobic fraction is refractory, and thus, difficultly amenable to biodegradation.

4.4.2. Ammonia (N-NH₄) removal

Initially, ammonia removal was generally low for all bioreactors (Fig. 4-3d). However, the performances of the bioreactors with a PAC concentration of 25 g/L reached 84-99% under stable conditions (Fig. 4-4d). Nitrification started more rapidly in the bioreactor with the smallest PAC (25 g/L-25 µm). Full nitrification was achieved after three months of operation for the 25-µm PAC while it took four months for the 200-µm PAC (Fig. 4-3d). Under stable conditions (Fig. 4-4d), the bioreactor with PAC renewal (BR5) showed a lower performance (54%) although this was still superior to BR1 and BR2 (13-28%), the two bioreactors with 5 g/L of PAC. Therefore, nitrification performance

appeared much more sensitive to the PAC concentration (5 vs. 25 g/L) than did BDOC removal.

4.4.3. Impact of PAC diameter, concentration and SRT on process performance

A repeated measure ANOVA (Statistica 7.0, Statsoft, USA) was performed using data under stable conditions in order to test if the influence of PAC diameter, concentration and SRT significantly affected the process performance. The PAC diameter had no significant impact ($p > 0.05$) on the removal of BDOC, UVA_{254} , DOC and N-NH_4 . However, a higher PAC concentration significantly ($p < 0.01$) improved process performance for N-NH_4 , BDOC and DOC removals, but not for UVA_{254} ($p = 0.41$). Finally, maintaining a 30-d SRT improved the stable performance of DOC removal while it negatively influenced N-NH_4 and BDOC removals ($p < 0.01$). UVA_{254} removal was superior in the 30-d SRT bioreactor (14 vs. 4%), but this difference was not statistically significant ($p = 0.09$).

4.4.4. Impact of hydraulic residence time (HRT) influence on process performance

In order to evaluate the influence of HRT, it was increased from its initial value of 15 to 30 and finally 60 min on March 23, 2009. Fig. 4-5 illustrates this impact on the average removal of ammonia and BDOC. Considering that the diameter had no significant impact on the tested removals (as stated above), only the PAC concentrations (5 vs. 25 g/L) were used as a comparison parameter to determine the HRT impact (average BR1-BR2 vs. BR3-BR4). It is worth noting that, when the HRT was increased, the temperature of the effluent water increased slightly as well (8.3 °C for a 15-min HRT, 9.5 °C for a 30-min HRT and 12.2 °C for a 60-min HRT).

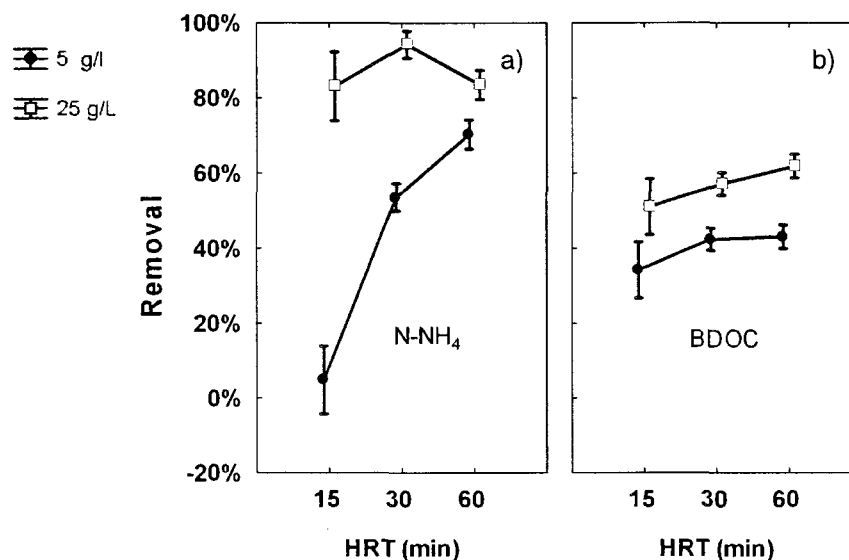


Figure 4-5: Influence of HRT on the removal of: a) ammonia and b) BDOC. Results present the average of BR1-BR2 (5 g/L) and BR3-BR4 (25 g/L). Error bars denote 95th confidence intervals.

Globally, increasing HRT improved the removal of ammonia and BDOC. The largest impact was observed when increasing HRT from 15 min to 30 min. BDOC removals increased from 34 to 42% (5 g/L) and 51 to 57% (25 g/L) ($p < 0.01$), while ammonia removals increased from 5 to 54% (5 g/L) and 83 to 94% (25 g/L) ($p < 0.01$). The additional removals observed at 60 min were not statistically different from at 30 min ($p > 0.05$). Ammonia removal also appears more sensitive to HRT than BDOC, especially at a lower concentration of PAC (5 g/L). Finally, the impact of HRT on BR5 (SRT = 30 d) was not statistically different from for BR4 (SRT variable) (data not shown).

4.4.5. Evaluation of PAC colonization using respirometry

At the end of the study period, the five bioreactors were opened and the PAC was recovered to perform a respirometric assay. Figure 4-6 summarizes the results of the specific oxygen consumption test ($\text{mg O}_{2(5h)}/\text{g PAC}$) and compares

them to the average normalized BDOC removals (% BDOC/g PAC) under stable operating conditions.

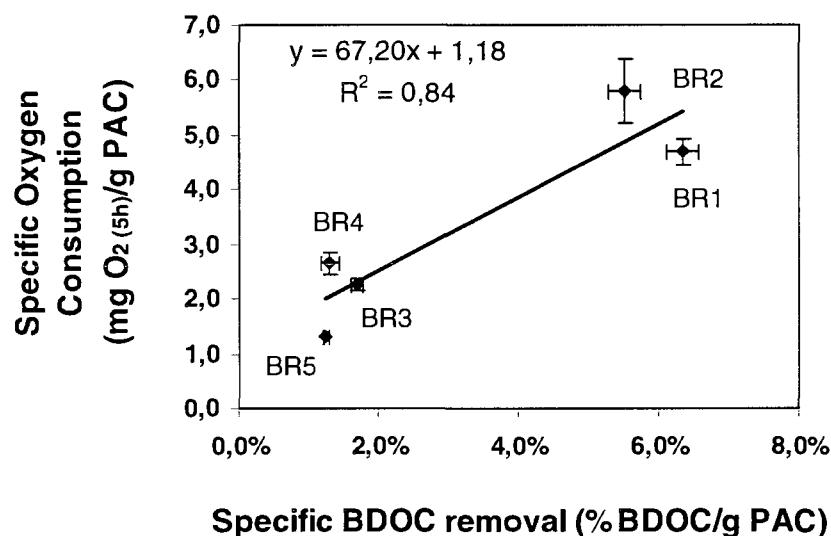


Figure 4-6: Correlation between specific oxygen consumption (mg O₂(5h)/g PAC) and BDOC removal per gram of PAC. Error bars denote 95th confidence intervals.

Specific O₂ consumption over a 5 h period varied from 1.2 to 5.0 mg O₂(5h)/g PAC. The PAC diameter did not influence O₂ consumption ($p > 0.05$). The lowest value was obtained on the bioreactor with a constant SRT, a result in agreement with the lower biological PAC colonization expected under this condition. Interestingly, it was observed that the bioreactors with the lowest PAC concentration exhibited a significantly higher specific O₂ consumption (4.7-5.0 vs. 2.3 mg O₂(5h)/g PAC) than the ones at high concentration. We suggest that the substrate (BDOC) availability is higher for the bacterial biomass in the low PAC bioreactors, a situation that favors the development of a more active biomass. This hypothesis is supported by the correlation established in Fig. 4-5, which indicates that the specific BDOC removals (% removal/g PAC) increased with higher biomass activity (mg O₂(5h)/g PAC). In fact, the specific BDOC

removal was actually 4 times higher in the lowest PAC concentration bioreactors. These results explain why the BDOC removals, although significantly impacted by the PAC concentration within the bioreactor, were still acceptable at the lowest PAC concentration. It is proposed that specific O_2 consumption could be used to monitor heterotrophic biomass activity within hybrid membrane processes.

4.4.6. Impact of PAC colonization on its settleability

The most striking difference in PAC settleability was observed by comparing the 25- μm virgin and colonized PAC. In order to assess this impact, the ratios between the volumes of sludge settled after 45 min divided by the mass of PAC initially added were calculated for both PAC. This ratio was 4.5 mL/g for colonized PAC and less than 2.0 mL/g (detection limit) for virgin PAC. For the 200- μm , the ratios also increased from 4.3 to 6.8 mL/g for virgin and colonized PAC, respectively. These results indicate that PAC colonization will lead to improve settleability characteristics, an issue which should be accounted for in the design of full-scale hybrid membrane processes.

4.5. Discussion

HMPs have mainly been studied under conditions where adsorption on PAC is the dominant mechanism of organic matter removal. In this study, our objective was to work under conditions where PAC can support an active heterotrophic biomass for BDOC removal and nitrifying biomass for nitrification. Our results indicate that complete nitrification, 30-50% BDOC and 5-10% DOC removals may be achievable under this mode of operation of PAC bioreactors.

Lebeau et al. (1998) conducted a similar research using clarified surface water. Using a 30-d SRT and a 43 min HRT, they observed somewhat similar results: complete nitrification, 25% BDOC and 41% DOC removals at water temperatures of 1-15°C. As the SRT was maintained at 30 d, these performances represent a combination of adsorption and biodegradation. The fact that the DOC removal is actually higher than the BDOC removal suggests that adsorption also played a role on the performance during this study.

Williams and Pirbazari (2007) operated a mini pilot-scale hybrid process (SRT lower than 20 d, HRT unknown) with 3 g/L of acclimated PAC fed with ozonated surface water (DOC = 2.9 mg C/L). They observed DOC removals of 15-30% and AOC removals around 90% at 20 °C. AOC removal is not directly comparable to BDOC removal and the former is expected to be higher than the later since AOC mostly reflects the easily assimilable organic compounds (Prévost et al., 2005). In addition, the fairly short SRT suggests that adsorption was also playing a role, as pointed out by Williams and Pirbazari (2007).

Finally, Seo et al. (2004) performed a long-term two-year evaluation of a 40 g/L PAC-MBR hybrid process fed by conventionally-treated surface water. As PAC was not replaced, DOC removal progressively decreased from > 80 to about 40%. Similarly to previous results from Seo et al. (2002), complete nitrification was also observed under 10 °C even though feedwater was spiked with high concentrations of ammonia (1-7 mg N-NH₄/L). A few months were necessary to allow for the development of a nitrifying biomass. These authors also observed the adverse impact of low pH (< 6.0) on nitrification performance.

In summary, evidence has shown that operating a HMP under mostly biological mode will lead to reduced DOC removal but improved nitrification and slightly improved BDOC removal. For example, during this project, operating the hybrid

process with an extended SRT (100-160 d) decreased DOC removal from 16 to 8% but increased nitrification and BDOC removals from 54 to 84% and from 33 to 40%, respectively. BDOC removal is known to be an important factor to achieve biostability (Laurent et al., 1997). One attractive characteristic of this process concerns the possibility to vary the SRT in order to respond to seasonal fluctuations of water quality. The hybrid-process could be operated with lower SRT during periods where adsorption is needed (for pesticide, taste and odors or DBP precursors). Operating with lower SRT does however imply higher operating costs due to the increased PAC replenishment needed.

The feedwater used in this study was of higher quality (low BDOC, low N-NH_4) than other pilot studies, which most likely explains the slightly lower performance observed under stable conditions than in previous pilot studies. Our study demonstrates the impact of HRT as increasing it from 15 to 30 min led to higher performance. As comparison, Lebeau et al. (1998) were using a 43-min HRT. The role of HRT on process performance is coherent with current knowledge on biological filtration on BAC which has shown that empty bed contact time was a dominant parameter (Urfer et al., 1997).

Under adsorption mode, it has already been demonstrated that a higher PAC concentration (40 vs. 4 g/L) improves DOC removal (Kim et al., 2007). Under biological mode, the PAC concentration should influence the quantity of biomass available in the bioreactor for biodegradation. Our results clearly indicate that a high PAC concentration should also be targeted for biodegradation, although a compromise has to be made in relation to the impact of PAC on membrane fouling. Nevertheless, Seo et al. (2004) has shown that long-term operation was possible with as much as 40 g/L. Interestingly, our respirometry assays indicate that increasing PAC concentration from 5 to 25 g/L will not lead to a 5-fold

increase in heterotrophic active biomass, probably reflecting the lower food/biomass ratio while operating at higher PAC concentration.

As for the diameter impact, a higher adsorption is expected while using a finer PAC (Matsui et al., 2007). In theory, a higher surface area will also be available for biomass colonization with a finer PAC while operating under biological mode. While nitrification started more rapidly on a 25- μm PAC, minimal differences in performances were observed between the two PAC under stable conditions. Respirometry confirmed the absence of difference with respect to heterotrophic biomass colonization, although difference may exist with respect to the nitrifying biomass. After 161 days of operation, we observed that the PAC settleability was greatly improved. Therefore, PAC diameter may not be an adequate indicator of surface area available for colonization. This topic warrants additional studies for two reasons. For one, this observation suggests attention should be given to maintain the PAC in suspension within the bioreactors. Secondly, the increased settleability of the PAC suspension would allow to more readily separate the bioreactors from the membranes in order to allow the use of pressurized membranes that do not tolerate as high solids loadings as immersed membranes do.

4.6. Conclusions

Five PAC bioreactors were operated for 161 days to evaluate the impacts of SRT, PAC diameter and concentration on NOM removal and nitrification.

The following conclusions were derived from these assays:

- The concentration of PAC in the bioreactors is a key process parameter. The high PAC bioreactor (25 g/L) was more efficient for nitrification, DOC

and BDOC removals. However, full nitrification was only observed after 90 days in bioreactors having 25-g/L of PAC.

- The PAC diameter (25 vs. 200 μm) did not significantly affect BDOC, DOC and N-NH_4 removals under stable conditions, although nitrification was initiated faster using a 25- μm PAC.
- Increasing hydraulic residence time from 15 to 30 min improved performance. However, no additional significant performance (except for UVA_{254}) was gained by increasing HRT to 60 min.
- Reducing the SRT from 100-161 to 30 d improved DOC and UVA_{254} removals but reduced BDOC and ammonia removals.

The overall performance observed during this study supports the concept that a PAC-MF hybrid process could be operated under biological mode at reduced cost. Further studies should address the issue of the impact of PAC colonization on its settleability characteristics as this could have an important impact on the design of full-scale bioreactors.

4.7. Acknowledgments

This work was funded jointly by the Canadian Water Network and the NSERC Industrial Chair in Drinking Water of École Polytechnique de Montréal. The Chair industrial partners include the City of Montreal, John-Meunier Inc., the City of Laval. We also would like to thank Ronan Treguer and Hervé Buisson (Veolia) as well as Michele Prévost, Annie Carrière and Romain Broséus (EPM) for their useful comments.

4.8. References

American Public Health Association (APHA) and American Water Works Association (AWWA) (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater (21th Edition), Washington, DC, USA.

Association Française de Normalisation (AFNOR) (1990) Ammonia dosage by indophenol colorimetric method (Method #T90-015). Recueil des normes françaises: eaux méthodes d'essais (Fourth Edition), p. 736, La Défense. Agence Française de Normalisation, Paris, France.

Elhadi, S.L.N., Huck, P.M. and Slawson, R.M. (2006) Factors affecting the removal of geosmin and MIB in drinking water biofilters. JAWWA 98(8), 108-119.

Huang, H., Schwab, K. and Jacangelo, J.G. (2009) Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: A review. Environmental Science and Technology 43(9), 3011-3019.

Kim, H.-S., Takizawa, S. and Ohgaki, S. (2007) Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment. Desalination 202(1-3), 271–277.

Laurent, P., Servais, P., Prévost, M., Gatel, D. and Clément, B. (1997) Testing the SANCHO model on distribution systems. Journal of the American Water Works Association 89(7), 92-103.

Lebeau, T., Lelièvre, C., Buisson, H., Cléret, D., Van de Venter, L.W. and Côté, P. (1998) Immersed membrane filtration for the production of drinking water: combination with PAC for NOM and SOC removal. Desalination 117(1), 219-231.

Lee, N., Amy, G., Crou, Jean-Philippe and Buisson, H. (2005) Morphological analyses of natural organic matter (NOM) fouling of low-pressure membranes (MF/UF). *Journal of Membrane Science* 261(1-2), 7-16.

Matsui, Y., Yamagishi, T., Terada, Y., Matsushita, T. and Inoue, T. (2007) Suspended particles and their characteristics in water mains: developments of sampling methods. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 56(1), 13-24.

McKnight, D.M., Harnish, R., Wershaw, R.L., Baron, J.S. and Schiff, S. (1997) Chemical characteristics of particulate, colloidal, and dissolved organic material in Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park. *Biogeochemistry* 36(Number 1 / janvier 1997), 99-124.

Newcombe, G. and Nicholson, B. (2002) Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins. *Water Science and Technology: Water Supply* 2(5-6), 271-275.

Oh, H.K., Takizawa, S., Ohgaki, S., Katayama, H., Oguma, K. and Yu, M.J. (2007) Removal of organics and viruses using hybrid ceramic MF system without draining PAC. *Desalination* 202(1-3), 191-198.

Prévost, M., Laurent, P., Servais, P. and Joret, J.-C. (2005) Biodegradable organic matter in drinking water treatment and distribution (First Edition), American Water Works Association, Denver, Colorado, USA.

Sagbo, O., Sun, Y., Hao, A. and Gu, P. (2008) Effect of PAC addition on MBR process for drinking water treatment. *Separation and Purification Technology* 58(3), 320-327.

Saravia, F., Naab, P. and Frimmel, F.H. (2006) Influence of particle size and particle size distribution on membrane-adsorption hybrid systems. *Desalination* 200(1-3), 446-448.

Seo, G., Takizawa, S. and Ohgaki, S. (2002) Ammonia oxidation at low temperature in a high concentration powdered activated carbon membrane bioreactor. *Water Science and Technology: Water Supply* 2(2), 169-176.

Seo, G.T., Moon, C.D., Chang, S.W. and Lee, S.H. (2004) Long term operation of high concentration powdered activated carbon membrane bio-reactor for advanced water treatment. *Water Science and Technology* 50(8), 81-87.

Servais, P., Billen, G. and Hascoet, M.C. (1987) Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in water. *Water Research* 21(4), 445-500.

Song, K.-Y., Park, P.-K., Kim, J.-H., Lee, C.-H. and Lee, S. (2009) Coupling effect of 17-estradiol and natural organic matter on the performance of a PAC adsorption/membrane filtration hybrid system. *Desalination* 237(1-3), 392-399.

Tian, J.-y., Liang, H., Yang, Y.-l., Tian, S. and Li, G.-b. (2008) Membrane adsorption bioreactor (MABR) for treating slightly polluted surface water supplies: As compared to membrane bioreactor (MBR). *Journal of Membrane Science* 325(1), 262-270.

Tomaszewska, M. and Mozia, S. (2002) Removal of organic matter from water by PAC/UF system. *Water Research* 36(16), 4137-4143.

Urfer, D. and Huck, P.M. (2001) Measurement of biomass activity in drinking water biofilters using a respirometric method. *Water Research* 35(6), 1469-1477.

Urfer, D., Huck, P.M., Booth, S.D.J. and Coffey, B.M. (1997) Biological filtration for BOM and particle removal: a critical review requiring further research. *Journal of the American Water Works Association* 89(12), 83-98.

Vigneswaran, S., Guo, W.S., Smith, P. and Ngo, H.H. (2007) Submerged membrane adsorption hybrid system (SMAHS): process control and optimization of operating parameters. *Desalination* 202(1-3), 392-399.

Watanabe, Y., Kimura, K. and Suzuki, T. (2000) Membrane application to water purification process in Japan - development of hybrid membrane system. *Water Science and Technology* 41(10), 9-16.

Williams, M.D. and Pirbazari, M. (2007) Membrane bioreactor process for removing biodegradable organic matter from water. *Water Research* 41(17), 3880-3893.

Xia, S.-j., Liu, Y.-n., Li, X. and Yao, J.-j. (2007) Drinking water production by ultrafiltration of Songhuajiang River with PAC adsorption. *Journal of Environmental Sciences* 19(5), 536-539.

Zhang, M., Li, C., Benjamin, M.M. and Chang, Y. (2003) Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment. *Environmental Science and Technology* 37(8), 1663-1669.

CHAPITRE 5. *Suivi de l'activité biologique et résultats complémentaires*

Ce chapitre s'articule autour des résultats d'autres analyses et tests effectués en compléments de ceux déjà présentés dans l'article du chapitre précédent.

Dans ce projet, nous n'avons pas effectué un compte des bactéries se trouvant en surface des CAP. Par contre, les résultats des analyses et tests présentés dans ce chapitre avaient pour but de faire le suivi de l'activité biologique par diverses méthodes et d'en tirer des relations entre l'enlèvement de COD_b et l'activité biologique au sein des bioréacteurs pour les paramètres de concentration, diamètre et d'âge de CAP.

5.1. Essais d'épifluorescence

Des tests d'épifluorescence (baclight[™]) ont été réalisés sur les CAP des bioréacteurs à trois reprises. La méthode d'épifluorescence permet d'observer les bactéries au microscope en utilisant deux marqueurs permettant de différencier les cellules vivantes (fluorescence verte) des cellules mortes (fluorescence rouge) (Berney et al., 2007). Un grossissement de 1000X avec un filtre GFP a été utilisé sur un microscope Olympus BX51.

Ces tests avaient comme principal objectif d'observer visuellement si un des bioréacteurs semblait contenir une densité de bactéries plus grande et si la densité s'accroissait dans le temps. Comme les bactéries n'ont pas été énumérées, ce test demeure arbitraire, servant uniquement d'élément de comparaison avec les autres analyses effectuées.

Le premier test à été effectué sur les CAP provenant respectivement des bioréacteurs BR3 (25 μm -25 g/L) et BR4 (200 μm -25 g/L), deux semaines après leur mise en route. À ce moment, les CAP étaient peu colonisés, ce qui était aussi visible par l'observation au microscope.

Le deuxième test à été réalisé en janvier, après 81 jours d'opération, sur les mêmes bioréacteurs. Bien que cette fois, les CAP étaient visiblement plus colonisés, aucune différence notable n'a été remarqué entre les deux CAP de diamètres différents.

Le dernier test a été effectué sur les bioréacteurs BR1 à BR4, après 160 jours d'opération. La figure 5-1 montre des photographies des CAP provenant de quatre bioréacteurs différents.

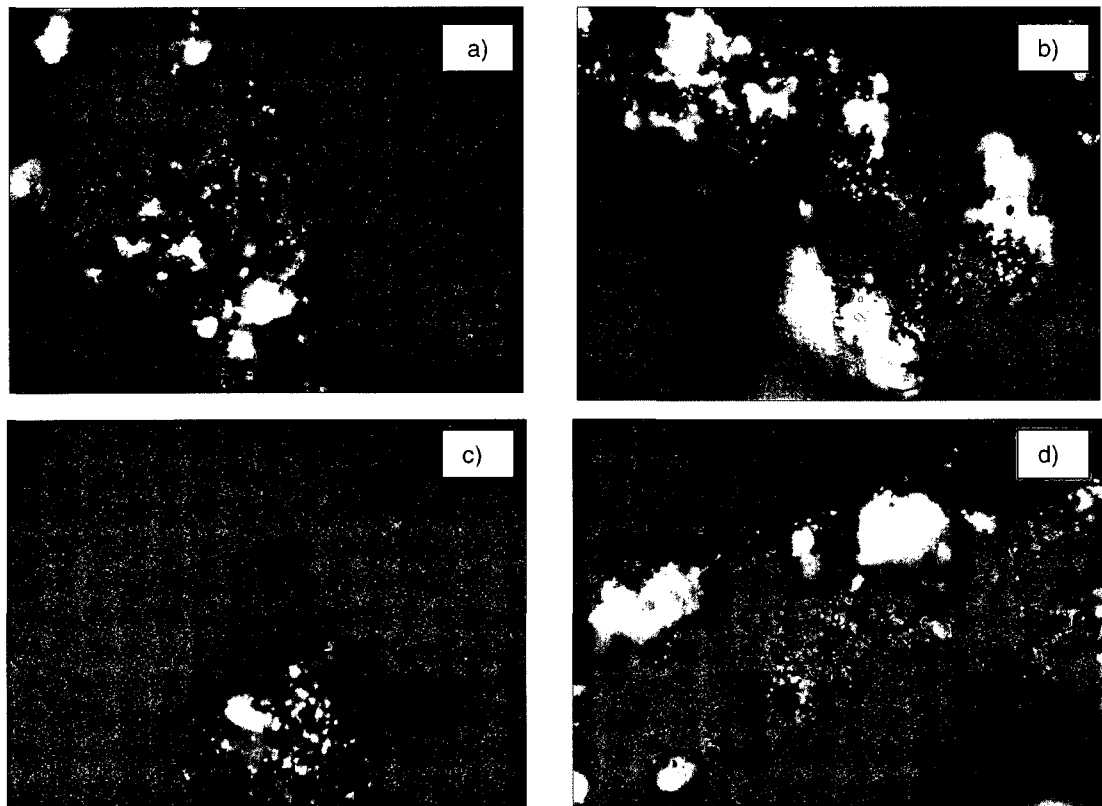


Figure 5-1: Photographies des CAP provenant de a) BR1, b) BR2, c) BR3 et d) BR4.

Par l'entremise de cette méthode, il est difficile d'évaluer si l'augmentation de la concentration a favorisé la colonisation ou si un CAP de diamètre particulier possédait une densité de bactéries plus grande. Par contre, cette technique a permis de suivre l'évolution de la colonisation en surface de tous les CAP. À première vue, la densité de bactéries ne semble ni être influencé par les concentrations de CAP ni par les diamètres de CAP. Les CAP provenant des bioréacteurs à 25 g/L (BR3 et BR4) ne semblent pas du moins, plus densément colonisées que ceux du 5 g/L (BR1 et BR2).

5.2. Respirométrie

À la fin de l'opération du mini-pilote, soit deux semaines après la fin des analyses de COD-CODb, le contenu des bioréacteurs a été vidé pour comparer la quantité d'oxygène consommé par chaque bioréacteur. La méthode et les résultats ont été décrits dans l'article du chapitre précédent.

La concentration et l'âge de CAP ont eu un grand impact sur la consommation en oxygène, tandis que le diamètre n'en a pas eu. Bien que l'enlèvement de CODb/g CAP soit comparable pour les diamètres de 200 μm et concentration de 25 g/L (BR4 sans purges vs. BR5 avec un âge de 30-37 jours), il est à noter que le bioréacteur BR5 était davantage en mode adsorption qu'en biologique (moins de consommation d'oxygène spécifique). La différence entre les enlèvements obtenus par les des deux modes d'action est expliquée dans la section suivante. Pour ce qui est de la concentration, les bioréacteurs contenant 5 g/L de CAP ont consommé davantage d'oxygène par gramme de CAP que ceux contenant 25 g/L de CAP (consommation spécifique d'oxygène). Le même constat a été fait pour ce qui est des abattements de CODb (enlèvement spécifique de CODb), i.e. que les bioréacteurs contenant 5 g/L de CAP enlevaient davantage de CODb par gramme de CAP.

Ce test a ainsi montré qu'il existe une corrélation entre la consommation d'oxygène spécifique et les enlèvements de COD_b. Elle peut se résumer ainsi: bien que la plus grande concentration de CAP engendre des meilleurs abattements de COD_b, l'activité bactérienne est plus dense au sein des bioréacteurs à faible concentration de CAP, ce qui se traduit par une consommation spécifique en oxygène et un abattement spécifique de COD_b plus important.

La section suivante explique que les abattements de COD_b par les bioréacteurs BR1 à BR4 n'étaient pas dus à un mode d'action par adsorption, mais bien par biodégradation.

5.3. Fraction enlèvement COD_b/COD

La figure 5-2 illustre l'évolution dans le temps de la fraction de l'enlèvement du COD_b par rapport à l'enlèvement au COD ($\Delta \text{COD}_b / \Delta \text{COD}$). En théorie, au cours du temps, la capacité d'adsorption des CAP devrait s'amenuiser et la plupart de l'enlèvement du COD devrait plutôt être effectué par mode d'action biologique, i.e. devrait correspondre à l'enlèvement de COD_b. C'est ce qui s'est produit au cours de ce projet pour les bioréacteurs BR1 à BR4.

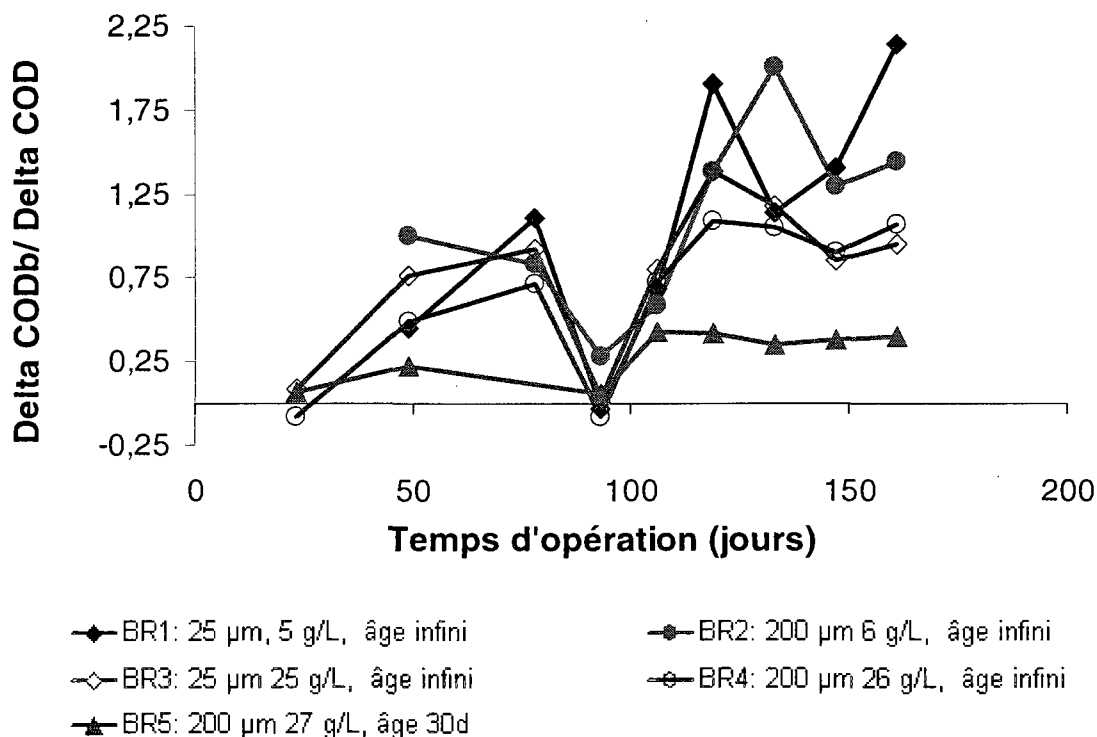


Figure 5-2: Ratio $\Delta \text{CODb}/\Delta \text{COD}$ pour les cinq bioréacteurs au cours de l'opération du mini-pilote.

Une précision est nécessaire quant aux fractions plus élevées que 1,00 (100%), i.e. ceux où la fraction enlevée de CODb est plus grande que celle de COD (théoriquement impossible). Cela est dû aux différences entre les valeurs des lectures de COD et celles de COD à temps zéro ($\text{COD}_{t=0}$) utilisées pour l'obtention du CODb. Rappelons que la valeur de CODb est calculée en faisant la différence de la valeur de lecture de COD entre un échantillon dans lequel 1 mL d'eau brute préfiltrée est rajoutée ($\text{COD}_{t=0}$) et du même échantillon incubé au noir durant 30 jours ($\text{COD}_{t=30}$). En moyenne les lectures de $\text{COD}_{t=0}$ étaient 3% plus élevée que ceux du COD (Annexe A2). Pour les fractions de $\Delta \text{CODb}/\Delta \text{COD}$ dépassant 100%, l'écart entre l'enlèvement de COD et l'enlèvement de CODb sur le COD, i.e. $(\Delta \text{COD} - \Delta \text{CODb})/\text{COD}$, représente en moyenne -1,8%. Cet écart est acceptable compte tenu de la différence initiale entre la valeur de COD et $\text{COD}_{t=0}$. En exprimant l'écart entre l'enlèvement de COD et l'enlèvement

de COD_b sur l'enlèvement de COD, i.e. $(\Delta \text{COD} - \Delta \text{COD}_b) / \Delta \text{COD}$, nous constatons qu'effectivement qu'à certaines occasions, l'enlèvement absolu de COD_b est supérieur à celui de l'enlèvement de COD, expliquant ainsi les ratios au dessus de 100% de $\Delta \text{COD}_b / \Delta \text{COD}$ représenté sur le graphique précédant.

Plusieurs observations peuvent être faites à partir de cette figure.

- (i) La proportion d'enlèvement par voie biologique pour le bioréacteur BR5 (TRS entre 30-37 d) est plus faible. Pour ce bioréacteur, la fraction d'enlèvement du COD était surtout due à de l'adsorption ($\Delta \text{COD}_b / \Delta \text{COD} = 0,39$).
- (ii) En période stable, i.e. après 100 jours d'opération, le COD enlevé par les bioréacteurs BR1 à BR4 correspond essentiellement à la dégradation du substrat (COD_b) par les bactéries colonisant les CAP.
- (iii) Il ne semble toujours pas avoir de différence quant à l'enlèvement du COD_b par les deux diamètres différents (25 ou 200 μm).
- (iv) Il ne semble pas qu'une faible concentration de CAP (5 g/L) défavorise l'activité biologique.
- (v) La chute de la fraction COD_b/COD qui s'est produite vers 90 jours (problème d'opération) montre clairement l'impact négatif de l'arrêt de l'ozonation sur le procédé biologique.

5.4. Essais de décantation (cône Imhoff)

Au cours du temps, un phénomène visible à l'œil a attiré notre attention. Le CAP de 25 μm , initialement très difficilement décantable (plusieurs heures) semblait se comporter comme le 200 μm , i.e. facilement décantable (quelques minutes). Cette constatation nous a poussé à réaliser un test de décantation dans un cône Imhoff (Std Meth., 2540-F, 2005). De façon arbitraire, pour illustrer l'importance

de la décantabilité, le ratio volume décantée/masse humide initiale (mL/g) a été calculé.

Nous avons effectué ce test afin de comparer l'effet du diamètre et de l'âge du CAP sur la quantité de CAP qui allait décanter. Cinq cônes ont été utilisés dans ce test. Chaque cône est en plastique et d'un volume d'un litre, avec son côté gradué en millilitres. Les masses utilisées ainsi que le contenu de chaque cône sont décrits dans le tableau suivant. La figure suivante illustre le contenu décanté des cônes par rapport à celui en suspension dans le liquide.

Tableau 5-1: Masses humides et volumes de CAP utilisés pour le test de décantation

Diamètre CAP (μm)	Bioréacteur	Masses humides utilisées (g)	Volume décantée après 45 min (mL)	Ratio volume décantée/masse initiale (mL/g)
25	BR1	0,278	1,4	5,0
	BR3	0,309	1,2	3,9
	CAP vierge	0,256	< 0,5	< 2,0
200	BR2	0,250	1,7	6,8
	CAP vierge	0,345	1,5	4,3

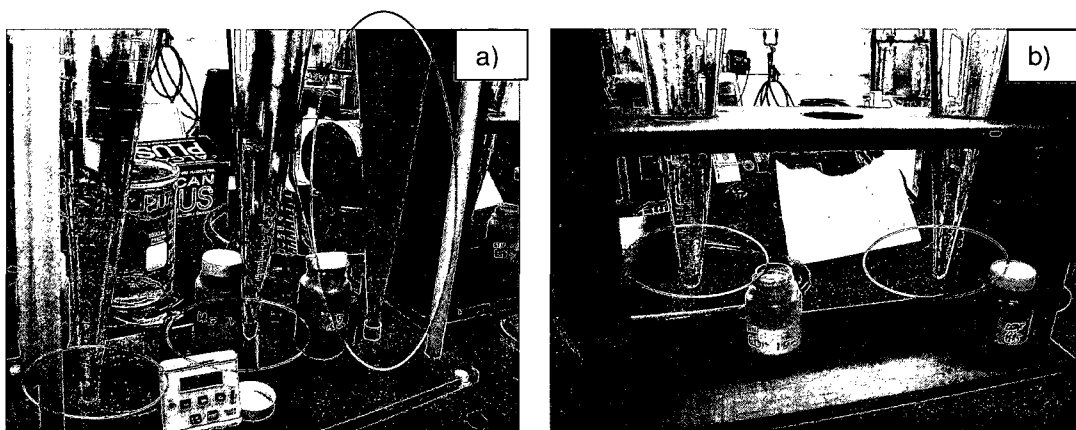


Figure 5-3: Photographies des cônes Imhoff. De gauche à droite, respectivement pour a) BR1, BR3 et CAP 25 μm vierge et b) BR2 et 200 μm vierge.

Les particules de CAP usés sont apparues agglomérées comme des «flocs». Ces flocs ont été aussi décrits par Treguer (2007). Il a observé au microscope à balayage électronique que des particules ont formé un agglomérat pouvant atteindre plusieurs dizaines de microns (initialement, le diamètre était de 10 μm). Il a attribué ce phénomène à l'activité biologique qui est à l'origine des substances exopolymériques qui font coller ces agrégats. Il est encore une fois difficile par ce test de conclure qu'un diamètre de CAP particulier favorise la colonisation. En effet, le CAP de 200 μm décante déjà lorsqu'il est vierge et sa colonisation n'a pas changé de façon aussi frappante sa décantabilité comme dans le cas du 25 μm . Ce test pourrait quand même servir de complément à ceux de respirométrie ou d'épifluorescence pour suivre la colonisation au cours du temps du CAP de 25 μm .

5.5. Comparaison avec une colonne de CAG opéré avec le même affluent

Deux de nos échantillonnages ont inclus l'eau provenant de la colonne de CAG Picabiol situé à l'usine Pont-Viau et utilisée pour le suivi de la performance de la filtration biologique (projet d'Alicia Bannier). Le temps de contact en fût vide de la colonne de CAG était de 10 min et le charbon était aussi à base de bois avec un $D_{10} = 1,2-1,4$ mm. La colonne était opérée depuis presque un an, alimentée à partir de la même source d'eau ozonée que les 5 bioréacteurs. Les enlèvements de COD_b pour ces deux échantillonnages sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 5-2: Abattement (%) des bioréacteurs et du filtre au CAG F3 pour deux dates différentes

	BR1 (%)	BR2 (%)	BR3 (%)	BR4 (%)	BR5 (%)	F3-Picabiol (%)
09/03/09	33	35	53	39	29	31
06/04/09	31	27	42	31	31	29

Nous constatons que les abattements obtenus pour le CAG sont comparables à ceux des CAP opérés biologiquement à une concentration de 5 g/L (TRS de 130 et 161 jours).

5.6. Demande en Cl_2 5 min et 24h

Des analyses de demandes en chlore 5 min et 24 h ont été réalisées à partir de la 23^{ème} jusqu'à 119^{ème} journée d'opération. Par contre, les résultats obtenus n'ont pas été retenus comme critère de comparaison puisque qu'aucune tendance ne semble s'établir d'une semaine à l'autre quant à l'abattement et que plusieurs erreurs de manipulations font douter des résultats obtenus.

5.7. Résumé

Quelques tests et analyses simples ont permis de qualifier les effets de la concentration, du diamètre et de d'âge du CAP en ce qui concerne leurs performances et leurs comportements en mode biologique. Il s'avère que le diamètre du CAP ne semble pas influencer significativement les enlèvements de COD_b, la consommation d'oxygène et le nombre de bactéries viables visibles à la surface des CAP. Avec la colonisation, la décantabilité des CAP a augmenté pour les CAP des deux diamètres, quoique d'une façon plus importante pour le 25 μm .

En période stable, la concentration de CAP a eu un clair impact sur la consommation en oxygène spécifique et sur le ratio $\Delta \text{COD}_b / \Delta \text{COD}$. L'apport de l'activité biologique a été augmenté en diminuant la concentration de CAP, montrant une biomasse plus dense au sein des bioréacteurs contenant 5 g/L de CAP.

Pour ce qui est de l'âge du CAP, le bioréacteur BR5, avec un âge entre 30-37 jours, a connu une partie importante d'enlèvement du COD_b causée par un mode d'action par adsorption et a consommé moins d'oxygène.

CHAPITRE 6. *Discussion et analyse*

L'objectif général de ce projet visait à quantifier l'efficacité du procédé hybride en termes d'abattement de carbone organique dissout biodégradable (COD_b) ainsi que d'azote ammoniacal pour des eaux de bonnes qualités ayant subi un prétraitement conventionnel et une post-ozonation (COD_b $\approx$ 0.5 mg/L et N-NH₄ $\leq$ 0.1 mg/L).

Plus spécifiquement, nous cherchions à montrer l'importance des paramètres d'opération/conception tels que (i) l'âge des boues (30 vs. 100-160 d), (ii) le temps de rétention hydraulique (15 vs. 30 et 60 minutes), (iii) la concentration du CAP (5 vs. 25 g/L) et (iv) son diamètre (25 vs. 200 μ m). Ces différents aspects seront abordés successivement dans les prochaines sections.

6.1. Paramètres de conception

6.1.1. Choix du diamètre du CAP

Initialement, on suppose que, tout comme pour l'adsorption, la biodégradation soit favorisée par des particules plus fines.

Durant ce projet, les observations microscopiques par méthode d'épifluorescence n'ont pas révélé de grandes différences au niveau de l'abondance bactérienne. Cependant, cette méthode est purement qualitative. Par contre, les essais de respirométrie ont confirmé que le diamètre du CAP n'a pas d'impact au niveau de l'activité respiratoire des bactéries.

Cette absence de différence peut sembler à première vue surprenante. Or, elle est probablement liée au fait que le CAP de 25 μ m ait formé des agglomérats au

fur et à mesure de son vieillissement. En effet, on remarque qu'après 160 jours d'opération, tous les CAP, sans égard à leurs diamètres initiaux, décantaient presque tous aussi rapidement les uns que les autres alors que le CAP de 25 μm non-colonisé a tendance à se déposer très lentement. Les particules de CAP de 25 μm colonisées ont apparu s'être agglomérées pour former des «flocs», comme décrit et photographié par Treguer (2007). Considérant les commentaires précédents, il est donc cohérent que les essais réalisés lors de conditions stables n'ont montré aucune différence statistiquement significative entre les CAP de diamètres différents quant aux enlèvements de COD, COD_b, UV₂₅₄ et N-NH₄.

Le choix de l'utilisation d'un charbon fin ou plus grossier pourrait alors dépendre de l'application particulière du procédé hybride. Lorsqu'elles sont non-colonisées (vierges), les particules fines décantent difficilement. Dans un procédé hybride de type immergé, un CAP fin utilisé avec un faible TRS devrait être plus facile à opérer tandis que le contraire serait vrai dans la configuration séparée. En effet, dans ce dernier cas, le processus de séparation sera facilité par l'utilisation d'un CAP grossier.

En ce qui concerne les enlèvements par adsorption, durant les quatre premiers échantillonnages, aucune différence significative pour l'enlèvement de COD et d'absorbance UV₂₅₄ n'a été notée quant au diamètre du CAP. La moyenne d'abattement en COD pour une concentration de 25 g/L était tout de même légèrement supérieure pour le 25 μm (18,6 vs. 13,3%), ce qui devrait l'avantager en période de forte dégradation des eaux.

6.1.2. Choix de la concentration du CAP dans le bioréacteur

Dans cette étude, le CAP était utilisé comme seul support pour la croissance bactérienne. Il a été supposé qu'une quantité plus importante de CAP (25 g/L) favorise la croissance bactérienne et ainsi l'élimination de pollution dissoute par rapport à une concentration plus faible de 5 g/L.

En se basant sur les résultats d'analyse des enlèvements obtenus en conditions stables d'opération ($t \geq 100$ d), il a clairement été montré que l'augmentation de la concentration coïncidait avec l'augmentation des enlèvements de COD_b, N-NH₄ ainsi que du COD. Cela est conforme à l'étude de Treguer (2007) ainsi qu'à celle de ceux qui ont testé l'augmentation des concentrations de CAP en mode adsorption (Seo et al., 2004, Kim et al., 2007). Néanmoins, l'absorbance UV₂₅₄, difficile à éliminer même en mode adsorption, n'a pas été significativement améliorée ($p = 0.41$).

Par ailleurs, le test de respirométrie effectué à la fin de la période d'opération des bioréacteurs montre des résultats très intéressants de consommation d'oxygène spécifique (mg d'oxygène consommé après 5h par gramme de CAP sec). En effet, ces données suggèrent que la densité de biomasse active se trouvant dans les bioréacteurs contenant 5 g/L de CAP soit plus élevée que ceux en contenant 25 g/L. Cela ne contredit pas les résultats d'abattement énoncés précédemment mais confirme plutôt que passer de 5 à 25 g/L de CAP n'élimine pas les contaminants par un facteur cinq. Il y a donc un autre critère de performance important à considérer, soit le ratio de la concentration de COD_b entrant dans le bioréacteur par gramme de CAP dans le bioréacteur. En effet, pour une même concentration de COD_b à l'entrée des bioréacteurs, ceux ayant de plus faibles concentrations de CAP reçoivent davantage de substrat. Par contre, la quantité reçue et utilisée dans les bioréacteurs aux fortes concentrations de CAP semble suffisante pour accroître l'abattement de COD_b

par un facteur de 1,4 pour le CAP de 25 μm (différence entre BR1 et BR3) et de 1,3 pour le CAP de 200 μm (différence entre BR2 et BR4).

Cette constatation quant aux enlèvements relativement élevés de COD_b à 5 g/L de CAP peut être aussi confirmée par le ratio d'abattement de COD_b sur le COD. En période stable, les ratios les plus élevés sont obtenus pour de faibles concentrations de CAP (5 g/L).

Pour les abattements d'azote ammoniacal, l'effet de la concentration est encore plus important. L'augmentation de la concentration de CAP les augmente fortement. Cela concorde avec le fait que la nitrification est plus sensible aux conditions telles que la concentration d'azote ammoniacal à l'affluent (qui était beaucoup plus faible que celle de COD_b) et donc plus difficile à réaliser que l'abattement de COD_b.

Pour l'obtention de bon taux d'abattement de l'azote ammoniacal, il serait donc important de maintenir une forte concentration de CAP. Seo et al. (2002, 2004) ont permis une nitrification en basse température grâce à une forte concentration de CAP. De plus, dans notre cas, de meilleurs abattements de COD et d'absorbance UV_{254} ont été obtenus à forte concentration de CAP. Le choix optimal de concentration pour ce qui est de l'abattement autant du COD_b que du N-NH_4 ainsi que des paramètres d'opération d'un procédé hybride à grande échelle nécessite davantage d'études.

6.1.3. Effet de l'âge des boues (biologique vs adsorption)

En ce qui a trait à l'âge des boues dans le réacteur, il était supposé qu'un âge élevé (sans purges) favorise l'abattement du COD_b et de l'azote ammoniacal, c'est-à-dire augmente l'efficacité du traitement biologique. Nous nous attendions

à ce que les abattements de COD ou d'absorbance UV_{254} , davantage attribuables à l'adsorption, soient plus élevés pour un âge des boues constant de 30-37 jours.

Ces hypothèses se sont avérées statistiquement vraies, sauf pour, encore une fois, l'abattement de l'absorbance UV_{254} . Même si l'abattement de ce dernier est bien meilleur avec un âge des boues faibles, la différence est statistiquement non-significative ($p=0.09$). Les effets sont surtout très clairs pour les enlèvements de COD (meilleur avec un âge de 30 d) et d'azote ammoniacal (meilleur avec un âge de boues élevé). Donc, en maintenant un constant mélange d'adsorption (dosage CAP) et de biodégradation (30-37 d de TRS), cela diminue grandement la nitrification tandis que l'abattement de COD_b baisse, mais de façon moins drastique. Par contre, les abattements de COD et d'absorbance UV_{254} sont grandement améliorés.

Quant au ratio d'abattement de COD_b sur l'abattement COD ($\Delta COD_b / \Delta COD$), il est très important dans tous les bioréacteurs, sauf celui à 30-37 d de TRS. Comme l'abattement de COD est aussi le plus élevé pour ce dernier, tout porte à croire que ce bioréacteur est davantage en mode adsorption que biodégradation. Puisque, la biomasse nécessite de deux à trois mois pour devenir efficace, il est donc normal que la consommation en oxygène du bioréacteur avec un âge de 30-37 jours (BR5) soit inférieure aux autres bioréacteurs à grande concentration de CAP (25 g/L).

6.1.4. Effet du temps de rétention hydraulique

Les études pour le CAG ayant montré l'impact positif d'une augmentation des temps de rétention sur l'efficacité du traitement biologique, il était supposé qu'un

temps de rétention hydraulique de 30 ou 60 minutes améliore les abattements dus à l'activité biologique.

Cela s'est avéré vrai pour l'augmentation entre 15 et 30 minutes. Après cela, l'apport de l'augmentation du temps de rétention n'est pas statistiquement significatif. Cela est surtout remarquable pour l'abattement de l'azote ammoniacal qui, même pour les bioréacteurs les moins performants (faibles concentrations de CAP ou âge de boues de 30 d), ont connu des très bons résultats à 30 minutes de TRH (moyenne de BR1, BR2 et BR5 de 61 vs. 17% à 15 minutes). Il semble que le temps soit un facteur important lorsque la biomasse nitrifiante est faible. Pour ce qui est du COD_b, après 30 min, la fraction rapidement biodégradable disponible était probablement éliminée et il ne restait alors que la portion lentement biodégradable, difficilement éliminable même en 60 min. Cela explique à notre avis que les abattements n'ont pas significativement augmenté entre 30 et 60 minutes.

6.1.5. Impacts des caractéristiques des eaux alimentant les bioréacteurs

Le présent projet n'avait pas pour objectif d'étudier l'impact de la qualité de l'affluent sur les performances du procédé hybride. Cependant, certaines observations peuvent être faites suite aux variations observées durant la phase de pilotage.

La température à l'entrée des bioréacteurs a baissé graduellement de 20 à 6°C durant la durée des essais. La nitrification était alors installée dans les bioréacteurs et peu d'impacts ont été notés dus à cette baisse de température. Il faudrait probablement baisser en deçà de 4 °C pour qu'il y ait un impact mesurable, bien que Seo et al. (2002) ont observé une nitrification à 2 °C dans

un procédé hybride opéré à long terme avec une grande concentration de CAP (40 g/L).

En ce qui touche à l'ozonation, elle semble être d'une grande importance pour assurer la performance du procédé biologique. Dans notre cas particulier, elle a deux fonctions. Premièrement, elle augmente le degré de biodégradabilité du carbone organique dissout, fournissant à la biomasse hétérotrophe le substrat nécessaire à leur métabolisme. De plus, elle augmente la concentration d'oxygène dissous dans l'eau à traiter pour produire des conditions hyperoxiques, enlevant ainsi le besoin en apport d'air supplémentaire. Cependant, l'ozone résiduel est également un désinfectant. Dans le cadre de ce projet, nous avons alimenté les bioréacteurs avec de l'eau contenant moins de 0.1 mg/L d'ozone résiduel. L'impact de la présence d'ozone résiduel sur la performance du procédé est actuellement inconnu et devrait être documenté. Nous savons cependant que le CAP possède une grande capacité de réduction et qu'il est donc improbable que l'ozone persiste longtemps à l'intérieur des bioréacteurs.

Enfin, l'usine a arrêté durant presque une semaine entière son procédé d'ozonation. Cela a diminué en général les performances biologiques (COD_b et N-NH₄). Même si cette situation s'est avérée ponctuelle et les bioréacteurs n'étaient pas encore en période stable, il est très probable qu'un long arrêt serait néfaste aux performances biologiques.

6.2. Perspectives et recommandations

Il serait intéressant de faire un suivi de l'impact de l'affluent et des traitements ultérieurs sur le procédé biologique. Bien que l'ozonation soit bénéfique pour la biomasse, il est aussi reconnu que l'ozone diminue l'aromaticité de la matière

organique et réduit son adsorbabilité sur le charbon actif (Chen et al. 1987). Cela pourrait s'avérer un facteur important en période de dégradation des eaux par des pesticides, alors que l'adsorption prendrait un rôle important. La dose optimale de CAP à appliquer pour l'enlèvement par adsorption des contaminants dépend donc de l'application particulière.

De plus, une meilleure connaissance de la répartition de la matière organique entre molécules hydrophiles et hydrophobes ainsi que leur poids moléculaire serait souhaitable pour optimiser le design du procédé en fonction des polluants à éliminer. Il en est de même pour les propriétés chimiques de la surface ainsi que la distribution du volume des pores du CAP.

D'un point de vue des méthodes analytiques, quelques analyses simples pourraient permettre le suivi temporel des performances biologiques. Ainsi, pour un pilote à grande échelle, il serait intéressant d'effectuer, à une fréquence régulière, des tests de respirométrie et de décantation du CAP en même temps que les analyses d'abattement de COD_b et COD. Cela permettrait de suivre les tendances temporelles et de développer des corrélations entre les abattements de COD_b, la colonisation du CAP, l'agglomération du CAP ainsi que la consommation spécifique en oxygène.

Des analyses d'épifluorescence sur les boues en suspension ainsi que celles attachées aux membranes et celles décantées permettraient d'avoir une idée de la distribution de la biomasse dans un procédé hybride.

Il serait aussi intéressant de voir si une forte concentration de CAP dans les systèmes à plus grande échelle serait en mesure de performer efficacement dans des conditions hivernales autant du point de vue de l'opération des

membranes (colmatage) que de la performance du procédé (en particulier pour la nitrification).

CHAPITRE 7. Conclusion

Dans le cadre de cette étude, des essais de pré faisabilité à l'échelle mini-pilote ont été menés afin de montrer la possibilité d'utiliser le CAP comme support d'une biomasse hétérotrophe et nitrifiante. De plus, certains paramètres d'opération et de design bien documentés pour la filtration biologique au CAG ont été appliqués afin d'élucider leurs impacts et ainsi orienter les recherches à venir pour l'utilisation future du CAP en mode biologique couplé avec des membranes.

Les résultats obtenus montrent que des biomasses hétérotrophe et nitrifiante se sont installées, surtout dans les bioréacteurs à TRS élevés. À partir de trois mois d'opération, cette biomasse a été responsable de l'abattement presque entière de l'azote ammoniacal (haute concentration de CAP, sans purges des boues), malgré la très faible concentration à l'affluent en N-NH_4 . Les abattements de COD_b sont quant à eux comparables à celles du filtre CAG Picabiol opéré durant plus de 250 jours à partir de la même source d'eau ozonée. En effet, en période stable, un abattement moyen de COD_b de 42,5% a été obtenu pour les bioréacteurs contenant une haute concentration de CAP (opérés sans purges des boues) alors que celui du filtre CAG était de 37,4%.

Pour ce qui est des objectifs spécifiques, les essais réalisés au cours de ce projet ne permettent pas de déterminer lequel des diamètres de CAP (25 ou 200 μm) est le plus favorable à la colonisation. En effet, les essais effectués sur les CAP des bioréacteurs de l'usine de Pont-Viau montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre le degré de colonisation des deux CAP. L'augmentation du CAP à quant à elle été responsable des meilleurs

enlèvements de tous les paramètres analysés (COD, CODb, N-NH₄, absorbance UV₂₅₄). Par contre, la densité de biomasse était plus grande dans les bioréacteurs contenant 5 g/L de CAP que ceux en contenant 25 g/L.

Un temps de rétention hydraulique de 15 min a surtout influencé les abattements d'azote ammoniacal, davantage difficile à réaliser que ceux de CODb. L'impact de l'augmentation du TRH a donc davantage été ressenti sur l'élimination de N-NH₄ que de CODb.

Le maintien d'un âge de boues élevé a favorisé les abattements de CODb et d'azote ammoniacal tandis que le contraire s'est avéré vrai pour les abattements de COD et d'absorbance UV₂₅₄.

L'utilisation d'un mode d'opération particulier (biologique ou adsorption) pourrait varier selon les objectifs de traitements. Des essais à grandes échelles pourront s'attaquer aux questions non abordées dans ce travail tels les problèmes opérationnels dus au colmatage des membranes.

Bibliographie

American Public Health Association (APHA) and American Water Works Association (AWWA) (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater (21th Edition), Washington, DC, USA.

Andersson, A., Laurent, P., Kihn, A., Prevost, M. and 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.

Association Française de Normalisation (AFNOR) (1990) Ammonia dosage by indophenol colorimetric method (Method #T90-015). *Recueil des normes françaises: eaux méthodes d'essais* (Fourth Edition), p. 736, La Défense. Agence Française de Normalisation, Paris, France.

Berney, M., Hammes, F., Bosshard, F., Weilenmann, H.-U. and Egli, T., 2007. Assessment and interpretation of bacterial viability by using the LIVE/DEAD BacLight kit in combination with flow cytometry. *Applied and Environmental Microbiology* 73(10), 3283-3290.

Chang, C.-N., Chao, A., Lee, F.-S. and Zing, F.-F., 2000. Influence of molecular weight distribution of organic substances on the removal efficiency of DBPs in a conventional water treatment plant. *Water Science and Technology* 41(10-11), 43-49.

Chen, A.S.C., Snoeyink, V.L. and Flessinger, F., 1987. Activated alumina adsorption of dissolved organic compounds before and after ozonation. *Environmental Science and Technology* 21(1), 83-90.

Chen, C., Zhang, X., He, W., Lu, W. and Han, H., 2007. Comparison of seven kinds of drinking water treatment processes to enhance organic material removal: A pilot test. *Science of the Total Environment* 382(1), 93-102.

Desjardins, R. (1997) *Le traitement des eaux*, 2e édition revue et améliorée, Édition de l'École Polytechnique de Montréal, Montréal, Québec, Canada.

Elhadi, S.L.N., Huck, P.M. and Slawson, R.M., 2006. Factors affecting the removal of geosmin and MIB in drinking water biofilters. *JAWWA* 98(8), 108-119.

Faust, S.D. and Aly, O.M., 1983. *Chemistry of water treatment:chapter 4: removal of organics by activated carbon*. 203–210.

Huang, H., Schwab, K. and Jacangelo, J.G., 2009. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: A review. *Environmental Science and Technology* 43(9), 3011-3019.

Huck, P.M. and Sozanski, M.M., 2008. Biological filtration for membrane pre-treatment and other applications: towards the development of a practically-oriented performance parameter. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 57(4), 203-224.

Kihn, A., Andersson, A., Laurent, P., Servais, P. and Prevost, M., 2002. Impact of filtration material on nitrification in biological filters used in drinking water

production. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA* 51(1), 35-46.

Kim, H.-S., Takizawa, S. and Ohgaki, S., 2007. Application of microfiltration systems coupled with powdered activated carbon to river water treatment. *Desalination* 202(1-3), 271–277.

Kim, W.H., Nishijima, W., Shoto, E. and Okada, M., 1997. Pilot plant study on ozonation and biological activated carbon process for drinking water treatment. *Water Science and Technology* 35(8), 21-28.

Laurent, P., Servais, P., Prévost, M., Gatel, D. and Clément, B., 1997. Testing the SANCHO model on distribution systems. *Journal of the American Water Works Association* 89(7), 92-103.

Lebeau, T., Lelièvre, C., Buisson, H., Cléret, D., Van de Venter, L.W. and 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.

Lee, N., Amy, G., Crou, Jean-Philippe and Buisson, H., 2005. Morphological analyses of natural organic matter (NOM) fouling of low-pressure membranes (MF/UF). *Journal of Membrane Science* 261(1-2), 7-16.

Matsui, Y., Yamagishi, T., Terada, Y., Matsushita, T. and Inoue, T., 2007. Suspended particles and their characteristics in water mains: developments of sampling methods. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua* 56(1), 13-24.

McKnight, D.M., Harnish, R., Wershaw, R.L., Baron, J.S. and Schiff, S., 1997. Chemical characteristics of particulate, colloidal, and dissolved organic material in Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park. *Biogeochemistry* 36(Number 1 / janvier 1997), 99-124.

Merlet, N., Merlet, Y., Prévost, M., Desjardins, R. and Bablon, G. (1991) Removal of organic matter in BAC filters: the link between BDOC and chlorine demand, pp. 1111-1127, American Water Works Association-Water Quality Technology Conference.

Merlet, N., Prévost, M., Merlet, Y. and Coallier, J., 1992. Enlèvement de la matière organique dans les filtres CAB. *Revue des Sciences de l'Eau* 5(Spécial), 143-164.

Newcombe, G. and Nicholson, B., 2002. Treatment options for the saxitoxin class of cyanotoxins. *Water Science and Technology: Water Supply* 2(5-6), 271-275.

Oh, H.K., Takizawa, S., Ohgaki, S., Katayama, H., Oguma, K. and Yu, M.J., 2007. Removal of organics and viruses using hybrid ceramic MF system without draining PAC. *Desalination* 202(1-3), 191-198.

OMS. (2004). Guidelines for drinking water quality, third edition, incorporating first addendum, Vol. 1, Recommendations - 3rd ed. Consulté le 17/02/2009, tiré de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwg/gdwg3rev/en/index.html.

Prévost, M., Laurent, P., Servais, P. and Joret, J.-C. (2005) Biodegradable organic matter in drinking water treatment and distribution (First Edition), American Water Works Association, Denver, Colorado, USA.

Rice, R. G., & Robson, C. M. (1982). *Biological activity on GAC systems*, Michigan: Ann Arbor Publishers Inc.

Sagbo, O., Sun, Y., Hao, A. and Gu, P., 2008. Effect of PAC addition on MBR process for drinking water treatment. *Separation and Purification Technology* 58(3), 320-327.

Saravia, F., Naab, P. and Frimmel, F.H., 2006. Influence of particle size and particle size distribution on membrane-adsorption hybrid systems. *Desalination* 200(1-3), 446-448.

Scholz, M. and Martin, R.J., 1997. Ecological equilibrium on biological activated carbon. *Water Research* 31(12), 2959-2968.

Seo, G., Takizawa, S. and Ohgaki, S., 2002. Ammonia oxidation at low temperature in a high concentration powdered activated carbon membrane bioreactor. *Water Science and Technology: Water Supply* 2(2), 169-176.

Seo, G.T., Moon, C.D., Chang, S.W. and Lee, S.H., 2004. Long term operation of high concentration powdered activated carbon membrane bio-reactor for advanced water treatment. *Water Science and Technology* 50(8), 81-87.

Servais, P., Billen, G. and Bouillot, P., 1994. Biological colonization of granular activated carbon filters in drinking-water treatment. *Journal of Environmental Engineering* 120(4), 888-899.

Siddiqui, M.S., Amy, G.L. and Murphy, B.D., 1997. Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Research* 31(12), 3098-3106.

Song, K.-Y., Park, P.-K., Kim, J.-H., Lee, C.-H. and Lee, S., 2009. Coupling effect of 17-estradiol and natural organic matter on the performance of a PAC adsorption/membrane filtration hybrid system. *Desalination* 237(1-3), 392-399.

Sontheimer, H. and Hubele, C. (1987). Huck, P.M. and Toft, P. (eds), Pergamon Press Oxford.

Tian, J.-y., Liang, H., Yang, Y.-l., Tian, S. and Li, G.-b., 2008. Membrane adsorption bioreactor (MABR) for treating slightly polluted surface water supplies: As compared to membrane bioreactor (MBR). *Journal of Membrane Science* 325(1), 262-270.

Tomaszewska, M. and Mozia, S., 2002. Removal of organic matter from water by PAC/UF system. *Water Research* 36(16), 4137-4143.

Treguer, R. (2007) Analyse et optimisation de plusieurs procédés d'élimination de la matière organique naturelle dissoute en vue du traitement d'eau potable: coagulation-floculation, adsorption et procédé hybride charbon actif/membranes immergées (Thèse). Doctorat (Ph.D), Université de Rennes 1, École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Rennes, France.

Urfer, D. and Huck, P.M., 2001. Measurement of biomass activity in drinking water biofilters using a respirometric method. *Water Research* 35(6), 1469-1477.

Urfer, D., Huck, P.M., Booth, S.D.J. and Coffey, B.M., 1997. Biological filtration for BOM and particle removal: a critical review requiring further research. *Journal of the American Water Works Association* 89(12), 83-98.

Van der Kooij, D., Visser, A. and Hijnen, W.A.M., 1982. Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. 74(10), 540-545.

Vigneswaran, S., Guo, W.S., Smith, P. and Ngo, H.H., 2007. Submerged membrane adsorption hybrid system (SMAHS): process control and optimization of operating parameters. Desalination 202(1-3), 392-399.

Watanabe, Y., Kimura, K. and Suzuki, T., 2000. Membrane application to water purification process in Japan - development of hybrid membrane system. Water Science and Technology 41(10), 9-16.

Xia, S.-j., Liu, Y.-n., Li, X. and Yao, J.-j., 2007. Drinking water production by ultrafiltration of Songhuajiang River with PAC adsorption. Journal of Environmental Sciences 19(5), 536-539.

Zhang, M., Li, C., Benjamin, M.M. and Chang, Y., 2003. Fouling and natural organic matter removal in adsorbent/membrane systems for drinking water treatment. Environmental Science and Technology 37(8), 1663-1669.

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

Annexes

Annexe 1. Comparaison de quelques procédés hybrides

Références	Principaux paramètres suivis d'intérêts	Qualité de l'eau brute utilisée	Pré-traitement (source)	CAP		CAP-membranes		Principaux résultats
				Concentration (g/L)	TRS (d)	Période essais (jours)	TRH (min)	
Lebeau, 1998	COT, COD, CODb, N-NH ₄	Teneur faible en MO et moyenne en N-NH ₄	FC ¹ (eau de rivière)	11	30	65	43	• Très bonne nitrification, • Enlèvement moyen de COD (41%), • Faible abattement de CODb (25%). La faible concentration de CODb à l'entrée n'était pas suffisante pour dev. une biomasse
Seo, 2004	COD, N-NH ₄ , UVA ₂₅₄ , THM, AHA	Teneur faible à moyenne en MO et très élevée en N-NH ₄ (dopé)	FC ¹ (eau de rivière)	20 et 40	non-défini, sans ajout /retrait de CAP	730	Inconnu	• Excellente élimination des SPD, • Maintien d'un abattement moyen de COD (35%) et plus haut abattement d'absorbance UV₂₅₄ (60%), • Excellente nitrification, • Combinaison présumée entre adsorption et biodégradation
Sagbo, 2008	DCO _{Mn} , COT, N-NH ₄ , UVA ₂₅₄	Teneur très élevée en MO et moyenne à élevée en N-NH ₄	Aucun eau de lac	2	30	49 (BRM) et 87 (CAP-BRM)	120	• Le rajout de CAP a favorisé l'abattement de TOC et d'UVA₂₅₄ grâce à l'adsorption de matière humique (50 et 69 %) et un gâteau sur les membranes, • L'enlèvement par le BRM seulement est faible en TOC (25%) et UVA₂₅₄ (26%).
Kim, 2007	COT, UVA ₂₅₄	Teneur faible en MO	Aucun eau de rivière)	0, 4 et 40	5 pour 0 et 4 g/L et 60 pour 40g/L sans ajout / retrait de CAP		143 (calculé)	• Abattement moyen de COT à partir de 5 g/L de CAP (39%), • Abattement très élevé de COT (84%) et UVA₂₅₄ (91%) à 40 g/L de CAP.

FC = filière classique sans traitement au chlore (coagulation-floculation, décantation, filtration)

Annexe 1. Comparaison de quelques procédés hybrides

Références	Principaux paramètres suivis d'intérêts	Qualité de l'eau brute utilisée	Pré-traitement (source)	CAP		CAP-membranes		Principaux résultats
				Concentration (g/L)	TRS (jours)	Période essais (d)	TRH (min)	
Williams, 2007	COT, COD, COA, potentiel formation THM et aldéhydes	Teneur moyenne en MO avec fraction élevée biodégradable	O ₃ (eau de surface)	3	Moins de 10	40	Inconnu	- Les meilleurs résultats ont été obtenus durant la période d'ajout de 5 mg/L de CAP et de 7% de purge de CAP, autant pour l'abattement du COD (plus de 30%) que du COA (presque 100%). Cela est dû à une combinaison d'adsorption et de biodégradation. - Le rajout d'un inoculum a permis d'obtenir de très bon taux d'abattement du AOC dès le début des essais.
Tian, 2008	TOC, COD, COD _b (3d), COA, N-NH ₄ , UVA ₂₅₄	Teneur très élevée en MO et en N-NH ₄	Aucun (eaux usées + eau potable 1:30)	7,7-15,4 (calculé)	20	45	30	- Le rajout de CAP a favorisé l'abattement de COD et d'UVA₂₅₄ grâce à un mécanisme d'adsorption mais pas du COD_b ni de l'AOC. - Il existe une synergie entre la biodégradation, l'adsorption et l'accumulation des boues sur les membranes.

FC = filière classique sans traitement au chlore (coagulation-floculation, décantation, filtration)

Annexe 2. Différences entre les valeurs de COD et COD_{T0}

Date	#	COD (mg/L)				COD _{T0} (mg/L)					COD- COD _{T0} (mg/L)	% (COD- COD _{T0}) /COD
		A	B	moy	ET	a	b	c	moy	ET		
18-Nov-08	EO	2,59	2,59	2,59	0,00	2,68	2,68	2,68	2,68	0,00	-0,09	-3,5
	BR 1	2,58	2,60	2,59	0,01	2,67	2,68	2,68	2,68	0,01	-0,09	-3,3
	BR 2	2,59	2,59	2,59	0,00	2,66	2,64	2,68	2,66	0,02	-0,07	-2,7
	BR 3	2,35	2,34	2,35	0,01	2,42	2,42	2,42	2,42	0,00	-0,08	-3,2
	BR 4	2,34	2,35	2,35	0,01	2,41	2,42	2,41	2,41	0,01	-0,07	-2,9
	BR 5	2,30	2,30	2,30	0,00	2,36	2,38	2,38	2,37	0,01	-0,07	-3,2
15-Dec-08	EO	3,02	3,03	3,03	0,01	3,08	3,07	3,04	3,06	0,02	-0,04	-1,3
	BR 1	2,86	2,84	2,85	0,01	2,92	2,90	2,86	2,89	0,03	-0,04	-1,5
	BR 2	2,97	2,96	2,97	0,01	3,02	3,01	3,01	3,01	0,01	-0,05	-1,6
	BR 3	2,82	2,82	2,82	0,00	2,90	2,89	2,87	2,89	0,02	-0,07	-2,4
	BR 4	2,86	2,86	2,86	0,00	2,92	2,92	2,93	2,92	0,01	-0,06	-2,2
	BR 5	2,60	2,60	2,60	0,00	2,66	2,68	2,66	2,67	0,01	-0,07	-2,6
13-Jan-09	EO	2,90	2,90	2,90	0,00	2,94	2,91	2,92	2,92	0,02	-0,02	-0,8
	BR 1	2,80	2,82	2,81	0,01	2,86	2,86	2,84	2,85	0,01	-0,04	-1,5
	BR 2	2,84	2,84	2,84	0,00	2,90	2,90	2,90	2,90	0,00	-0,06	-2,1
	BR 3	2,78	2,78	2,78	0,00	2,85	2,84	2,84	2,84	0,01	-0,06	-2,3
	BR 4	2,76	2,76	2,76	0,00	2,80	2,84	2,83	2,82	0,02	-0,06	-2,3
	BR 5											
28-Jan-09	EO	3,22	3,21	3,22	0,01	3,24	3,24	3,24	3,24	0,00	-0,03	-0,8
	BR 1	2,88	2,90	2,89	0,01	2,94	2,93	2,94	2,94	0,01	-0,05	-1,6
	BR 2	3,16	3,14	3,15	0,01	3,15	3,18	3,18	3,17	0,02	-0,02	-0,6
	BR 3	2,96	2,96	2,96	0,00	2,99	3,00	2,99	2,99	0,01	-0,03	-1,1
	BR 4	2,98	3,00	2,99	0,01	3,03	3,04	3,03	3,03	0,01	-0,04	-1,4
	BR 5	2,66	2,65	2,66	0,01	2,68	2,68	2,70	2,69	0,01	-0,03	-1,2
10-Feb-09	EO	2,96	2,94	2,95	0,01	2,95	2,96	3,10	3,00	0,08	-0,05	-1,8
	BR 1	2,76	2,76	2,76	0,00	2,80	2,80	2,82	2,81	0,01	-0,05	-1,7
	BR 2	2,78	2,78	2,78	0,00	2,85	2,84	2,84	2,84	0,01	-0,06	-2,3
	BR 3	2,80	2,80	2,80	0,00	2,86	2,86	2,86	2,86	0,00	-0,06	-2,1
	BR 4	2,66	2,66	2,66	0,00	2,71	2,73	2,72	2,72	0,01	-0,06	-2,3
	BR 5	2,47	2,48	2,48	0,01	2,56	2,56	2,55	2,56	0,01	-0,08	-3,3

Annexe 2. Différences entre les valeurs de COD et COD _{T0}												
Date	#	COD (mg/L)				COD T0 (mg/L)					COD-CODb (mg/L)	% (COD-CODb) /COD
		A	B	moy	ET	a	b	c	moy	ET		
23-Feb-09	EO	2,97	3,00	2,99	0,02	3,10	3,10	3,08	3,09	0,01	-0,11	-3,6
	BR 1	2,88	2,88	2,88	0,00	2,96	2,94	2,96	2,95	0,01	-0,07	-2,5
	BR 2	2,86	2,86	2,86	0,00	2,96	2,94	2,94	2,95	0,01	-0,09	-3,0
	BR 3	2,78	2,78	2,78	0,00	2,82	2,86	2,86	2,85	0,02	-0,07	-2,4
	BR 4	2,78	2,76	2,77	0,01	2,88	2,86	2,86	2,87	0,01	-0,10	-3,5
	BR 5	2,58	2,58	2,58	0,00	2,64	2,64	2,64	2,64	0,00	-0,06	-2,3
09-Mar-09	EO	2,77	2,76	2,77	0,01	2,94	2,94	2,95	2,94	0,01	-0,18	-6,4
	BR 1	2,62	2,62	2,62	0,00	2,78	2,78	2,80	2,79	0,01	-0,17	-6,4
	BR 2	2,68	2,67	2,68	0,01	2,82	2,72	2,85	2,80	0,07	-0,12	-4,5
	BR 3	2,54	2,54	2,54	0,00	2,66	2,70	2,72	2,69	0,03	-0,15	-6,0
	BR 4	2,58	2,58	2,58	0,00	2,74	2,74	2,76	2,75	0,01	-0,17	-6,5
	BR 5	2,33	2,34	2,34	0,01	2,51	2,64	2,50	2,55	0,08	-0,22	-9,2
	F3	2,64	2,64	2,64	0,0	2,78	2,80	2,82	2,80	0,02	-0,16	-6,1
23-Mar-09: 15 min TRH	EO	2,88	2,88	2,88	0,00	2,96	2,90	2,94	2,93	0,03	-0,05	-1,9
	BR 1	2,72	2,74	2,73	0,01	2,76	2,86	2,78	2,80	0,05	-0,07	-2,6
	BR 2	2,71	2,70	2,71	0,01	2,78	2,76	2,74	2,76	0,02	-0,05	-2,0
	BR 3	2,47	2,46	2,47	0,01	2,54	2,56	2,58	2,56	0,02	-0,10	-3,9
	BR 4	2,56	2,56	2,56	0,00	2,60	2,61	2,62	2,61	0,01	-0,05	-2,0
	BR 5	2,28	2,27	2,28	0,01	2,33	2,32	2,41	2,35	0,05	-0,08	-3,4
23-Mar-09: 30 min TRH	EO	2,97	3,04	3,01	0,05	3,10	3,11	3,02	3,08	0,05	-0,07	-2,4
	BR 1	2,72	2,76	2,74	0,03	2,84	2,80	2,80	2,81	0,02	-0,07	-2,7
	BR 2	2,82	2,92	2,87	0,07	2,86	2,85	2,83	2,85	0,02	0,02	0,8
	BR 3	2,42	2,44	2,43	0,01	2,55	2,50	2,52	2,52	0,03	-0,09	-3,8
	BR 4	2,53	2,62	2,58	0,06	2,64	2,64	2,60	2,63	0,02	-0,05	-2,0
	BR 5	2,02	2,06	2,04	0,03	2,19	2,08	2,06	2,11	0,07	-0,07	-3,4
23-Mar-09: 60 min TRH	EO	2,88	2,88	2,88	0,00	2,96	2,95	2,94	2,95	0,01	-0,07	-2,4
	BR 1	2,73	2,74	2,74	0,01	2,78	2,82	2,78	2,79	0,02	-0,06	-2,1
	BR 2	2,65	2,66	2,66	0,01	2,74	2,74	2,73	2,74	0,01	-0,08	-3,1
	BR 3	2,54	2,58	2,56	0,03	2,65	2,64	2,62	2,64	0,02	-0,08	-3,0
	BR 4	2,54	2,58	2,56	0,03	2,56	2,59	2,57	2,57	0,02	-0,01	-0,5
	BR 5	1,97	2,01	1,99	0,03	2,04	2,04	2,04	2,04	0,00	-0,05	-2,5

Annexe 2. Différences entre les valeurs de COD et COD_{T0}

		COD (mg/L)				COD T0 (mg/L)					COD-CODb (mg/L)	% (COD-CODb) /COD
Date	#	A	B	moy	ET	a	b	c	moy	ET		
06-Apr-09	EO	2,49	2,48	2,49	0,01	2,62	2,64	2,63	2,63	0,01	-0,15	-5,8
	BR 1	2,42	2,42	2,42	0,00	2,55	2,54	2,58	2,56	0,02	-0,14	-5,6
	BR 2	2,40	2,40	2,40	0,00	2,56	2,56	2,57	2,56	0,01	-0,16	-6,8
	BR 3	2,28	2,28	2,28	0,00	2,44	2,45	2,46	2,45	0,01	-0,17	-7,5
	BR 4	2,36	2,33	2,35	0,02	2,54	2,48	2,48	2,50	0,03	-0,16	-6,6
	BR 5	2,11	2,10	2,11	0,01	2,20	2,20	2,18	2,19	0,01	-0,09	-4,2
	F3	2,44	2,40	2,42	0,03	2,45	2,47	2,47	2,46	0,01	-0,04	-1,8
Moyenne												-3,0