



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉLIMINATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DES EAUX DE
SURFACE DOUCES À POTABILISER : EFFETS DE LA REMINÉRALISATION


CHARLES JOSAPHAT ZOUNGRANA
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CIVIL
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)

(GÉNIE CIVIL)

FÉVRIER 1997

© Charles Josaphat Zoungana, 1997.





National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

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

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

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

0-612-26445-9

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ÉLIMINATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DES EAUX DE
SURFACE DOUCES À POTABILISER : EFFETS DE LA REMINÉRALISATION

Présentée par : ZOUNGRANA, Charles Josaphat

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

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

- M. COMEAU, Yves, Ph.D., président
- M. DESJARDINS, Raymond, M.Ing., membre et directeur de recherche
- Mme PRÉVOST, Michèle, Ph.D., membre et co-directrice
- M. RECKHOW, David, Ph.D., membre
- M. LESSARD, Paul, Ph.D., membre

À mon épouse Haoua,

À nos deux enfants Anaëlle et Axel,

À mon père disparu.

REMERCIEMENTS

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon directeur de recherche, M. Raymond Desjardins pour les encouragements et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer ainsi que pour l'amitié qu'il m'a témoignée. Que Mme Michèle Prévost reçoive également toute ma reconnaissance pour sa participation constructive à la direction de mes travaux.

Mes remerciements vont aussi à MM. Yves Comeau et Jean-Guy Deschênes pour avoir accepté de juger ce travail, et particulièrement à MM. Paul Lessard et David Reckhow pour s'être déplacés.

J'exprime ma reconnaissance envers les techniciens MM. Denis Allard et Denis Bouchard pour m'avoir aidé dans la réalisation des multiples montages de laboratoire. Je voudrais également remercier toute l'équipe de la Chaire Industrielle en Eau Potable qui a contribué de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail, et particulièrement Catherine Poirier et Julie Phillibert qui m'ont apporté une aide précieuse.

Je ne saurais oublier le support moral que m'ont offert mon épouse et nos deux enfants pendant toutes ces années de dur labeur.

Enfin, je voudrais remercier le Programme Canadien de Bourses de la Francophonie qui a supporté financièrement mes études.

RÉSUMÉ

Les eaux de surface douces sont des eaux peu minéralisées (alcalinité et dureté faibles). Elles se caractérisent souvent par des teneurs élevées en matière organique (MO) naturelle et une grande agressivité.

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'impact d'une reminéralisation sur l'élimination de la MO au cours de la coagulation-floculation et au cours du traitement biologique. Les travaux ont été réalisés en laboratoire à partir d'eaux brutes ou d'eaux en cours de potabilisation. Au niveau de la coagulation-floculation, les essais ont été effectués sur les eaux brutes de la rivière des Prairies (usine Chomedey, Ville de Laval) et de la rivière des Milles-Iles (usine Ste-Rose, Ville de Laval). Les eaux de ces deux rivières ont sensiblement les mêmes caractéristiques; elles ont en moyenne une alcalinité de 25 mg/L CaCO_3 et une dureté calcique de 35 mg/L CaCO_3 . La reminéralisation est effectuée en utilisant le couple chaux / CO_2 ou le couple bicarbonate de sodium / chlorure de calcium. La coagulation-floculation est réalisée suivant la technique du Jar-test en utilisant le sulfate d'aluminium ou le chlorure ferrique. Les paramètres étudiés sont: le carbone organique total (COT) ou le carbone organique dissous (COD), la turbidité, l'aluminium total ou dissous, le fer total ou dissous. Dans la partie de l'étude qui porte sur le traitement biologique (ozonation + biodégradation), les expériences ont été

conduites sur les eaux filtrées sur sable et anthracite de l'usine Ste-Rose. La reminéralisation est effectuée en utilisant du bicarbonate de sodium. L'ozonation est réalisée grâce à un montage exploité en semi-continu, tandis que la biodégradation a lieu dans des réacteurs en cuvée. Les principaux paramètres étudiés sont: ozone résiduel, absorbance UV, oxalate, COD, carbone organique dissous biodégradable (CODB), demande en chlore, précurseurs de sous-produits de chloration (trihalométhanés, haloacétonitriles, halocétones, chloropicrine, acides haloacétiques).

Les résultats ont montré qu'une reminéralisation modérée permet d'améliorer le rendement d'élimination de la matière organique lors de la coagulation-floculation. Cette amélioration est possible grâce à une augmentation de la dose de coagulant. Dans ces conditions, l'élimination de la turbidité est également améliorée et les quantités de métaux résiduels dans l'eau sont minimales. À l'inverse, une reminéralisation excessive entraîne une inhibition de l'élimination de la matière organique, car l'effet tampon engendré par l'alcalinité limite l'abaissement du pH de coagulation. Par ailleurs, il peut y avoir une augmentation des quantités de métaux résiduels dans certains cas. Globalement, pour les eaux étudiées, une reminéralisation à 50 mg/L CaCO_3 d'alcalinité semble être suffisante pour obtenir une coagulation optimale. Une augmentation de la dureté calcique de l'eau a tendance à améliorer toujours la coagulation (élimination de la MO et métaux résiduels), mais lorsque les ions calcium sont introduits dans l'eau simultanément avec des bicarbonates, l'effet de ces derniers est prépondérant. Enfin,

nous avons observé que le rendement d'élimination de la MO est toujours plus élevé avec le chlorure ferrique (environ 10% de plus), comparativement au sulfate d'aluminium.

En ce qui concerne le traitement biologique, il a été mis en évidence, en premier lieu, que lorsqu'on utilise une biomasse fixée, la mesure adéquate du CODB sur une eau reminéralisée peut nécessiter que la biomasse soit strictement adaptée à cette eau. Ainsi, au cours de ce travail, un conditionnement de plus de 45 jours de la biomasse préalablement adaptée à l'eau initiale a été nécessaire pour obtenir une bonne mesure du CODB sur les eaux reminéralisées au bicarbonate de sodium. Par la suite, il a été montré que l'introduction d'une reminéralisation avant l'ozonation de l'eau permet de stabiliser l'ozone moléculaire et de canaliser le mécanisme d'oxydation de la MO vers la voie directe. Cela a pour conséquence un meilleur abattement de l'absorbance UV au cours de l'ozonation, un accroissement de la formation de l'oxalate et de la production de CODB. Au niveau de la demande en chlore et des sous-produits de chloration, l'effet de la reminéralisation se traduit par un meilleur abattement de la demande en chlore à court, moyen et long termes, des précurseurs de trihalométhanes (THM), des acides haloacétiques (AHA) et des haloacétonitriles (HAN) par l'ozonation. Cet avantage est conservé lors de la biodégradation subséquente à l'ozonation. Dans le cas des composés dont les précurseurs ont tendance à être augmentés par l'ozonation (halocétones (HC) et chloropicrine (CHP)), l'introduction de la reminéralisation permet de réduire leur augmentation, tandis qu'elle accroît leur élimination au cours de la biodégradation.

Les résultats de cette étude ont des implications importantes dans la pratique. Ils indiquent clairement que le meilleur emplacement de la reminéralisation ne se trouve pas en fin de chaîne. La reminéralisation ne peut être non plus réalisée dans sa totalité en début de chaîne si on vise une minéralisation élevée. Pour obtenir un rendement optimal des installations de traitement dans le cas des eaux douces, il est donc préférable de scinder l'opération de reminéralisation en deux étapes : avant coagulation-floculation (pré-reminéralisation) et avant ozonation (inter-reminéralisation). En ce qui concerne le choix des réactifs, la reminéralisation par le couple chaux / CO_2 est plus intéressante car elle est moins coûteuse et n'introduit pas d'autres ions dans l'eau.

ABSTRACT

Soft surface waters have little mineral content (low alkalinity and hardness), and they are often characterized by high natural organic material content (NOM) and a high degree of aggressiveness.

The object of this study is to evaluate the impact of remineralization on the elimination of NOM during coagulation-flocculation and during biological treatment. The work was performed in the laboratory using either raw waters or waters being treated to render them potable. The waters used for the tests performed in connection with the coagulation-flocculation process were raw waters from the Rivière des Prairies (Chomedey plant, City of Laval) and from the Mille Iles River (Ste Rose plant, City of Laval). The waters from these two rivers have roughly the same characteristics : an alkalinity of 25 mg/l on average ; and a calcium hardness of 35 mg/l CaCO_3 . Remineralization is carried out using the lime/ CO_2 pair or the sodium bicarbonate/calcium chloride pair. Coagulation-flocculation is carried out by means of the Jar Test technique, using aluminium sulphate or ferric chloride. The parameters studied are : total organic carbon (TOC) or dissolved organic carbon (DOC), turbidity, total or dissolved aluminium and total or dissolved iron. In the part of the study dealing with biological treatment (ozonation + biodegradation), the experiments were conducted on

waters filtered on sand and anthracite at the Ste Rose plant. The remineralization was carried out using sodium bicarbonate. Ozonation is carried out by means of an apparatus which operates semi-continuously, while biodegradation takes place in tank reactors. The principal parameters studied are : ozone residual, UV absorbance, oxalate, DOC, biodegradable dissolved organic carbon (BDOC), chlorine demand, and chlorination by-product precursors (trihalomethanes, haloacetonitriles, haloketones, chloropicrin and haloacetic acids).

The results have shown that moderate remineralization makes it possible to improve the efficiency of the organic matter elimination process during coagulation-flocculation. This improvement is possible as a result of an increase in coagulant dose. Under these conditions, there is an improvement in turbidity reduction, and the amounts of residual metals are minimal. Conversely, excessive remineralization inhibits the elimination of organic matter, because the buffer effect generated by the alkalinity limits the reduction in coagulation pH. Moreover, there may be an increase in the quantities of residual metals in certain cases. Globally, for the waters studied, remineralization to an alkalinity level of 50 mg/l CaCO_3 seems to be sufficient to obtain optimal coagulation. An increase in the calcium hardness of the water always has a tendency to improve coagulation (elimination of NOM and residual metals), but when the calcium ions are introduced into the water at the same time as the bicarbonates, the effect of the bicarbonates predominates. In fact, we have observed that the efficiency of OM

elimination is always higher with ferric chloride (around 10 % higher) than with aluminium sulphate.

As far as biological treatment is concerned, our study reveals the following important findings. First, when a fixed biomass is used, a satisfactory BDOC measure on a remineralized water may require that the biomass be rigorously adapted to this water. Thus, for example, during the course of this study, the biomass, which had originally been adapted to the initial water, required more than 45 days of conditioning to obtain a good BDOC measure on the waters remineralized with sodium bicarbonate. Second, the introduction of remineralization prior to ozonation of the water makes it possible to stabilize the molecular ozone and to channel the oxidation mechanism of the NOM towards the direct route. The consequence of this was a greater reduction in UV absorbance during ozonation, and an increase in the formation of oxalate and in the production of BDOC. The effect of remineralization on chlorine demand and chlorination by-products is a greater reduction in the demand for chlorine in the short, medium and long terms and in the production of the precursors of trihalomethanes (THMs), haloacetic acids (HAAs) and haloacetonitriles (HANs) as a result of ozonation. This advantage is maintained during biodegradation subsequent to ozonation. In the case of the compounds whose precursors tend to be increased by ozonation (haloketones (HK) and chloropicrin (CHP)), the introduction of remineralization enables a reduction of this increase, and increases the amounts of these compounds removed during the biodegradation process.

The result of this study have important practical implications. They clearly indicate that the end of the treatment train is not the best point at which to apply the remineralization process. Remineralization cannot be applied in total at the start of the train either, however, if our aim is to achieve a high level of mineralization. In order to achieve optimum performance in the case of soft water treatment, it is therefore preferable to split the remineralization operation into two steps : prior to coagulation-flocculation (pre-remineralization) and prior to ozonation (inter-remineralization). As far as the choice of reactants is concerned, remineralization using the lime/CO₂ pair is of greater interest because it is less costly and does not introduce other ions into the water.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS.....	v
RÉSUMÉ	vii
ABSTRACT.....	xi
TABLE DES MATIÈRES	xv
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES FIGURES	xx
LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS.....	xxiv
LISTE DES ANNEXES	xxvii
CHAPITRE 1: INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Objectifs de recherche.....	4
CHAPITRE 2 : ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LA MATIÈRE	
ORGANIQUE DES EAUX NATURELLES	6
2.1 La matière organique dans les eaux de surface.....	6
2.2 Les substances humiques	8
2.2.1 Origine	9
2.2.2 Caractéristiques chimiques et structures.....	9
2.3 La matière organique biodégradable.....	13
2.3.1 Méthodes de mesure	13
a) Méthodes exprimant la matière organique biodégradable sous	
forme de COA.....	13
b) Méthodes exprimant la matière organique biodégradable sous	

forme de CODB	14
2.3.2 Caractérisation	19
2.4 La demande en chlore des eaux naturelles	21
2.5 La formation des sous-produits de désinfection au chlore	24
2.5.1 Les trihalométhanes	24
2.5.2 Autres composés organohalogénés	26
CHAPITRE 3 : ÉLIMINATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PAR COAGULATION-FLOCCULATION	28
3.1 Revue de littérature	28
3.1.1 Aspects théoriques de la coagulation	28
3.1.1.1 Réactions d'hydrolyse de Fe (III)	29
3.1.1.2 Réactions d'hydrolyse de Al (III)	30
3.1.1.3 Interaction entre les coagulants et les colloïdes	31
3.1.2 Données bibliographiques sur la coagulation de la matière organique	33
3.1.2.1 Eaux brutes	33
3.1.2.2 Eaux reconstituées	37
3.1.3 Influence de la minéralisation de l'eau	39
a) Effet des ions bicarbonates	40
b) Effet des ions calcium	45
3.1.4 Impact de la coagulation sur la demande en chlore et la formation des sous-produits de désinfection	48
3.2 Matériel et méthodes	51
3.2.1 Échantillonnage de l'eau	51
3.2.2 Méthodes de reminéralisation	53
3.2.3 Essais de coagulation-floculation-clarification	54

3.2.4 Méthodes analytiques.....	54
a) Paramètres physico-chimiques.....	54
b) Carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD)	56
3.3 Résultats expérimentaux	56
3.3.1 Reminéralisation chaux-co.....	56
3.3.2 Reminéralisation bicarbonate de sodium-chlorure de calcium	57
3.3.2.1 Impact de l'ajout des bicarbonates.....	58
3.3.2.2 Impact de l'ajout du calcium.....	64
3.3.2.3 Impact global de l'ajout des bicarbonates et du calcium	67
3.4 Conclusion	69
CHAPITRE 4 : ÉLIMINATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PAR TRAITEMENT BIOLOGIQUE.....	70
4.1 Revue de littérature	70
4.1.1 Effets de l'ozonation sur la matière organique	70
4.1.2 Effets de la biodégradation sur la matière organique.....	72
4.1.3 Impact de l'ozonation et de la biodégradation sur la demande en chlore et la formation des sous-produits de désinfection.....	73
4.1.4 Influence de la minéralisation de l'eau	76
4.2 Matériel et méthodes.....	78
4.2.1 Échantillonnage de l'eau.....	78
4.2.2 Méthode de reminéralisation.....	78
4.2.3 Méthode d'ozonation	79
4.2.4 Méthodes analytiques.....	79
4.2.5 Protocole de mesure du CODB par biomasse fixée.....	79
a) Rapport SIRAN/eau	80

b) Reproductibilité de la mesure.....	83
c) Mesure du CODB des eaux reminéralisées.....	84
4.3 Résultats expérimentaux	112
4.3.1 Production du CODB au cours de l'ozonation	112
4.3.2 Réduction de la demande en chlore et des précurseurs de sous-produits de désinfection	147
4.4 Conclusion	183
CHAPITRE 5 : SYNTHÈSE	184
CHAPITRE 6 : CONCLUSION GÉNÉRALE	189
BIBLIOGRAPHIE	192
ANNEXE	212

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Résumé des méthodes de mesure du carbone organique assimilable	16
Tableau 2.2	Résumé des méthodes de mesure du carbone organique dissous biodégradable	18
Tableau 3.1	Données bibliographiques sur la valeur du pH optimal dans le cas de la coagulation d'eaux brutes	35
Tableau 3.2	Caractéristiques typiques des eaux brutes des usines Chomedey et Ste-Rose	52
Tableau 3.3	Méthodes d'analyse des paramètres physico-chimiques	55
Tableau 3.4	Rendement maximal d'élimination du COD obtenu sur chaque type d'eau dans le cas de l'ajout des bicarbonates.....	62
Tableau 3.5	Impact global de l'ajout des bicarbonates et du calcium sur le rendement d'élimination de la matière organique	68
Tableau 4.1	Moyenne, écart-type et coefficient de variation pour les valeurs de COD initial et de CODB mesurées pour l'eau filtrée SA et l'eau ozonée.....	83
Tableau 4.2	Caractéristiques principales des eaux prélevées à l'usine	132
Tableau 4.3	Conditions moyennes d'ozonation.....	133
Tableau 4.4	Abattement du COD au cours de l'ozonation	134
Tableau 4.5	Caractéristiques de l'eau filtrée SA de l'usine Ste-Rose	151

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Concentrations approximatives en carbone organique dissous et particulaire des eaux naturelles	7
Figure 2.2	Modèle de structure d'acides fulviques d'après Schnitzer et Khan (1972) ..	12
Figure 2.3	Modèle de structure d'acides humiques d'après Christman et Ghassemi (1966).....	12
Figure 3.1	Effet de l'ajout des bicarbonates sur la coagulation par le sulfate d'aluminium : a) Élimination de la matière organique ; b) Aluminium résiduel.....	59
Figure 3.2	Effet de l'ajout des bicarbonates sur la coagulation par le chlorure ferrique : a) Élimination de la matière organique ; b) Fer résiduel.....	60
Figure 3.3	Effet de l'ajout des ions calcium sur la coagulation par le sulfate d'aluminium : Élimination de la matière organique ; b) Aluminium résiduel.....	65
Figure 3.4	Effet de l'ajout des ions calcium sur la coagulation par le chlorure ferrique : Élimination de la matière organique ; b) Fer résiduel	66
Figure 4.1	Évolution du COD en cours d'incubation pour différents rapports SIRAN/eau.....	82
Figure 4.2	Effect of remineralization with NaHCO_3 on the measured values of DOC.....	103
Figure 4.3	Effect of remineralization with NaHCO_3 : On elimination of DOC during incubation ; On measured value of BDOC	104

Figure 4.4	Comparative effect of the addition of NaHCO_3 and Na_2HPO_4 on the measured value of BDOC	105
Figure 4.5	Effect of pH on the measured value of BDOC	106
Figure 4.6	Effect of the ajustement of pH after remineralization on the measured value of BDOC	107
Figure 4.7	Impact of the adaptation of the biomass to alkalinity on the measured values of BDOC	108
Figure 4.8	Schéma du montage d'ozonation	135
Figure 4.9	Effet de la reminéralisation sur l'ozone transféré et résiduel.....	136
Figure 4.10	Effet de la reminéralisation sur l'abattement de l'absorbance UV par l'ozonation	137
Figure 4.11	Effet de la reminéralisation sur la production d'oxalate au cours de l'ozonation	138
Figure 4.12	Effet de la reminéralisation sur la production de CODB au cours de l'ozonation	139
Figure 4.13	Relation entre le CODB et l'absorbance UV	140
Figure 4.14	Relation entre le CODB produit et l'oxalate produit.....	141
Figure 4.15	Effet de la reminéralisation sur l'abattement de l'absorbance UV pour différents taux d'ozonation : a) 0,2 mg O_3 /mg COD ; b) 0,5 mg O_3 /mg COD ; c) 0,8 mg O_3 /mg COD ; d) 1,0 mg O_3 /mg COD	169
Figure 4.16	Effet de la reminéralisation sur l'évolution des différentes fractions du COD pour différents taux d'ozonation : a) 0,2 mg O_3 /mg COD ; b) 0,5 mg O_3 /mg COD ; c) 0,8 mg O_3 /mg COD ; d) 1,0 mg O_3 /mg COD	170

- Figure 4.17 Effet de la reminéralisation sur l'abattement de la demande en chlore à court terme par l'ozonation et le traitement biologique :
- a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg O₃/mg COD ;
 c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD171
- Figure 4.18 Effet de la reminéralisation sur l'abattement de la demande en chlore à moyen terme par l'ozonation et le traitement biologique :
- a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg O₃/mg COD ;
 c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD172
- Figure 4.19 Effet de la reminéralisation sur l'abattement de la demande en chlore à long terme par l'ozonation et le traitement biologique :
- a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg O₃/mg COD ;
 c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD173
- Figure 4.20 Effet de la reminéralisation sur l'abattement des précurseurs de trihalométhanes (THM) par l'ozonation et le traitement biologique :
- a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg O₃/mg COD ;
 c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD174
- Figure 4.21 Effet de la reminéralisation sur l'abattement des précurseurs des haloacétonitriles (HAN) par l'ozonation et le traitement biologique :
- a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg O₃/mg COD ;
 c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD175
- Figure 4.22 Effet de la reminéralisation sur l'abattement des précurseurs des halocétone (HC) par l'ozonation et le traitement biologique :
- a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg O₃/mg COD ;
 c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD176

Figure 4.23 Effet de la reminéralisation sur l'abattement des précurseurs de la chloropicrine (CHP) par l'ozonation et le traitement biologique :

a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg O₃/mg COD ;
c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD177

Figure 4.24 Effet de la reminéralisation sur l'abattement des précurseurs des acides haloacétiques (AHA) par l'ozonation et le traitement biologique :

a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg O₃/mg COD ;
c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD178

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

ADCA :	Acide dichloroacétique
AHA :	Acides haloacétiques
AMBA :	Acide monobromoacétique
AMCA :	Acide monochloroacétique
ATCA :	Acide trichloroacétique
BAC :	Biological activated carbon
BDOC :	Biodegradable dissolved organic carbon
BDOC _B :	Biodegradable dissolved organic carbon of base water
BDOC _R :	Biodegradable dissolved organic carbon of remineralized water
CAB :	Charbon actif biologique
CAG :	Charbon actif granulaire
CHP :	Chloropicrine
CMA :	Concentration maximale admissible
COA :	Carbone organique assimilable
COD :	Carbone organique dissous
CODB :	Carbone organique dissous biodégradable
CODe :	Carbone organique dissous à l'effluent
CODi :	Carbone organique dissous initial
COP :	Carbone organique particulaire

COT :	Carbone organique total
COTi :	Carbone organique total initial
CV :	Coefficient de variation
DBAN :	Dibromoacétonitrile
DCAN :	Dichloroacétonitrile
DCP :	Dichloropropanone
DOC :	Dissolved organic carbon
DOC ₀ :	Initial dissolved organic carbon
DOC _m :	Minimum value of dissolved organic carbon
DOC _w :	Dissolved organic carbon of water
DOC _{ws} :	Dissolved organic carbon of water inoculated with SIRAN
HAN :	Haloacétonitriles
HC :	Halocétones
MO :	Matière organique
MOB :	Matière organique biodégradable
MON :	Matière organique naturelle
MTBE :	Méthyl-t-butyléther
OMS :	Organisation Mondiale de la Santé
PFAHAT ou PFAHAt :	Potentiel de formation des acides haloacétiques totaux
PFCHP :	Potentiel de formation de la chloropicrine
PFHANT :	Potentiel de formation des haloacétonitriles totaux

- PFHCt : Potentiel de formation des halocétones totaux
- PFTHM : Potentiel de formation des trihalométhanes
- PFTHMT ou PFTHMt : Potentiel de formation des trihalométhanes totaux
- PFTOX : Potentiel de formation des composés organohalogénés
- SA : Sable et anthracite
- SPD : Sous-produits de désinfection
- TCAN : Trichloroacétonitrile
- TCP : Trichloropropanone
- THM : Trihalométhanes
- TOX : Composés organohalogénés totaux

LISTE DES ANNEXES

Annexe I	Effets de la reminéralisation sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation	212
----------	--	-----

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 MISE EN CONTEXTE

Les eaux de surface contiennent naturellement des composés minéraux et organiques ainsi que des éléments vivants (micro-organismes, animaux et végétaux). À ces constituants viennent s'ajouter des pollutions sous diverses formes (urbaines, industrielles, agricoles). La présence de tous ces éléments dont la plupart sont indésirables exige donc qu'une eau de surface soit préalablement traitée avant sa consommation. Pour être apte à la consommation, l'eau traitée doit être conforme à un certain nombre de normes de qualité. Ces normes s'appliquent à différents paramètres organoleptiques, physico-chimiques, microbiologiques ainsi qu'à la présence de substances organiques indésirables ou toxiques.

Le traitement de l'eau implique souvent plusieurs procédés dont l'un des plus importants est la désinfection. Cette étape du traitement a pour objectif l'inhibition des micro-organismes et la protection sanitaire de l'eau dans le réseau de distribution. Depuis le début du siècle, le chlore est le principal oxydant utilisé pour la désinfection de l'eau. Il est peu coûteux et présente une bonne stabilité dans l'eau. Cependant, l'utilisation universelle du chlore comme désinfectant a été remise en question depuis qu'il a été

démontré que la chloration d'eau chargée en matière organique (MO) génère des substances organohalogénées, communément appelées sous-produits de désinfection (SPD). Certains de ces sous-produits, notamment les trihalométhanes (THM), sont réputés mutagènes et cancérigènes.

La présence de matière organique dans l'eau cause de nombreux problèmes. Outre la consommation de chlore s'accompagnant de la production de substances organohalogénées, la MO est à l'origine de la coloration de l'eau, de goûts, d'odeurs. Elle possède des propriétés d'échangeurs d'ions, complexantes, et constitue un véhicule pour certaines substances toxiques (métaux lourds, pesticides). Enfin, la dégradation de la qualité de l'eau dans les réseaux de distribution (recroissance bactérienne et corrosion) est souvent liée à la présence de MO dans l'eau traitée.

Aujourd'hui, tous les distributeurs d'eaux potables s'accordent à reconnaître que la production d'une eau répondant aux nouvelles exigences de qualité implique, en partie, une réduction de la teneur en MO de l'eau. L'élimination de la MO naturelle conduit non seulement au respect des normes de qualité comme la couleur et les concentrations de THM, mais également à l'atténuation des inconvénients cités ci-dessus. Cette opération permet, par ailleurs, de concilier des objectifs de traitement souvent contradictoires en apparence (meilleure désinfection versus absence de SPD).

Aucune opération classique de traitement des eaux potables n'a été conçue pour éliminer spécifiquement la MO naturelle. En effet, l'objectif principal de la coagulation-floculation est de clarifier l'eau, celui de l'adsorption sur charbon actif est d'éliminer les saveurs et les micropolluants organiques, tandis que les oxydants chimiques assurent la qualité bactériologique et virologique des eaux distribuées. Ces trois opérations jouent pourtant un rôle très important dans l'élimination et la transformation de la MO naturelle. C'est pourquoi de nombreux travaux ont été consacrés, ces dernières années, à l'étude de l'élimination de la MO au cours de ces opérations. Ils ont permis d'aboutir à la définition de meilleures conditions d'exploitation de ces procédés. On connaît mieux les relations qui existent entre le pH de coagulation, la dose de coagulant, le type de coagulant et le rendement d'élimination de la MO. L'utilisation des propriétés adsorbantes du charbon actif granulaire (CAG) a fait place à la filtration biologique sur charbon actif (CAB) qui permet d'éliminer la fraction biodégradable de la MO. Enfin, l'ozonation est utilisée dans le traitement biologique de l'eau pour produire de la matière organique biodégradable.

Ce travail se situe dans le cadre général de l'élimination de la MO par coagulation-floculation et par traitement biologique des eaux de surface douces, c'est-à-dire des eaux de surface faiblement minéralisées. Un intérêt particulier est porté à l'étude de l'impact d'un traitement de reminéralisation sur la performance de ces deux procédés. Les eaux de surface de faible minéralisation sont à l'origine de difficultés bien connues des traiteurs d'eaux. En effet, cette faible minéralisation des eaux brutes est souvent

associée à des teneurs élevées en MO naturelle et en CO₂ agressif d'une part, et d'autre part, à des croissances importantes et soudaines d'algues de diverses espèces aux époques de l'année particulièrement propices à la manifestation de phénomènes d'eutrophisation. Pour l'exploitant des usines de traitement de ces eaux douces, ces caractéristiques impliquent une grande variabilité des paramètres de qualité des eaux brutes (pH, carbone organique, fer, manganèse, azote ammoniacal), un faible «pouvoir tampon» des eaux à coaguler-floculer, une grande agressivité. Après traitement de potabilisation, ces facteurs peuvent induire des dépassements ponctuels des normes pour certains paramètres de qualité, notamment l'aluminium, le fer ou le manganèse dissous, des teneurs notables en composés organochlorés (THM ou TOX), des problèmes de goûts, de corrosion dans le réseau de distribution.

1.2 OBJECTIFS DE RECHERCHE

Les objectifs de cette étude sur l'élimination de la MO des eaux de surface douces sont les suivants:

- 1) Évaluer l'impact d'une reminéralisation sur l'élimination de la MO au cours de la coagulation-floculation;

- 2) Évaluer l'impact d'une reminéralisation sur l'élimination de la MO au cours du traitement biologique (ozonation + biodégradation);

3) Identifier les meilleures conditions d'application de la reminéralisation et proposer des schémas de mise en oeuvre de l'opération de reminéralisation dans le traitement des eaux de surface douces, en vue d'améliorer la performance des filières (position dans la chaîne de traitement, degré de minéralisation, types de réactifs).

CHAPITRE II

ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LA MATIÈRE ORGANIQUE DES EAUX NATURELLES

Les concentrations moyennes de carbone organique total sont différentes suivant les eaux naturelles. La figure 2.1 montre que celles-ci peuvent varier de 0,5 (cas de l'eau de mer) à 30 mg C/L (cas des marécages) (Thurman, 1985).

2.1 LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES EAUX DE SURFACE

Les eaux de surface contiennent généralement de 2 à 10 mg/L de carbone organique total (COT) mais certaines valeurs plus élevées (jusqu'à 30 mg/L de COT) peuvent être rencontrées dans les eaux retenues (barrages, lacs) (Lefebvre, 1990).

En moyenne, le COT inclut 90% de carbone organique dissous (COD), qui correspond au filtrat 0,45 μm . et 10% de carbone organique particulaire (COP). Le COD est essentiellement issu des processus de dégradation des végétaux et des détritux animaux (Thurman, 1985). Certains micropolluants provenant de l'activité agricole, des rejets industriels et urbains y sont également présents, mais à des concentrations faibles, de l'ordre du $\mu\text{g/L}$, voire du ng/L (Lefebvre, 1990). Le COP est principalement composé de sédiments, zooplancton, phytoplancton et bactéries.

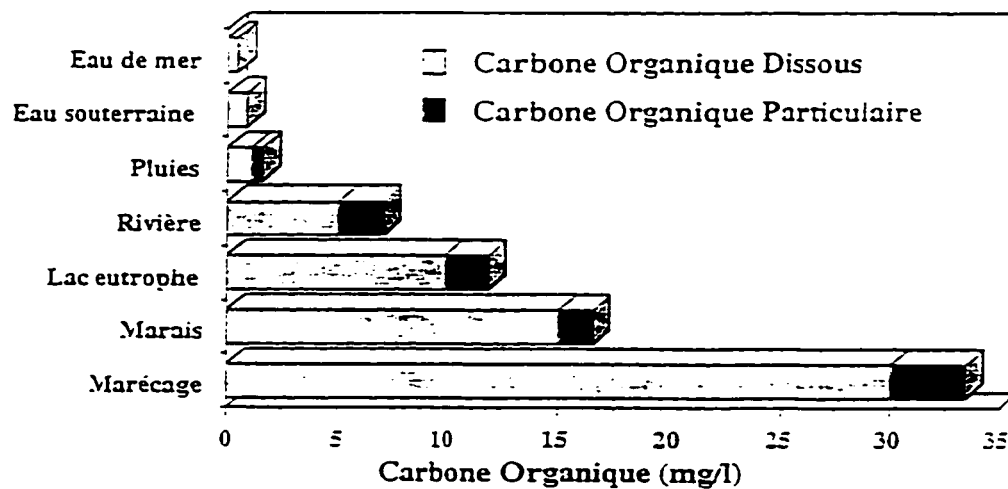


Figure 2.1 : Concentrations approximatives en carbone organique dissous et particulaire des eaux naturelles (Thurman, 1985)

Selon Jadas-Hécart (1989), on peut considérer que la matière organique est constituée par:

- des substances humiques (30 à 50% du COD)
- des acides hydrophiles (environ 30% du COD)
- des acides carboxyliques (5 à 8% du COD)
- des acides aminés libres et combinés (2 à 3% du COD)
- des hydrates de carbone (5 à 10% du COD)
- un ensemble complexe de composés à l'état de traces.

Les substances humiques représentent donc la fraction la plus importante de la MO; elles peuvent constituer jusqu'à 90% du COD dans certaines eaux très colorées (Lefebvre, 1990).

2.2 LES SUBSTANCES HUMIQUES

Les substances humiques jouent un rôle non négligeable dans les filières de production d'eau potable (Lefebvre, 1990) à cause:

- de leur participation à la coloration (jaune-brun) et à l'acidification des eaux faiblement minéralisées;
- de leur propriété d'accumulation et de transport des micropolluants organiques (pesticides, phtalates, hydrocarbures...) et minéraux (métaux lourds);

- de leur consommation en réactifs chimiques au cours des étapes de la potabilisation des eaux (clarification, oxydation, désinfection).

Dans le cas de la désinfection, elles constituent les principaux précurseurs de composés organohalogénés indésirables lors de la chloration des eaux: trihalométhanés, chloropicrine, acides dichloroacétique et trichloroacétique.

2.2.1 ORIGINE

Les substances humiques aquatiques proviennent vraisemblablement de la polymérisation de molécules organiques, issues elles-mêmes de lyses et d'exudats cellulaires, et de composés liés aux processus de dégradation biologique et d'oxydation chimique de déchets végétaux et animaux se déroulant dans les milieux aquatiques et terrestres (Lefebvre, 1990).

2.2.2 CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET STRUCTURES

La composition élémentaire moyenne des substances humiques est dépendante du milieu aquatique mais aussi des saisons et de la méthode d'isolation (Lefebvre, 1990).

Croué (1987) a indiqué la composition élémentaire moyenne suivante:

- carbone: 40 à 60% ;

- hydrogène: 4 à 6% ;
- oxygène: 30 à 50% ;
- azote: 0,5 à 2% ;
- soufre: < 1% ;
- phosphore: < 1%

Suivant leur solubilité, les substances humiques peuvent être divisées en deux parties :

- les acides humiques qui précipitent en milieu acide (pH = 1);
- les acides fulviques qui sont solubles dans les mêmes conditions.

Les masses moléculaires apparentes des acides fulviques aquatiques (500 - 2000 daltons) sont plus faibles que celles des acides humiques (> 2000 daltons) (Thurman et Malcolm, 1983; Malcolm, 1985; Thurman, 1985).

Les substances humiques sont des composés absorbant à la fois dans le visible et l'ultraviolet sans présenter de bande caractéristique d'absorption (Beck et Tolley, 1984; Thurman, 1985). Pour des substances humiques de même origine et à concentrations identiques, les acides humiques présentent une absorbance supérieure à celle des acides fulviques (Schnitzer et Khan, 1972; Thurman, 1985; Malcolm, 1985).

Les analyses spectrales (RMN-C¹³, RMN-H, infrarouge) et titrimétriques ont permis de mettre en évidence la présence de groupements fonctionnels oxygénés (groupements hydroxyles et carboxyles) (Black et Christman, 1963).

Les résultats obtenus par RMN-C¹³ montrent que les substances humiques incluent dans leur structure des parties aliphatiques et aromatiques; les carbones aromatiques représentent en moyenne 20 à 40% du carbone organique des substances humiques aquatiques (Thurman et Malcolm, 1983; Hatcher *et al.*, 1983; Thurman, 1985; Malcolm et Mc Carthy, 1986). Les figures 2.2 et 2.3 rapportent les structures modèles de substances humiques les plus citées dans la littérature.

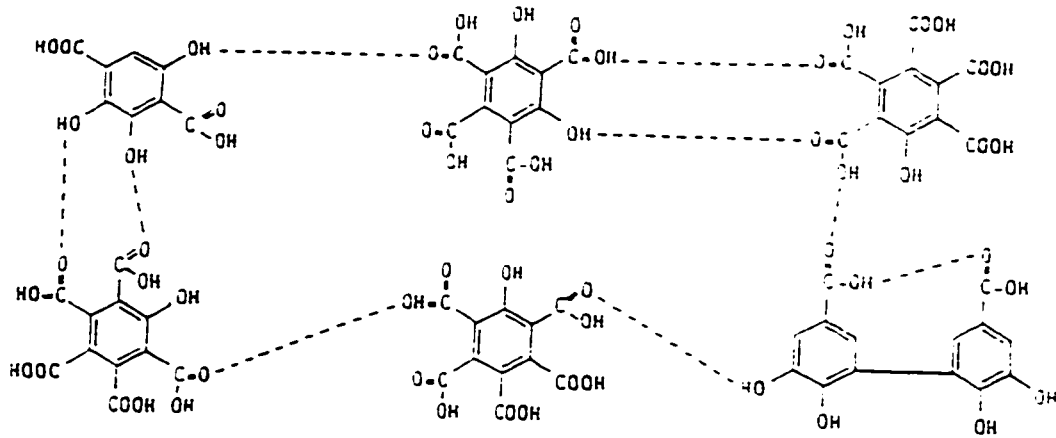


Figure 2.2 : Modèle de structure d'acides fulviques (Schnitzer et Khan, 1972)

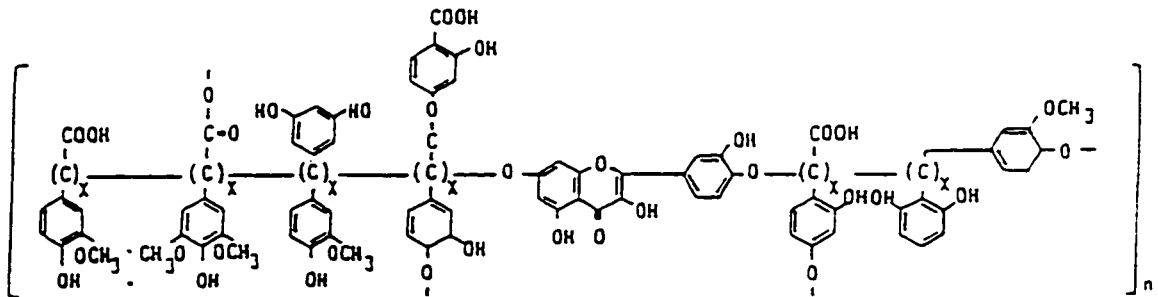


Figure 2.3 : Modèle de structure d'acides humiques (Christman et Ghassemi, 1966)

2.3 LA MATIÈRE ORGANIQUE BIODÉGRADABLE

Une partie de la matière organique présente dans les eaux naturelles est utilisable par les micro-organismes, on parle alors de matière organique bio-assimilable ou bio-éliminable.

2.3.1 MÉTHODES DE MESURE

La matière organique biodégradable (MOB) ne peut être mesurée directement en raison des faibles concentrations des composés biodégradables et de leur diversité. On doit alors recourir à des tests biologiques. Le principe général de ces bioessais consiste à quantifier la matière organique biodégradable en mesurant la croissance ou une conséquence de la croissance des micro-organismes qui utilisent la matière organique dissoute présente dans l'échantillon (production de biomasse, décroissance du carbone organique dissous, etc.).

La première méthode de mesure de la matière organique biodégradable a été proposée par van der Kooij (1982). Depuis lors, plusieurs autres méthodes d'estimation de la MOB, basées sur les concepts de carbone organique assimilable (COA) et de carbone organique dissous biodégradable (CODB), ont été proposées.

a) Méthodes exprimant la matière organique biodégradable sous forme de COA

La définition du COA donnée par Huck (1990) est “la fraction du carbone organique biodégradable qui peut être convertie en masse cellulaire, et exprimée en concentration de carbone grâce à un facteur de conversion ou un étalonnage”. Le tableau 2.1 (Cipparone, 1992) résume les méthodes de mesure du COA.

L'inoculum peut être un mélange de souches bactériennes pures cultivées et préalablement conditionnées au laboratoire (van der Kooij *et al.*, 1982; van der Kooij et Hijnen, 1984; Kemmy *et al.*, 1989; Kaplan et Bott, 1989) ou constitué de bactéries de l'environnement (Servais *et al.*, 1987; Stanfield et Jago, 1989). Le maximum de croissance bactérienne (N_{max}) observé dans l'échantillon après incubation est enregistré (comptage de colonies, mesure de l'ATP, etc.) et converti en COA grâce à des courbes d'étalonnage établies en présence de différentes concentrations d'un composé organique standard (acétate, oxalate, etc.).

b) Méthodes exprimant la matière organique biodégradable sous forme de CODB

Huck (1990) définit le CODB comme “la fraction du carbone organique dans l’eau qui peut être minéralisée par les micro-organismes hétérotrophes”. Un résumé des méthodes de mesure du CODB est présenté au tableau 2.2 (Cipparone, 1992).

L’inoculum est constitué de bactéries de l’environnement, en suspension (Servais *et al.*, 1989) ou fixées sur un support (Joret et Lévi, 1988; Mogren *et al.*, 1990; Frias *et al.*, 1992). Le CODB est estimé par différence entre le COD initial de l’échantillon et le COD minimal observé au cours de l’incubation.

Tableau 2.1 : Résumé des méthodes de mesure du carbone organique assimilable (COA)

Auteur	Méthode
van der Kooij <i>et al.</i> (1982)	<p><i>Pseudomonas fluorescens</i> (P17) est cultivé dans de l'eau de robinet avec 1 mg/L d'acétate C jusqu'à l'obtention de 2 à 5 x 10⁵ colonies après une semaine. Les échantillons d'eau (600 mL) sont chauffés à 60°C dans un bain-marie puis incubés dans un four à 60°C pendant 30 minutes. Les échantillons sont refroidis, inoculés avec le P17 en phase de croissance logarithmique et mis en incubation à 15°C jusqu'à ce qu'un nombre maximal (N_{max}) de colonies soit atteint (3-30 jours). La croissance est déterminée journalièrement par énumération des bactéries sur gélose Lemco, incubée à 25°C pendant 40-48 heures. La constante de production (Y) est déterminée en représentant graphiquement N_{max} en fonction de la concentration d'acétate C. Le COA est calculé comme:</p> $\frac{[N_{\max} \text{ échantillon} - N_{\max} \text{ blanc (UFC/mL)}] \times 1000}{Y \text{ (UFC/mg acétate C)}}$
Van der Kooij et Hijnen (1984)	Addition de la souche Spirillum NOX avant, pendant ou après la croissance du P17
Werner et Hamsch (1986)	Un analyseur automatique de turbidité mesure en continu la croissance bactérienne dans l'échantillon. Le logarithme de la biomasse est représenté en fonction du temps d'incubation et la pente indique le degré de biodégradabilité, tandis que log(Y _{max} /Y ₀) indique la disponibilité du substrat.
Kaplan et Bott (1989)	Modification de la méthode de van der Kooij. Utilisation de P17 en phase stationnaire de croissance ; flacons de 40 mL au lieu de 1 L.
Kemmy <i>et al.</i> (1989)	Similaire à la méthode de van der Kooij. Quatre espèces bactériennes sont utilisées au lieu de deux: <i>P. fluorescens</i> , <i>Curtobacterium sp.</i> , <i>Corynebacterium sp.</i> , germe de type corineforme.
Stanfield et Jago	L'eau de rivière est utilisée comme inoculum (1 mL à 100 mL

Auteur	Méthode
(1989)	d'échantillon). L'échantillon est incubé à 22°C. Des mesures d'ATP sont effectuées journalièrement jusqu'à l'obtention d'un niveau maximal. L'ATP est converti en COA par un facteur de conversion.
Servais et al. (1987)	L'inoculum d'un filtre à sable lent (5 mL) est filtré et ajouté à 500 mL d'échantillon qui est incubé à 20°C pendant 10-30 jours. La croissance bactérienne est déterminée par épifluorescence. La mortalité bactérienne (Fmort) est mesurée. Le COA est la mortalité bactérienne (Fmort) divisée par la constante de production (Y).

Tableau 2.2 : Résumé des méthodes de mesure du carbone organique dissous biodégradable (CODB)

Auteur	Méthode
Servais et al. (1989)	L'échantillon d'eau est inoculé avec une eau de rivière (1 mL/100 mL) et incubé à 20 °C pendant 30 jours. Le COD est mesuré au début et à la fin de la période d'incubation. Le CODB est la différence entre les COD initial et final.
Joret et Lévi (1986)	L'échantillon d'eau (300 mL) estensemencé avec 100 g de sable bioactif provenant d'une usine de filtration. L'échantillon est aéré à 4 L/heure d'air pendant 5 jours. Le COD est mesuré journalièrement jusqu'à l'obtention d'un COD minimal. Le CODB est la différence entre les COD initial et minimal.
Mogren et al. (1990)	Du sable (100 g) est placé dans un contenant. Une eau de rivière est recirculée à travers le sable pendant plusieurs semaines afin d'y développer un biofilm. Après rinçage du sable, l'échantillon d'eau à analyser (300 mL) est introduit dans le récipient et recirculé à 25-30 mL/min. Le COD est mesuré jusqu'à l'obtention d'un COD minimal. Le CODB est la différence entre les COD initial et minimal.
Frias et al. (1992)	Une colonne en verre est remplie de SIRAN etensemencée avec un mélange comportant 1/3 d'eau de rivière filtrée et 2/3 d'eau filtrée sur CAG. Après l'acclimatation du biofilm (au bout de 5-8 jours), la colonne est rincée avec 1 L d'échantillon. Le reste de l'échantillon (2 L) est recirculé pendant 5 jours. Le COD est mesuré jusqu'à l'obtention d'un COD minimal. Le CODB est la différence entre les COD initial et minimal..

2.3.2 CARACTÉRISATION

Actuellement, la nature de la fraction biodégradable de la matière organique des eaux est encore assez mal connue. Toutefois, il a déjà été montré que dans la plupart des eaux naturelles, seule une petite fraction du COD est directement assimilable par les bactéries hétérotrophes (Servais *et al.*, 1987); le reste du COD est constitué de composés organiques réfractaires dont la majorité est probablement représentée par les substances humiques.

Servais *et al.* (1989) ont défini 3 classes de composés organiques assimilables selon qu'ils sont:

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

Selon ces auteurs, seules quelques petites molécules sont directement utilisables; quant aux composés organiques de haut poids moléculaire, leur assimilation dépend de leur aptitude à subir une hydrolyse exoenzymatique conduisant à des molécules utilisables par les bactéries.

Merlet *et al.* (1992a) ont pu montrer, sur des molécules modèles, que des composés tels que les acides maléique, oxalique et acétique qui sont des molécules souvent identifiées lors de l'ozonation de molécules aromatiques, présentent une biodégradation généralement plus rapide que les structures aromatiques.

A partir d'une étude qui s'appuie sur le fractionnement de la matière organique par ultrafiltration, Merlet *et al.* (1992b) ont pu obtenir quelques précisions sur la nature de la matière organique bioéliminée. Des échantillons prélevés en cours de filtration biologique ont permis de montrer que la nature de la matière organique existant dans l'eau à traiter présente des différences saisonnières importantes caractérisées par une augmentation des fractions de hautes masses molaires en période estivale. De plus, la filtration biologique n'affecte pas significativement la répartition des différentes tailles de molécules. L'ultrafiltration d'une eau ozonée en cours d'incubation montre que la fraction de masses molaires apparentes inférieures à 1000 daltons représente plus de 50% du CODB et la demande en chlore à court terme (4 heures), mais seules les molécules de tailles comprises entre 500 et 1 000 daltons se biodégradent significativement. Les molécules supérieures à 10 000 daltons ne semblent pas être bioéliminées, mais elles subissent vraisemblablement des modifications de structure car leur réactivité au chlore se trouve diminuée après incubation. La matière organique de taille intermédiaire (masses molaires apparentes comprises entre 1 000 et 10 000 daltons) présente une bonne aptitude à la biodégradation,

mais cette bioélimination ne s'accompagne pas d'un abattement sensible de la demande en chlore.

2.4 LA DEMANDE EN CHLORE DES EAUX NATURELLES

La demande en chlore est définie comme étant la différence entre la quantité de chlore ajoutée à l'eau et la quantité de chlore mesurée après une certaine période de contact (White, 1986). C'est la quantité de chlore qui a réagi avec les différentes substances présentes dans l'eau.

La demande en chlore d'une eau est exercée par des réducteurs inorganiques et des substances organiques. De Laat *et al.* (1982) ont mis en évidence la variabilité des réactions entre le chlore et plusieurs substances pures. Certains composés présentent de fortes demandes en chlore comme les composés aromatiques possédant des groupements activants tels -OH et -NR₂ (dérivés du phénol et de l'aniline). Par contre, un certain nombre de composés, aliphatiques en général (acides, aldéhydes, alcools, etc.) réagissent très peu avec le chlore. La demande en chlore des eaux naturelles est surtout causée par les cycles aromatiques substitués et par quelques composés oxygénés ou azotés (Jadas-Hécart, 1989).

Dotson et Helz (1986) ont tenté de caractériser la consommation de chlore des eaux naturelles. Ils ont tracé des courbes de consommation de chlore (et aussi des courbes de

production de CO₂) pour plusieurs eaux de rivière, pour une dose de chlore de 140 µmol (10 mg/L). Ils conclurent que le carbone organique est le seul composé suffisamment abondant dans les échantillons d'eaux pour justifier la majeure partie de la consommation, et que les courbes de consommation des divers échantillons d'eaux étaient similaires. Par ailleurs, un acide humique en solution dans l'eau distillée a donné des courbes très semblables à celles de l'eau naturelle.

D'autres auteurs (Ventresque *et al.*, 1989) ont relié la demande en chlore à la distribution granulométrique des molécules. Ainsi, la demande en chlore à court terme serait surtout causée par les petites molécules ayant une masse moléculaire inférieure à 1000 daltons, tandis que les molécules ayant une masse moléculaire supérieure seraient plutôt responsables de la demande en chlore à long terme. Rappelons que les substances humiques (acides humiques et fulviques) sont constituées de molécules de masse moléculaire élevée.

Selon Jadas-Hécart (1989), la demande en chlore d'une eau naturelle peut être modélisée par l'équation suivante:

$$\text{Vitesse de consommation} = dx/dt = k(a-x)(b-x/n)$$

où:

k = constante cinétique apparente de la réaction (M⁻¹s⁻¹)

a = quantité de chlore résiduel après 4 heures de contact (mol/L)

x = demande en chlore observée après 4 heures de contact (mol/L)

b = concentration en sites réactifs à partir de 4 heures (mol/L)

n = stoechiométrie de la réaction à partir de 4 heures (considéré égal à 1)

Dans ce modèle, la demande en chlore initiale est considérée comme la consommation observée durant les quatre premières heures de la réaction, tandis que la demande à long terme est la demande qui s'exerce entre 4 et 200 heures. La demande en chlore à long terme est une réaction d'ordre 2, ordre 1 par rapport à chacun des réactifs (la quantité totale de chlore résiduel et la concentration en sites réactifs). Afin de trouver la loi cinétique qui décrit le mieux les données expérimentales, la valeur de b doit être estimée par essais successifs en faisant varier la constante cinétique apparente k . Les paramètres du modèle sont affectés par le taux de chloration et le traitement de l'eau. Jadas-Hécart (1989) a montré, à partir d'eaux reconstituées, que la valeur de b diminue légèrement avec une augmentation de la dose de chlore appliquée. Par contre, aucune variation de la valeur de k n'a été observée avec l'accroissement du taux de chloration; toutefois, l'auteur mentionne que ces résultats ne démontrent pas une indépendance totale par rapport au taux de chloration. Prévost *et al.* (1991) et Baribeau (1992) ont trouvé, sur des eaux naturelles, que la valeur de b augmente alors que celle de k diminue avec l'accroissement du taux de chloration. Les différences de résultats observées par ces auteurs peuvent s'expliquer en partie par le type d'eau utilisé pour les analyses. Cependant, les résultats obtenus par les mêmes auteurs convergent sur le fait que l'ozonation suivie d'une filtration biologique

conduit à un abaissement des valeurs de b et k. Toutefois, l'importance de cet abaissement peut dépendre des saisons.

2.5 LA FORMATION DES SOUS-PRODUITS DE DÉSINFECTION AU CHLORE

La réactivité du chlore avec la matière organique présente dans les eaux à traiter se traduit, entre autres, par la formation de nombreux produits chlorés, exprimés globalement sous le terme de composés organohalogénés totaux (TOX), et des produits non chlorés. De nombreuses études ont été réalisées dans le domaine de l'identification de ces sous-produits et de leurs précurseurs.

2.5.1 LES TRIHALOMÉTHANES

Les trihalométhanes (THM) ou haloformes sont des composés volatils et représentent le groupe le plus couramment mesuré de sous-produits de désinfection au chlore. Les THM identifiés au cours de la chloration des eaux de surface sont:

- le chloroforme (CHCl_3)
- le dichlorobromométhane (CHBrCl_2)
- le chlorodibromométhane (CHBr_2Cl)
- le bromoforme (CHBr_3)

Il est admis que les substances humiques (acides humiques et fulviques) constituent, par l'intermédiaire de leurs structures polyaromatiques, les principaux précurseurs de la réaction haloforme lors de la chloration des eaux de surface. Cependant, c'est la fraction humique (acides humiques) qui entraîne le plus de composés organochlorés (Rook, 1974 et 1977; Babcock et Singer, 1979; Merlet, 1986).

Le chloroforme est le trihalométhane majoritairement formé lors de la chloration de matières humiques (Croué, 1987). Les trihalométhanes (THM) représentent en général que 20 à 30% de l'ensemble des produits halogénés formés en cours de chloration (Sender *et al.*, 1977; Reckhow et Singer, 1984; Croué, 1987; Krasner *et al.*, 1989). Une relation existe souvent entre la consommation en chlore et la formation de THM ou de TOX, qu'il s'agisse de chloration de solutions de composés organiques consommateurs de chlore et précurseurs de TOX, ou de la chloration d'eaux naturelles. Dans des conditions expérimentales similaires, Reckhow (1984) puis Legube *et al.* (1990) ont montré, à partir d'acides fulviques, qu'il existe une relation entre la demande en chlore et les potentiels de formation de THM et de TOX.

Bien que les THM ne représentent qu'une faible portion des composés organochlorés formés, ils constituent un bon indicateur du niveau de concentration des composés organohalogénés totaux présents dans une eau chlorée (Doré, 1989). Les concentrations et les proportions de chacun des THM sont très variables et sont

essentiellement fonction de la nature des eaux (caractéristiques et concentrations des précurseurs, concentration en bromures) et des conditions de chloration (temps de contact, température, pH, concentration de chlore). La concentration maximale acceptable (CMA) de THM totaux est, selon les recommandations canadiennes, de 100 µg/L ; aux États-Unis, elle est également de 100 µg/L, mais sera sous peu abaissée à 60 µg/L. La valeur guide proposée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) est de 460 µg/L pour les THM totaux. En ce qui concerne les pays européens, l'Allemagne recommande une valeur limite de 25 µg/L pour les THM totaux, tandis qu'en France on recommande une CMA de 30 µg/L pour le chloroforme.

2.5.2 AUTRES COMPOSÉS ORGANOHALOGÉNÉS

Parmi les nombreux composés organohalogénés identifiés, autres que les THM, on distingue quelques produits volatils et surtout des produits non volatils (Croué, 1987).

Les acides haloacétiques (AHA) sont des composés non volatils et représentent le deuxième groupe le plus courant de sous-produits de désinfection au chlore. Les acides trichloroacétique (CCl_3COOH) et dichloroacétique (CHCl_2COOH) sont considérés (avec le chloroforme) comme les principaux composés organohalogénés formés par chloration des substances humiques et des eaux de surface riches en matière organique (Croué, 1987; Johnson *et al.*, 1982; Miller et Uden, 1983; Norwood *et al.*, 1983; Coleman *et al.*,

1984; Reckhow, 1984; Seeger *et al.*, 1984). Les AHA comptent pour 5 à 20% des TOX formés par chloration (Reckhow et Singer, 1984; Croué, 1987; Ben Amor *et al.*, 1988; Krasner *et al.*, 1989; Singer et Chang, 1989; Legube, 1992). Comme pour les THM, la formation des AHA dépend de la nature des eaux et des conditions de chloration.

Parmi les autres composés qui contribuent aux TOX, mais qui sont présents en concentrations moins élevées, on retrouve les halocétones (HC), les haloacétonitriles (HAN), les chloroaldéhydes, les chlorophénols, les halopicrines, les solvants organiques (trichloroéthane et tétrachloroéthane), les pesticides et herbicides chlorés, etc. (Merlet, 1986; Doré, 1989; Legube, 1992).

CHAPITRE III

ÉLIMINATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PAR

COAGULATION-FLOCCULATION

3.1 REVUE DE LITTÉRATURE

3.1.1 ASPECTS THÉORIQUES DE LA COAGULATION

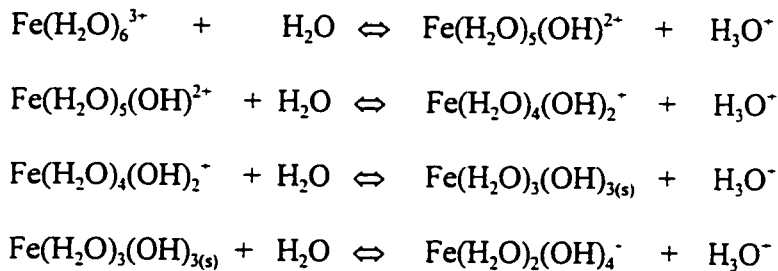
La coagulation et la floculation sont des opérations fondamentales du traitement des eaux dont le principal objectif est de déstabiliser les particules colloïdales pour les agglomérer; cette agrégation de particules permet ensuite une clarification efficace de l'eau traitée.

Les produits les plus utilisés pour assurer ces opérations sont les sels d'aluminium et de fer. On a longtemps pensé que ces sels libéraient des ions Al^{3+} et Fe^{3+} qui neutralisaient la force de répulsion entre les particules colloïdales et favorisaient ainsi la coagulation. On sait maintenant que les mécanismes qui entrent en jeu sont plus complexes et que les produits d'hydrolyse des sels d'aluminium et de fer sont des coagulants plus efficaces que les ions eux-mêmes.

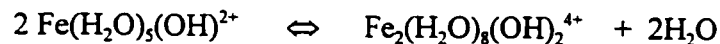
3.1.1.1 RÉACTIONS D'HYDROLYSE DE FE(III)

L'ion ferrique hydraté peut former des complexes oxo-hydroxo-ferriques polymérisés cationiques, non ioniques et anioniques par un ou plusieurs remplacements des molécules d'eau d'hydratation par des ions hydroxydes (Lefebvre, 1990).

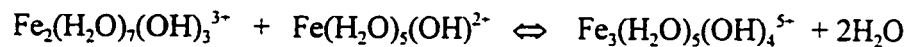
La première étape (réactions d'hydrolyse) conduit à la formation de monomères selon les réactions suivantes:



Cette étape très rapide conduit en seconde étape à des réactions de polymérisation sous l'influence de réactions d'olation (déshydratation) et d'oxolation (perte de protons). Il s'ensuit une formation d'espèces polymérisées multinucléaires. La plus simple réaction de polymérisation connue conduit à une espèce dimérisée par la réaction suivante:



La troisième étape est le "vieillissement" des polymères par modification chimique, augmentation de l'hydratation, etc. Ainsi, le dimère cité précédemment peut s'hydrolyser lentement puis réagir avec le monomère par les réactions suivantes:



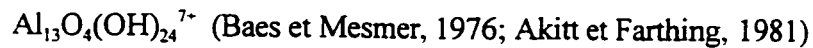
Les temps de réaction de ces trois étapes sont de l'ordre de 10^{-10} s, 10^{-2} s à 1 s et quelques secondes, respectivement (Lefebvre, 1990).

3.1.1.2 RÉACTIONS D'HYDROLYSE DE AL (III)

Avec l'aluminium, une situation analogue à celle du fer(III) peut être décrite, bien que l'hydrolyse de Al(III) soit apparemment plus compliquée que celle de l'ion ferrique (Stumm et Morgan, 1962). Les sels d'aluminium sont très facilement hydrolysés, mais l'acidité de l'ion aluminium hydraté est moindre que celle de l'ion ferrique.

Conformément aux concepts décrits pour le fer(III), on admet que les réactions d'hydrolyse de Al(III) conduisent à la formation du monomère de charge négative $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Stumm et Morgan, 1962).

Quant aux réactions de polymérisation, outre l'espèce dimérisée $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ qui a souvent été citée, plusieurs autres formules ont été proposées pour décrire les complexes oxo-hydroxo polymérisés ioniques formés par l'aluminium. Nous citerons à titre d'exemples:



Signalons enfin que l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ (insoluble) est beaucoup plus amphotère que l'hydroxyde ferrique $\text{Fe}(\text{OH})_3$. L'hydroxyde d'aluminium peut donc être facilement solubilisé aussi bien par une hausse que par une baisse de pH.

3.1.1.3 INTERACTION ENTRE LES COAGULANTS ET LES COLLOÏDES

Plusieurs auteurs ont contribué à une meilleure connaissance des mécanismes mis en jeu lors de la coagulation-floculation entre les espèces métalliques hydrolysées et les particules colloïdales. Stumm et O'Melia (1968) ont résumé les différentes étapes (pas nécessairement simultanées) qui peuvent intervenir pendant l'opération de coagulation-floculation des colloïdes:

- hydrolyse des ions métalliques et polymérisation en espèces multinucléaires
- "adsorption" des espèces hydrolysées à l'interface solide-solution pour accomplir la déstabilisation des colloïdes
- agrégation des particules déstabilisées par contact et pontage interparticulaire incluant le transport des particules (floculation), les réactions chimiques et les forces de Van der Waals
- "vieillissement" des floes, accompagné de modifications chimiques dans la structure des fonctions hydroxylées de surface (réactions avec les matières minérales et organiques)
- précipitation.

De nombreuses études ont montré que la meilleure efficacité de l'étape de coagulation-floculation des particules colloïdales était obtenue dans des conditions (pH, salinité, dose de coagulant) telles que la mobilité électrophorétique de la suspension soit nulle, c'est-à-dire que le point isoélectrique soit atteint (Black et Walters, 1964; Bernhardt *et al.* 1986; Black et Hannah, 1961).

3.1.2 DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA COAGULATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

Les études sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation ont été réalisées soit à partir d'eaux brutes, soit à partir d'eaux reconstituées principalement avec des substances humiques et des colloïdes minéraux (argiles, silice, alumine...).

3.1.2.1 EAUX BRUTES

Dans la bibliographie, lorsque l'efficacité de la coagulation par l'aluminium ou le fer ferrique est mesurée par l'analyse de la matière organique ou de la couleur, nous pouvons noter que le pH optimal est acide, plus acide pour le fer que pour l'aluminium. Le tableau 3.1 (adapté de Lefebvre, 1990) présente une synthèse de quelques travaux concernant la valeur optimale du pH.

Le pH d'élimination de la matière organique ou de la couleur n'est pas toujours celui correspondant au meilleur abattement de la turbidité (Hall et Packham, 1965); Semmens et Field, 1980).

Les rendements d'élimination de la matière organique (analysée par COT-métrie) au pH optimal, varient entre 50% (Semmens et Field, 1980) et au maximum 75% (Vik *et al.*,

1985). Le rendement obtenu avec le fer ferrique est parfois meilleur qu'avec l'aluminium, à des doses molaires équivalentes (Kavanaugh, 1978), parfois similaire (Semmens et Ayers, 1985). Les fractions de hautes masses moléculaires sont les mieux éliminées (Vik *et al.*, 1985; Semmens et Staples, 1986).

Tableau 3.1: Données bibliographiques sur la valeur du pH optimal dans le cas de la coagulation-floculation d'eaux brutes

EAUX ÉTUDIÉES	COAGULANT	pH OPTIMAL	PARAMÈTRE	RÉFÉRENCE
6 eaux (USA)	$Fe_2(SO_4)_3$	fonction de la couleur de l'eau brute 3,45 - 3,8	couleur	Black <i>et al.</i> , 1963
Rivière Columbus (USA)	aluminium	6 - 7	turbidité	Kawamura, 1976
Rivière Olentangy (USA)	aluminium	5 - 6	couleur	Kawamura, 1976
Eau souterraine (USA)	$Al_2(SO_4)_3$	6,5	couleur	Bowie et Bond, 1977
Canal Contra Costa (USA)	aluminium	5 - 6	COT	Kavanaugh, 1978
Rivière Mississippi (USA)	fer	4 - 5	COT	Kavanaugh, 1978
Rivière Mississippi (USA)	aluminium	5,0	COT	Semmens et Field, 1980
Rivière Scheldt (Belgique)	$FeCl_3$	6,0	turbidité	Alaerts et Van Haute, 1981
Rivière (France)	$Al_2(SO_4)_3$	6,4	oxyd. $KMnO_4$	Clement <i>et al.</i> , 1983
Rivière Mississippi (USA)	aluminium	5,0	turbidité	Semmens et Ayers, 1985
Eaux de lacs (Norvège)	fer	4 - 5	turbidité	
Eaux de lacs (Norvège)	$Al_2(SO_4)_3$	5,5	COT	Vik <i>et al.</i> , 1985
Rivière Vienne (France)	$FeCl_3$	4 - 5	COT	Lefebvre, 1990
Barrage M. Papon (France)	$FeCl_3$	4 - 5	COT	Lefebvre, 1990
Barrage Cebron (France)	$FeCl_3$	4 - 5	COT	Lefebvre, 1990

Certains auteurs ont réussi à établir des corrélations entre la teneur initiale en matière organique (ou le pourcentage éliminé) et la dose de coagulant à appliquer au meilleur pH de coagulation. C'est le cas de Black *et al.* (1963) qui ont obtenu une relation entre la couleur des eaux étudiées et la dose de sulfate ferrique à appliquer au pH optimal (couleur = 240, dose optimale de sulfate ferrique = 0,423 g/L). C'est aussi le cas des travaux de Chadik *et al.* (1983, 1987) qui mentionnent la possibilité d'une relation stoechiométrique (propre à chaque eau étudiée) entre le COT initial et la dose de coagulant nécessaire à l'élimination de 50% du COT notée Me_{50} . Ainsi, pour la rivière Edisto, ayant un COT de 8,6 mg/L, les doses de Al_{50} et de Fe_{50} sont respectivement de 2,2 et 6,2 mg/L. Vik *et al.* (1985) pour leur part, ont mis en évidence une dose optimale de 0,664 mg d'aluminium par mg de carbone éliminé pour trois eaux de lacs ayant des teneurs élevées en matière organique. Citons enfin les travaux de Lefebvre (1990) où une dose optimale proche de 2 mg Fe/mg COT initial a été mise en évidence pour trois eaux brutes (une eau de rivière et deux eaux de barrages).

Clément *et al.* (1983) ont étudié l'influence du pH (5 à 9) sur l'élimination de la couleur, de la turbidité et de l'oxydabilité au $KMnO_4$ par le sulfate d'aluminium. La turbidité est peu affectée par les variations de pH tandis que la couleur résiduelle de l'eau décantée croît régulièrement avec le pH. L'oxydabilité au $KMnO_4$ passe par un minimum pour un pH de 6,4 retenu comme optimum du traitement de clarification. Selon les auteurs, à ce pH, les formes cationiques de l'aluminium sont susceptibles de former des complexes avec les matières organiques ionisées. Ils notent également qu'en sous-dosage de réactif, la fuite en aluminium soluble est augmentée, car la partie complexée échappe à la précipitation.

La coagulation de l'eau de la rivière Scheldt par le chlorure ferrique a mis en évidence un pH optimal de 6,0 quant à l'élimination de la turbidité (Alaerts et Van Haute, 1981). Une étude réalisée avec le sulfate d'aluminium n'a pas permis de déterminer une valeur optimale de pH. Les doses des deux coagulants à mettre en oeuvre, en mg/L de FeCl_3 ou mg/L de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sont semblables. Aucune relation simple entre la dose optimale de coagulant et la turbidité de l'eau brute n'a été mise en évidence.

La plupart des auteurs signalent une augmentation de l'élimination de la matière organique avec un accroissement du taux de coagulant appliqué (Kavanaugh, 1978; Vik *et al.*, 1985; Semmens et Staples, 1986).

3.1.2.2 EAUX RECONSTITUÉES

En ce qui concerne les études effectuées sur les eaux reconstituées (solutions de substances humiques), Lefebvre (1990) mentionne qu'il est toujours difficile de faire des comparaisons dans une synthèse bibliographique, compte tenu des différentes techniques de coagulation-floculation mises en oeuvre (vitesses d'agitation, pH), de la salinité des solutions, de la technique de clarification (temps de décantation, méthode de filtration) et surtout de la nature des substances humiques (commerciales, extraites d'eaux ou de sols, méthodes d'extraction). Toutefois, les résultats des diverses études peuvent se résumer à ce qui suit :

1) La meilleure élimination des substances humiques est obtenue à pH 4-5 avec le fer et à pH 5-6 avec l'aluminium (Hall et Packham, 1965; Van Breemen *et al.*, 1979; Jekel, 1985).

2) Les acides fulviques aquatiques sont plus difficiles à éliminer que les acides humiques aquatiques (Babcock et Singer, 1979; Jekel, 1985).

3) Il y a souvent une relation entre la concentration initiale en substance humique et la dose optimale de coagulant. La valeur de cette "stoechiométrie" dépend du pH, du type de coagulant, de l'origine des substances humiques et de la définition de la dose optimale de coagulant.

4) Outre la déstabilisation et l'agglomération des colloïdes organiques constitués de substances humiques, les deux mécanismes qui sont cités le plus souvent sont:

- formation de complexes insolubles entre les monomères ou les polymères métalliques cationiques et les polymères anioniques humates ou fulvates (Hall et Packham, 1965; Edzwald *et al.*, 1977 et 1979; Randtke et Jepsen, 1981; Dempsey *et al.*, 1984; Edwards et Amirtharajah, 1985; Jekel, 1986);
- "adsorption" ou attachement des substances humiques à la surface des précipités amorphes d'hydroxydes métalliques (Randtke et Jepsen, 1981; Dempsey *et al.*, 1984; Jekel, 1985; Edwards et Amirtharajah, 1985; Angbo, 1989).

Le premier mécanisme serait prépondérant aux pH acides alors que le second serait majoritaire aux pH neutres.

5) Les fonctions acides (carboxyles et OH-phénoliques) des substances humiques semblent jouer un rôle important dans le processus de coagulation des substances humiques (Hall et Packham, 1965; Narkis et Rebhun, 1975; Parfitt *et al.*, 1977).

3.1.3 INFLUENCE DE LA MINÉRALISATION DE L'EAU

Les sels minéraux dissous contenus dans une eau peuvent exercer des influences diverses sur la coagulation-floculation. Les principaux effets que peuvent avoir ces sels sont (AWWA, 1971; Desjardins, 1990):

- modification de la plage optimale de pH;
- modification du temps requis pour la floculation;
- modification de la dose optimale de coagulant;
- modification de la quantité résiduelle de coagulant dans l'effluent.

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à l'étude bibliographique de l'influence des ions bicarbonates et des ions calcium sur la coagulation-floculation.

a) Effet des ions bicarbonates

Par le passé, la principale importance de l'ion bicarbonate dans la coagulation-floculation des suspensions par les sels métalliques a été associée à sa contribution à l'alcalinité de l'eau (Letterman *et al.*, 1979).

En effet, les coagulants tels que les sels d'aluminium et les sels ferriques sont acides et consomment l'alcalinité lorsqu'ils sont ajoutés à l'eau. Les réactions entre les ions Al^{3+} , Fe^{3+} et l'ion bicarbonate sont données sous formes simplifiées par:



A partir de ces réactions, on peut montrer que 1 mg/L d'alun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) ou de chlorure ferrique (FeCl_3) consomme respectivement 0,50 mg/L et 0,92 mg/L d'alcalinité exprimée en CaCO_3 . Cette consommation d'alcalinité s'accompagne d'une baisse du pH de l'eau qui sera plus ou moins importante selon la valeur de l'alcalinité initiale.

Il existe très peu de données concernant l'influence des ions bicarbonates sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation. La plupart des travaux ont été réalisés par rapport à l'élimination de la turbidité, à partir de suspensions de charbon

activé (Letterman *et al.*, 1970), de bactéries (Rubin et Hanna, 1968), d'argile ou de quartz (Ames, 1976; Kawamura, 1976; Letterman *et al.*, 1979; Bernhardt *et al.*, 1986). Les résultats obtenus par ces divers auteurs suggèrent que l'importance de l'ion bicarbonate est aussi reliée à sa capacité de modifier les caractéristiques physico-chimiques du précipité d'hydroxyde de métal.

Ames (1976) a pu montrer, en réalisant la coagulation d'une suspension de kaolin à l'aide de l'alun (dose = 10 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) à pH contrôlé, que la concentration en ions bicarbonates modifie les caractéristiques de la floculation. L'augmentation de la concentration initiale de bicarbonates (0 mg/L, 20 mg/L et 100 mg/L) entraîne à la fois un élargissement de la plage optimale de pH d'élimination de la turbidité et une augmentation de l'efficacité d'élimination dans cette même plage. Le pH correspondant au milieu de la plage optimale décroît également de 8,3 approximativement à 7,2 avec l'augmentation des ions bicarbonates. Ames constata aussi que l'augmentation des ions bicarbonates n'étend pas la plage optimale de pH de floculation sur toute la plage de précipitation de l'aluminium. La limite inférieure de la plage optimale de pH ne peut être abaissée en dessous de 6,3, pH auquel la majorité des bicarbonates est transformée en CO_2 et H_2CO_3 .

Letterman *et al.* (1970) avaient observé des résultats semblables à ceux de Ames à partir de l'étude de la floculation par l'alun, de suspensions de charbon actif en poudre. L'augmentation de la concentration de bicarbonates de 37 mg/L à 244 mg/L diminue d'un

facteur de 2,5 la dose minimale d'alun requise pour réduire la turbidité initiale de moitié, tandis que le pH correspondant à l'élimination maximale de la turbidité passe de 7,5 à 6,8.

Rubin et Hanna (1968) ont étudié la floculation d'une suspension de bactéries *E. coli* en utilisant du nitrate d'aluminium. Ils mentionnent que l'augmentation de la concentration initiale de bicarbonates réduit les doses de coagulant correspondant à une coagulation rapide des bactéries. La plage optimale de pH change très peu avec la concentration des bicarbonates.

A partir d'équations qui ont été développées dans le but de contrôler l'addition des coagulants dans les usines de traitement, certains auteurs (Lewis, 1968; Manning, 1979; Cairo et Coyle, 1976) ont pu montrer que la dose de sel métallique requise pour une bonne élimination de la turbidité est reliée à la fois au pH et à l'alcalinité totale de l'eau. Tous ces auteurs signalent que la dose est directement proportionnelle au pH de l'eau brute et inversement proportionnelle à son alcalinité totale (qui, si on se réfère aux plages de pH utilisées lors des analyses, est constituée en majorité de bicarbonates).

Pour Kawamura (1976), le pH et l'alcalinité sont tous les deux des variables importantes à prendre en compte pour obtenir une coagulation optimale. Il a, par ailleurs, comparé l'effet de diverses formes d'alcalinité sur la coagulation (par l'alun) de suspensions de sols en utilisant du bicarbonate de sodium (NaHCO_3), de la soude (NaOH) et de la chaux

($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Les résultats indiquent que le pH et l'alcalinité optimaux diffèrent non seulement pour les diverses suspensions de sol, mais aussi pour les différents agents alcalins. Par exemple, alors que l'alcalinité optimale était approximativement la même (20 mg/L CaCO_3) pour deux suspensions de sol en utilisant NaHCO_3 , l'emploi de NaOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à la même concentration (20 mg/L CaCO_3) conduit à une faible réduction de la turbidité, le pH de l'eau étant trop élevé pour favoriser la formation du floc. L'auteur conclut que, pour chaque eau, la meilleure élimination de la turbidité par une coagulation à l'alun est reliée aux valeurs optimales du pH et de l'alcalinité.

Letterman *et al.* (1979) ont étudié l'influence de la concentration de l'ion bicarbonate sur la floculation d'une suspension de kaolin par l'alun, dans diverses conditions, en réalisant des séries de jar-tests et en utilisant une méthode d'analyse basée sur un modèle cinétique (Parker *et al.*, 1970). A pH contrôlé et avec une dose de 10 mg/L d'alun, l'augmentation de la concentration initiale de l'ion bicarbonate de 20 à 90 mg/L entraîne une diminution de la turbidité résiduelle de l'effluent de 25 à 2 UTF approximativement pour un pH réglé à 7, tandis qu'à pH = 8 la turbidité résiduelle décroît de 25 approximativement à 7 UTF pour des concentrations initiales en bicarbonates de 40 à 150 mg/L. Il apparaît, pour les deux valeurs de pH, qu'il existe une concentration initiale en ions bicarbonates qui minimise la turbidité résiduelle. Cette concentration est approximativement de 90 mg/L à pH = 7 et de 150 mg/L à pH = 8. A pH non contrôlé et avec une dose de 10 mg/L d'alun, on observe les mêmes tendances qu'à pH contrôlé. Cependant, dans ce cas, l'augmentation de la

dose de coagulant de 10 à 40 mg/L révèle que la concentration initiale en bicarbonates requise pour minimiser la turbidité résiduelle de l'effluent (2 UTF approximativement) décroît de 90 mg/L à 70 mg/L. Les auteurs concluent qu'on peut maintenir une turbidité résiduelle fixée au préalable, en augmentant la concentration initiale en bicarbonates de l'eau brute et en diminuant la dose d'alun.

Maulding et Harris (1968) ont étudié l'impact de l'environnement ionique et de la température sur la coagulation de la couleur due aux composés organiques. Le coagulant utilisé est le sulfate ferrique. L'effet de l'alcalinité a été étudié en ajoutant à l'eau brute (rivière Fargo) une solution de carbonate de sodium de façon à obtenir des concentrations initiales en Na_2CO_3 de 1,0 et 2,0 méq/L (soit 50 et 100 mg/L CaCO_3). La plage de pH étudiée se situe entre 3,0 et 3,9. L'ajustement du pH est réalisé avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Il en résulte donc une transformation du Na_2CO_3 en Na_2SO_4 et CO_2 . Les résultats obtenus avec ou sans une augmentation de l'alcalinité initiale (0 méq/L) montrent que la mobilité électrophorétique décroît significativement avec l'accroissement de l'alcalinité initiale, alors que la couleur et le fer résiduel dans l'eau traitée sont les mêmes pour 0 et 1 méq/L CO_3^{2-} . Cependant, à 2 méq/L CO_3^{2-} , la couleur et le fer résiduel sont augmentés, ce qui met en évidence l'effet néfaste causé par les ions SO_4^{2-} utilisés pour ajuster le pH. Les auteurs concluent que l'acide chlorhydrique (HCl) est mieux indiqué pour l'ajustement du pH dans les usines qui réalisent un traitement d'élimination de la couleur.

Bernhardt *et al.* (1986) signalent une diminution du pH au point isoélectrique, de particules de quartz coagulées avec un sel ferrique, de 8 à 6,2 par l'introduction préalable de 2,7 millimoles d'ions bicarbonates par litre d'eau (135 mg/L CaCO₃) servant à préparer la suspension. Ce phénomène serait dû à l'«adsorption» des ions bicarbonates à la surface des oxo-hydroxydes de fer amorphes; ce qui signifie qu'il y a une augmentation simultanée des complexes hydroxo-carbonates de fer lors de la formation des complexes hydroxo-ferriques. Dans ce cas, la densité de charges négatives de la molécule FeOOH est accrue, et le point isoélectrique est déplacé dans la zone acide.

Lefebvre (1990) a étudié l'influence des ions bicarbonates sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation. La coagulation réalisée sur des solutions d'acides fulviques à pH = 5,5 et 7,5 révèle que les ions bicarbonates dès 1,6 méq/L (80 mg/L CaCO₃), inhibent significativement l'efficacité de la coagulation vis-à-vis de l'élimination de la matière organique (surtout à pH = 7,5).

b) Effet des ions calcium

Quelques auteurs ont souligné l'influence des ions calcium sur la coagulation de la turbidité ou de la couleur, mais également de la matière organique (Maulding et Harris, 1968; Parfitt *et al.*, 1977; Jekel, 1986; Bernhardt *et al.*, 1986; Angbo, 1989; Lefebvre, 1990).

Bernhardt et al. (1986) ont indiqué que la concentration en ions calcium a une influence significative sur la mobilité électrophorétique. Par ajout préalable d'ions calcium, ils ont observé une augmentation des charges positives sur une suspension de quartz coagulée au fer(III). Cette augmentation de charge se traduit par un déplacement du pH au point isoélectrique vers les zones de pH alcalin, surtout en absence d'ions bicarbonates.

En étudiant l'effet de l'ion calcium sur la coagulation de la couleur par le sulfate ferrique, Maulding et Harris (1968) ont observé qu'une concentration en ions calcium de 0,2 méq/L (soit 10 mg/L CaCO_3) n'entraîne qu'une légère amélioration de l'eau traitée, comparativement à un échantillon qui ne contient pas de calcium. Cependant, la limite supérieure de la plage optimale de pH passe de 3,75 à 3,85. Tout accroissement de la concentration en ions calcium conduit à une meilleure élimination de la couleur et à un élargissement de la plage optimale de pH. La présence d'ions calcium diminue également la quantité de fer résiduel dans l'eau traitée, et cela pour toute la plage de coagulation testée. Enfin, la présence simultanée d'ions Ca^{2+} et HCO_3^- (2 méq/L pour chacun) diminue la mobilité électrophorétique, mais n'affecte pas l'élimination de la couleur et le fer résiduel.

Parfitt *et al.* (1977) font état d'une augmentation importante de la capacité d'adsorption des substances humiques par la goethite (αFeOOH), composé semblable à $\text{Fe}(\text{OH})_3$, en présence de calcium et/ou de magnésium.

Jekel (1986) qui a étudié le mécanisme d'interaction entre les humates anioniques et les polycations d'aluminium dissous, mentionne qu'à pH neutre il se produit une complexation de surface qui libère des ions hydroxydes dans le milieu, la demande en aluminium diminuant en présence de calcium.

Angbo (1989) a travaillé avec des substances humiques commerciales (Aldrich) et des acides humiques extraits de ces substances, ainsi qu'avec des acides fulviques extraits du sol, en utilisant du sulfate d'aluminium. La présence de calcium (200 mg/L CaCl_2) implique la formation de complexes calcium-substances humiques insolubles, éliminables par filtration sur membrane de porosité 0,3 μm . Une étude a aussi été entreprise avec des floccs préformés. L'adsorption des substances humiques est très rapide. En présence de calcium, l'adsorption des acides humiques s'est accrue de façon très importante. L'étude des mécanismes d'interaction ions Ca^{2+} -floccs préformés permet de faire l'hypothèse d'une adsorption préalable des ions calcium sur l'adsorbant avant adsorption des substances humiques.

Les résultats des travaux de Lefebvre (1990) indiquent que la présence d'ions calcium dès 1,5 méq/L (75 mg/L CaCO_3) améliore légèrement l'élimination de la matière organique (acides fulviques) quel que soit le pH de coagulation. De plus, la présence de cet ion dans le milieu atténue l'effet néfaste des ions bicarbonates, et conduit à de plus faibles teneurs en fer résiduel à un pH régulé à 7,5.

3.1.4 IMPACT DE LA COAGULATION SUR LA DEMANDE EN CHLORE ET LA FORMATION DES SOUS- PRODUITS DE DÉSINFECTION

En éliminant une partie de la matière organique contenue dans les eaux à traiter, la coagulation-floculation permet d'abaisser significativement la demande en chlore et la quantité des sous-produits de désinfection formés à l'étape de chloration.

Plusieurs auteurs ont indiqué que la coagulation-floculation permet d'éliminer une fraction importante des molécules de masses molaires élevées (Vik *et al.*, 1985; Semmens et Staples, 1986; Lefebvre, 1990). Or l'enlèvement de ces molécules diminue la demande en chlore à long terme et le potentiel de formation de THM (PFTHM) (Coombs et Reckhow, 1989; Lykins Jr *et al.*, 1988; Prévost *et al.*, 1991). Prévost *et al.* (1990) et Prévost (1991) précisent qu'un traitement de coagulation-floculation-décantation enlève de 56 à 68% de la demande en chlore à court terme et de 52 à 66% de la demande à long terme des eaux de la rivière des Mille-Îles (Québec).

En ce qui concerne les sous-produits de désinfection, Legube (1992) souligne que le PFTHM (et autres composés organochlorés) est réduit lors de la coagulation-floculation-clarification, puisque sa valeur est généralement proportionnelle à la concentration en matière organique naturelle. Selon le même auteur, une étude réalisée en région Poitou-Charentes (France) a montré que pour les usines fonctionnant sans ozonation et charbon

actif, l'abattement du PFTHM est compris entre 20 et 70%. Par ailleurs, d'autres travaux effectués sur six eaux du bassin Loire-Bretagne (3 eaux de retenues et 3 eaux de rivières) ont montré qu'une simple clarification après coagulation-floculation peut réduire le PFTHM de 25 à 80% selon les eaux étudiées. Il en est de même pour le potentiel de formation des TOX (PFTOX).

Pour leur part, Prévost *et al.* (1991) ont indiqué que dans une usine comportant une filière classique (coagulation-floculation-décantation-filtration sur sable et anthracite) et un traitement biologique (ozonation et filtration sur CAB), l'enlèvement le plus important du PFTHM est réalisée par la filière classique (de 60 à 87%), alors que le traitement biologique qui traite les effluents de la filière classique élimine en plus de 8 à 20% du PFTHM des eaux brutes.

Certains auteurs ont réussi à démontrer que l'enlèvement des précurseurs de THM par coagulation-floculation est sélectif. C'est le cas de Babcock et Singer (1979) qui ont analysé la production de chloroforme sur des acides humique et fulvique avant et après coagulation à l'alun. Ils trouvèrent que la production de chloroforme (moles de chloroforme produit/mole de carbone du précurseur) est plus importante pour l'acide humique que pour l'acide fulvique. La production de chloroforme à partir d'acide humique est réduite de 70% par la coagulation. La chloration de l'acide humique résiduel (après coagulation) produit moins de chloroforme et consomme moins de chlore qu'une quantité équivalente d'acide

humique initial (avant coagulation), ce qui indique que la coagulation par l'alun élimine de façon sélective la fraction du matériel humique la plus productive de chloroforme. La coagulation de l'acide fulvique montre également que l'élimination des précurseurs de chloroforme est sélective. Dans le cas des travaux de Chadik et Amy (1983), c'est l'évolution du COT et du PFTHM qui est suivie sur diverses eaux de surface dont la coagulation est réalisée à l'aide de l'alun ou du chlorure ferrique. Ils observèrent qu'en terme de pourcentage éliminé, la réduction du PFTHM était toujours plus importante que la réduction correspondante du COT. Ainsi, avec l'alun, l'élimination du COT varie entre 31 et 59% selon les eaux, tandis que la réduction correspondante du PFTHM varie entre 36 et 66%. Avec le chlorure ferrique, l'élimination du COT varie entre 26 et 72%, alors que celle du PFTHM se situe entre 33 et 77%.

3.2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.2.1 ÉCHANTILLONNAGE DE L'EAU

Les expériences ont été réalisées en deux phases sur des eaux brutes. Lors de la première phase d'étude, l'eau brute a été prélevée au cours de l'hiver 1993 à l'usine Chomedey; pendant la deuxième phase d'étude qui s'est déroulée durant l'été 1996, c'est l'eau brute de l'usine Ste-Rose qui a été utilisée. Les deux usines citées précédemment sont localisées à Ville de Laval.

L'usine Chomedey puise ses eaux brutes dans la rivière des Prairies, tandis que l'usine Ste-Rose opère à partir des eaux de la rivière des Milles Iles. Toutefois, les eaux provenant de ces deux rivières ont sensiblement les mêmes caractéristiques car elles sont toutes issues de la rivière des Outaouais. Le tableau 3.2 présente les caractéristiques typiques des sources en 1992.

Le principe de l'échantillonnage consistait à prélever un grand volume d'eau (150 litres) dans des contenants en polyéthylène, puis à le stocker dans une chambre froide (4°C) pendant toute la durée de son utilisation (environ 10 jours).

Tableau 3.2 : Caractéristiques typiques des eaux brutes des usines Chomedey et Ste-Rose

Paramètres	Usine Chomedey	Usine Ste-Rose
Température (°C)	0,5 - 28,0	0,5 - 28,0
Ph	7,2 - 7,5	7,2 - 7,5
Alcalinité (mg/L CaCO ₃)	20 - 35	20 - 35
Dureté (mg/L CaCO ₃)	30 - 50	30 - 50
Couleur (UCA)	50 - 160	50 - 160
Turbidité (UTN)	3 - 20	3 - 20
COT (mg C/L)	6,0 - 8,2	6,0 - 8,0
Coliformes totaux (ufc/100 mL)	100 - 2000	2000 - 7000

3.2.2 MÉTHODES DE REMINÉRALISATION

Deux méthodes de reminéralisation ont été utilisées au cours de l'étude de la coagulation:

- la reminéralisation chaux-CO₂
- la reminéralisation bicarbonate de sodium-chlorure de calcium

La reminéralisation chaux-CO₂ a été utilisée lors de la première phase de l'étude. La méthode est décrite en détail dans Zoungrana *et al.*, (1993) (cf. annexe). Ce procédé est basé sur la réaction stoechiométrique entre les réactifs utilisés (chaux et CO₂). Il ne permet donc pas d'ajuster les concentrations en ions bicarbonates et ions calcium de façon indépendante.

Contrairement à la reminéralisation chaux-CO₂, la reminéralisation bicarbonate de sodium-chlorure de calcium permet d'introduire dans l'eau les ions bicarbonates et les ions calcium de façon indépendante. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée pendant la deuxième phase de l'étude. Les ions bicarbonates et les ions calcium sont introduits directement dans l'eau grâce à des solutions concentrées préparées à partir des réactifs solides (NaHCO₃ et CaCl₂).

3.2.3 ESSAIS DE COAGULATION-FLOCCULATION-CLARIFICATION

Les essais de coagulation-floculation sont réalisés suivant la technique du Jar-test. L'équipement utilisé est décrit dans Zoungrana *et al.*, (1993) (cf. annexe).

La clarification de l'eau (enlèvement des micro-flocs) a été effectuée de deux façons:

- lors de la première phase de l'étude, l'eau surnageante (après décantation) est filtrée sur du sable (Zoungrana *et al.*, 1993) ;
- pendant la deuxième phase de l'étude, les échantillons d'eau décantée sont filtrés sur des filtres de 0,7 μm en verre borosilicate (Millipore PFG 504700).

3.2.4 MÉTHODES ANALYTIQUES

a) Paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques mesurés sont présentés au tableau 3.3. Toutes les méthodes sont celles du Standard Methods (APHA *et al.*, 1989)

Tableau 3.3 : Méthodes d'analyse des paramètres physico-chimiques

Paramètre	Méthode analytique	Référence
pH	Electrométrie	APHA-1989-4500-H ⁺ .B
Alcalinité totale	Titration	APHA-1989-2320.B
Dureté totale	Titrimétrie (EDTA)	APHA-1989-2340.C
Dureté calcique	Titrimétrie (EDTA)	APHA-1989-3500-Ca.D
Aluminium total et dissous	Absorption atomique	APHA-1989-3500-Al.B
Fer total et dissous	Absorption atomique	APHA-1989-3500-Fe.B
Turbidité	Néphélométrie	APHA-1989-2130.B
Couleur	Comparaison visuelle	APHA-1989-2120.B

b) Carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD)

Les mesures de COT et de COD sont effectuées à l'aide d'un analyseur de carbone Dohrmann DC-180 dont le principe repose sur l'oxydation du carbone au persulfate, catalysée par une lampe UV. La mesure du CO₂ libéré est faite grâce à un détecteur infrarouge. Pour l'analyse du COD, les échantillons sont préalablement filtrés sur des filtres de 0,7 µm en verre borosilicate pour enlever la fraction particulaire du COT. La précision de la mesure du COT (ou du COD) est de 0,05 mg C/L.

3.3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.3.1 REMINÉRALISATION CHAUX-CO₂

Ce paragraphe résume les résultats obtenus lors de la première phase d'étude concernant l'impact de la reminéralisation sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation. Durant cette phase de l'étude, l'accent a été mis sur le contrôle du pH initial des échantillons d'eau. L'efficacité de la coagulation, réalisée à l'aide de sulfate d'aluminium ou de chlorure ferrique, est évaluée par les paramètres suivants: carbone organique total (COT), turbidité, aluminium total, fer total. Les résultats de l'étude ont fait l'objet de l'article scientifique présenté en annexe et qui s'intitule: **Effets de la**

reminéralisation sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation.

Cet article a paru dans Sciences et Techniques de l'Eau (1993), 26, 4, 255-263.

3.3.2 REMINÉRALISATION BICARBONATE DE SODIUM-CHLORURE DE CALCIUM

Ce paragraphe présente les résultats obtenus lors de la deuxième phase d'étude. Dans cette partie de l'étude, nous avons examiné l'effet de la reminéralisation suivant des conditions plus proches de la pratique. À cet effet, le pH initial des échantillons n'est pas contrôlé; cela revient à considérer les échantillons comme provenant de plusieurs eaux de caractéristiques physico-chimiques (pH, alcalinité, dureté, etc.) différentes, mais de même charge organique. Par ailleurs, nous avons pu examiner séparément l'impact des ions bicarbonates et des ions calcium. Durant cette phase de l'étude, la coagulation est également réalisée à l'aide de sulfate d'aluminium ou de chlorure ferrique. Cependant, l'efficacité du traitement est évaluée par le carbone organique dissous (COD), l'aluminium dissous et le fer dissous.

3.3.2.1 IMPACT DE L'AJOUT DES BICARBONATES

Les figures 3.1a et 3.2a montrent l'effet de l'apport de bicarbonates sur la coagulation de la matière organique dissoute par le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique. Il faut noter que l'apport d'ions bicarbonates entraîne une augmentation du pH de l'eau: le pH passe de 7,1 sur l'eau brute naturelle (alcalinité = 25 mg/L CaCO₃) à 7,8 sur l'eau reminéralisée à 100 mg/L CaCO₃ d'alcalinité.

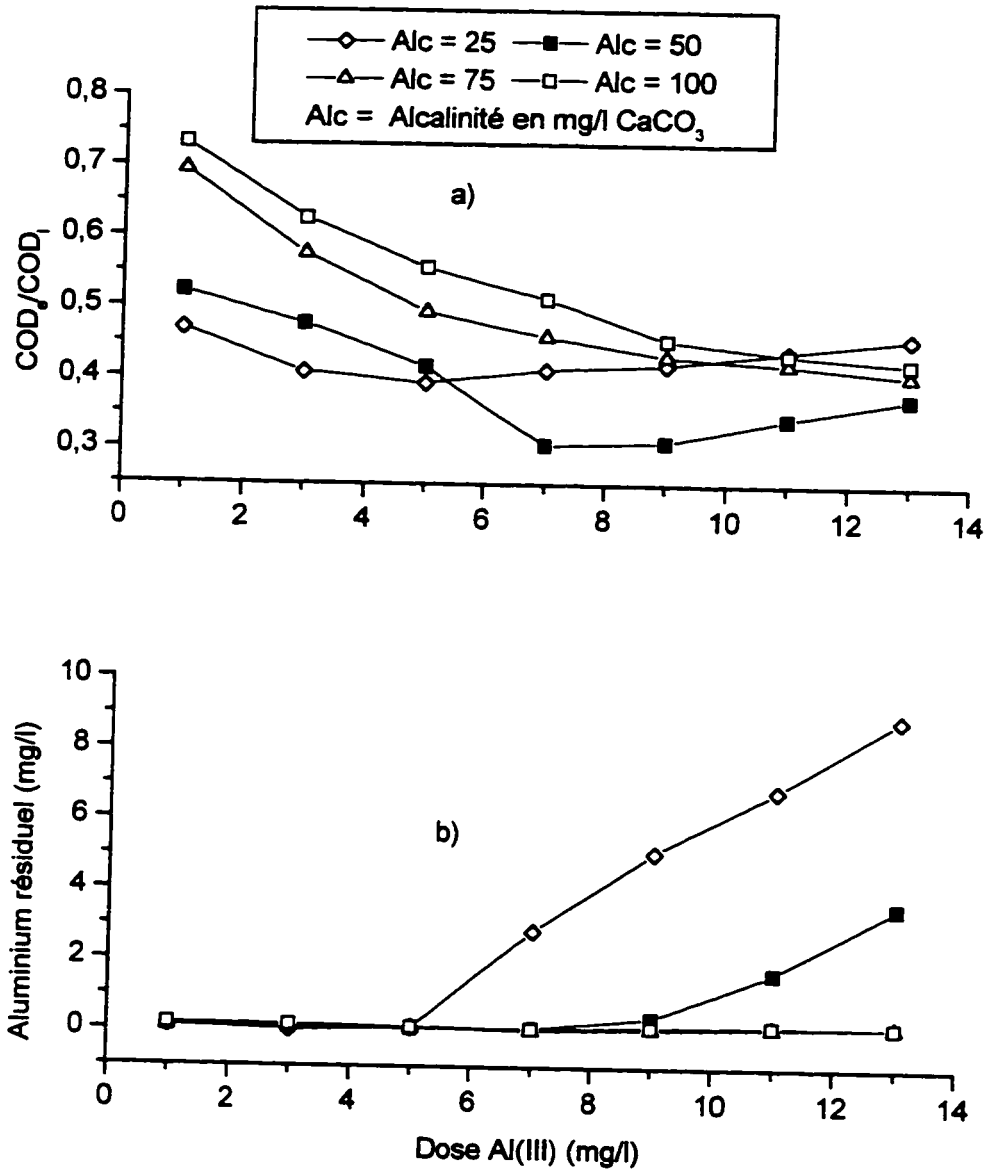


Figure 3.1 : Effet de l'ajout des bicarbonates sur la coagulation par le sulfate d'aluminium : a) Élimination de la matière organique ; b) Aluminium résiduel

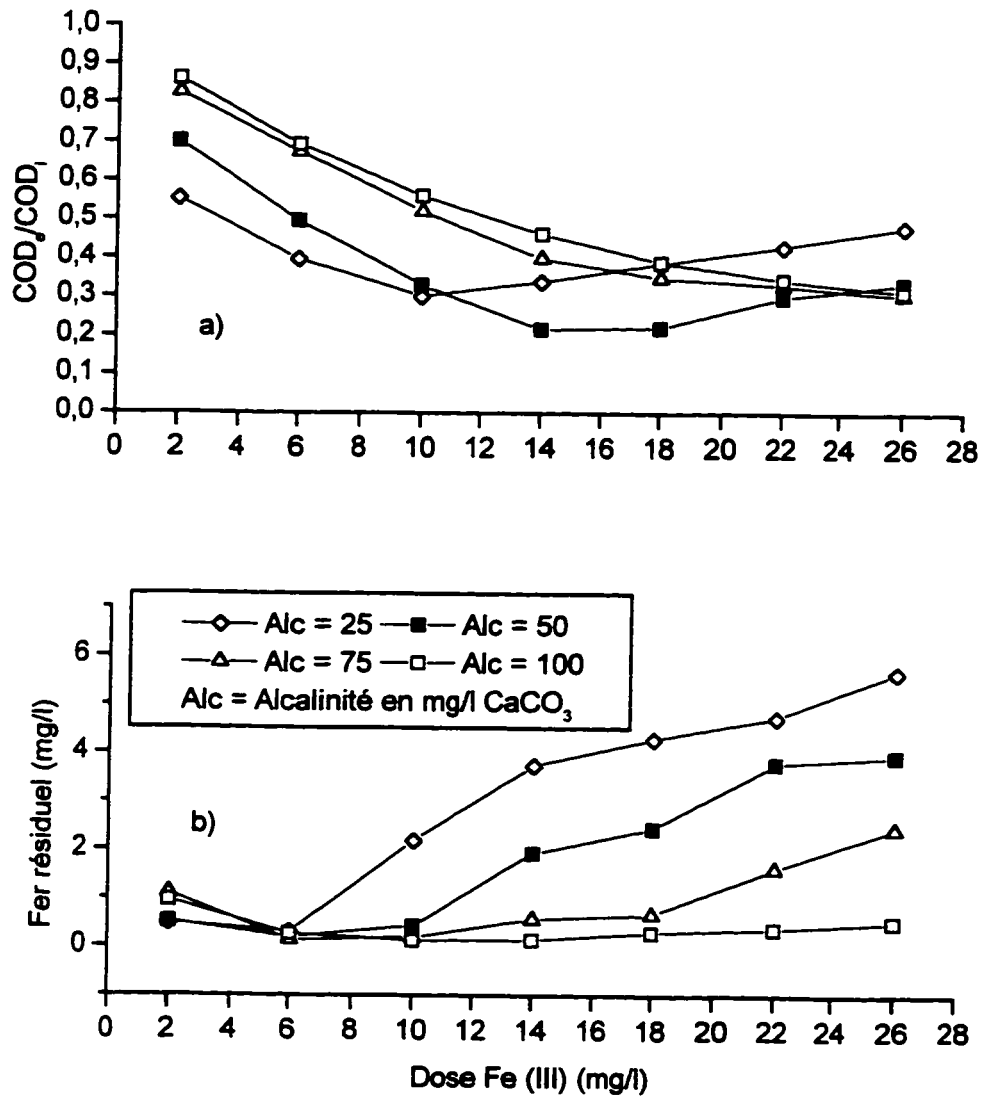


Figure 3.2 : Effet de l'ajout des bicarbonates sur la coagulation par le chlorure ferrique : a) Élimination de la matière organique ; b) Fer résiduel

Tant qu'il n'y a pas de re-stabilisation, le rendement d'élimination du COD augmente avec la dose de coagulant. À faible dose de coagulant, le rendement d'élimination du COD est plus important lorsque l'alcalinité est faible. Comme nous l'avons observé au cours de l'étude précédente, cela est logique puisqu'à faible dose de coagulant le pH résultant est plus bas sur ce type d'eau. Lorsque la dose de coagulant continue à augmenter, une re-stabilisation intervient successivement sur les échantillons ayant une alcalinité de 25 et 50 mg/L CaCO₃. Cette re-stabilisation semble être associée à un pH trop bas et à une alcalinité insuffisante. Cela est confirmé par le fait qu'aucune re-stabilisation n'est observée sur les eaux ayant une alcalinité de 75 et 100 mg/L CaCO₃. Toutefois, cette absence de re-stabilisation ne signifie pas pour autant que la coagulation est optimale. En effet, lorsqu'on considère le rendement maximal d'élimination du COD obtenu sur chaque eau (tableau 3.4), il apparaît que lorsque l'alcalinité est élevée, une coagulation efficace implique l'utilisation de fortes doses de coagulant afin d'obtenir un abaissement suffisant du pH.

Tableau 3.4 : Rendement maximal d'élimination du COD obtenu sur chaque type d'eau dans le cas de l'ajout des bicarbonates

Alcalinité (mg/L CaCO ₃)	pHi	Sulfate d'aluminium		Chlorure ferrique	
		Rendement (%) pHf	Dose de coagulant (mg Al/mg CODi)	Rendement (%) pHf	Dose de coagulant (mg Fe/mg CODi)
25	7,1	60,7	0,94	70,1	1,81
50	7,5	69,4	1,32	78,4	2,54
75	7,7	59,4	2,46	69,6	4,71
100	7,8	57,8	2,46	68,8	4,71

pHi = pH initial ; pHf = pH final

Il existe donc une valeur d'alcalinité qui optimise la dose de coagulant à appliquer. Sur l'eau brute de l'usine Ste-Rose, une reminéralisation à 50 mg/L CaCO_3 d'alcalinité nous paraît suffisante pour optimiser la coagulation. C'est à cette valeur d'alcalinité que le rendement d'élimination du COD est le meilleur, et cela pour des taux de coagulant voisins des taux optimums cités dans la littérature (1 mg Al/mg COTi et 2 mg Fe/ mg COTi) (Paillard *et al.* 1988; Lefebvre, 1990).

En ce qui concerne les concentrations résiduelles des métaux, les figures 3.1b et 3.2b indiquent que, de façon générale, l'ajout des bicarbonates a un effet positif car il permet de réduire la quantité des métaux dissous dans l'effluent, surtout quand les doses de coagulant sont élevées. Dans le cas de l'aluminium, une alcalinité comprise entre 50 et 100 mg/L CaCO_3 (eaux reminéralisées) permet d'utiliser, sans inconvénient, une dose de coagulant atteignant 9 mg/L Al, alors que pour une alcalinité de 25 mg/L CaCO_3 (eau brute naturelle), l'application d'une dose au dessus de 5 mg/L Al est très risquée.

3.3.2.2 IMPACT DE L'AJOUT DU CALCIUM

Les figures 3.3a et 3.4a indiquent que l'augmentation de la dureté calcique de 35 mg/L CaCO₃ (eau brute naturelle) à 110 mg/L CaCO₃ entraîne une légère amélioration de l'élimination du COD. L'augmentation maximale est de l'ordre de 2%.

L'effet du calcium sur la concentration résiduelle des métaux est relativement plus importante (figures 3.3b et 3.4b). Pour toutes les doses de coagulant utilisées, l'accroissement de la dureté calcique conduit à une réduction de la concentration résiduelle des métaux d'au moins 5%.

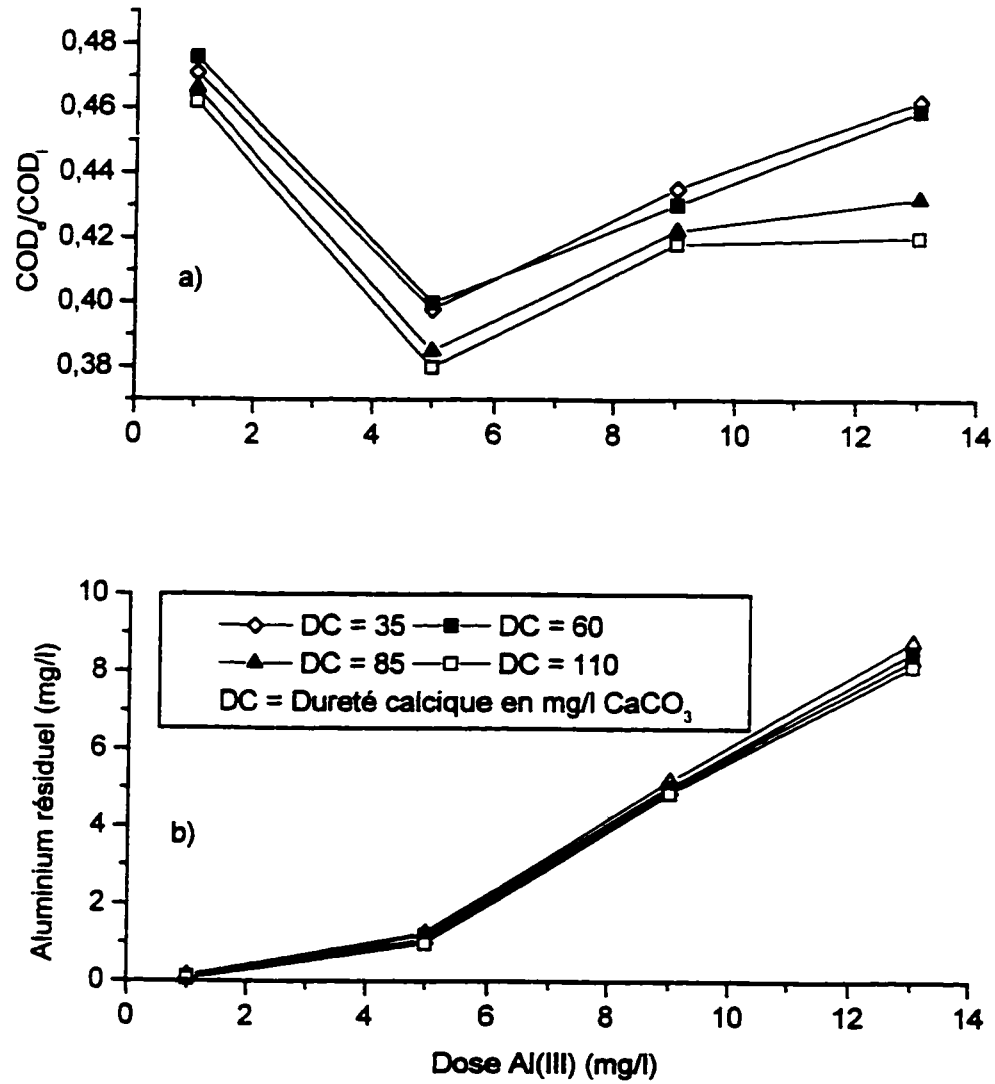


Figure 3.3 : Effet de l'ajout de ions calcium sur la coagulation par le sulfate d'aluminium :
 a) Élimination de la matière organique ; b) Aluminium résiduel

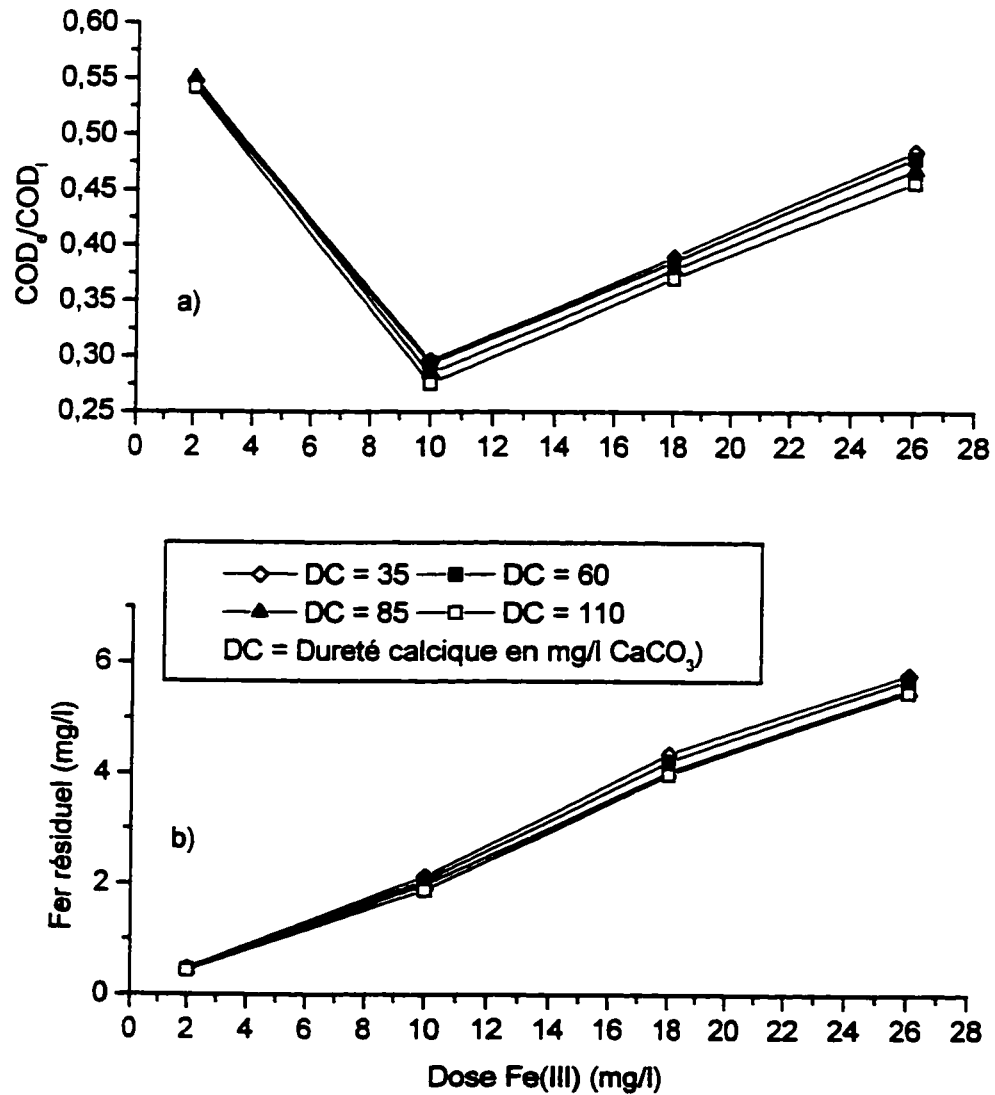


Figure 3.4 : Effet de l'ajout de ions calcium sur la coagulation par le chlorure ferrique :
 a) Élimination de la matière organique ; b) Fer résiduel

3.3.2.3 IMPACT GLOBAL DE L'AJOUT DES BICARBONATES ET DU CALCIUM

Nous avons effectué des essais à deux doses de coagulant (chlorure ferrique) sur 4 types d'échantillons: un échantillon d'eau brute naturelle et trois échantillons dont l'alcalinité et/ou la dureté calcique a été augmentée. Le tableau 3.5 montre les rendements d'élimination du COD obtenus. Il apparaît clairement que l'impact global de l'ajout des bicarbonates et du calcium est déterminé par la quantité de bicarbonates. Ceci peut s'expliquer par le fait que le pH qui est un paramètre clé de la coagulation est influencé par les bicarbonates, alors qu'il n'est pas affecté par le calcium. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné plus haut, l'ajout de bicarbonates entraîne une hausse du pH; d'autre part, la chute du pH au cours de la coagulation est contrôlée par l'alcalinité de l'eau.

Tableau 3.5: Impact global de l'ajout des bicarbonates et du calcium sur le rendement d'élimination de la matière organique

Dose coagulant mg Fe/L	Type d'eau (alcalinité en mg/L CaCO ₃ ; dureté calcique en mg/L CaCO ₃)			
	(25; 35)	(100; 35)	(25; 110)	(100; 110)
10	69,2%	44,6%	70,4%	52,7%
26	54,3%	67,8%	57,2%	69,6%

3.4 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, il a été montré que:

1. Une reminéralisation modérée permet:

- d'améliorer le rendement d'élimination de la matière organique lors de la coagulation-floculation. Cette amélioration est possible grâce à une augmentation de la dose de coagulant;
- d'améliorer l'élimination de la turbidité ;
- de limiter les fuites de métaux dissous dans l'eau.

2. Une reminéralisation excessive entraîne :

- une inhibition de l'élimination de la matière organique, car l'effet tampon engendré par l'alcalinité limite l'abaissement du pH de coagulation;
- une augmentation des métaux résiduels dans certains cas.

3. Une augmentation de la dureté calcique a toujours tendance à améliorer la coagulation (élimination de la matière organique et métaux résiduels), mais lorsque les ions calcium sont introduits dans l'eau simultanément avec des bicarbonates, l'effet de ces derniers est prépondérant.

CHAPITRE IV
ÉLIMINATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PAR
TRAITEMENT BIOLOGIQUE

4.1 REVUE DE LITTÉRATURE

4.1.1 EFFETS DE L'OZONATION SUR LA MATIÈRE ORGANIQUE

À taux élevé, l'ozonation peut conduire à une diminution du carbone organique total (COT), alors qu'à faible taux le COT demeure constant. La concentration en COT de l'eau clarifiée de la Seine et de l'Oise (France) est réduite de 5 à 15% après ozonation pour des doses allant jusqu'à 3 mg O₃/L (Brunet *et al.*, 1982). Gilbert (1983) a observé une réduction du carbone organique dissous (COD) de 30% après ozonation d'acides humiques à des taux de 3,4 à 4,0 mg O₃/mg COD. L'ozonation à un taux de 0,5 mg O₃/mg COD enlève seulement 8% du COD (Croué *et al.*, 1994). L'abattement du COT de l'eau de la rivière Ohio est inférieur à 10% avec des taux d'ozonation atteignant 2,8 mg O₃/mg COT (Miltner *et al.*, 1992). Croué (1987) a observé que l'ozonation d'un acide fulvique à un taux de 1 mg O₃/mg C entraîne une diminution de COT d'environ 15%. Une réduction du COD de l'eau de 11% a été obtenue par Symons *et al.* (1994) suite à une ozonation à 3 mg O₃/mg COD. Selon Prévost *et al.* (1992), l'ozonation diminue le COT de moins de 8% et le COD de moins de 4%.

L'ozonation entraîne toujours une réduction de l'absorbance aux rayons UV. Un abattement de l'absorbance UV de 40% a été observé par Croué *et al.* (1994) avec un taux d'ozonation de 0,5 mg O₃/mg COD. Langlais *et al.* (1989) ont observé des diminutions d'absorbance UV de 20% suite à une préozonation. Plusieurs autres auteurs ont observé une diminution de l'absorbance UV avec l'augmentation de la dose d'ozone (Janssens *et al.*, 1985; Doré, 1989; Miltner *et al.*, 1992; Volk *et al.*, 1993). Selon Krasner *et al.* (1989), la diminution de l'absorbance UV indique qu'il y a un changement dans la nature ou la quantité du COT des eaux ozonées, car il existe une forte corrélation entre l'absorbance UV et la concentration en COT. Doré (1989) mentionne que l'abattement de l'absorbance UV à 254 et 270 nm s'explique tout à fait par la réactivité de l'ozone sur les structures aromatiques, donc sur des composés qui absorbent à ces longueurs d'onde.

L'ozonation accroît la biodégradabilité des composés organiques de l'eau. van der Kooij *et al.* (1989) ont trouvé que la concentration en COA augmente linéairement avec la dose d'ozone jusqu'à 1,5 mg O₃/mg COT. La concentration en COA peut augmenter à tel point que même une filtration biologique sur sable et sur charbon actif granulaire (CAG) ne puisse pas la ramener à son niveau initial dans l'eau brute (Price et Bailey, 1992). La biodégradabilité totale de l'eau clarifiée à la station de Méry-Sur-Oise est augmentée pour des doses d'ozone au-dessus de 1mg/L et se stabilise à des doses de 2-3 mg/L (Brunet *et al.*, 1982). Miltner *et al.* (1992) ont observé un accroissement des concentrations en COA pour des doses d'ozone allant jusqu'à 2,8 mg O₃/mg COT. Pour leur part, Volk *et al.* (1992)

ont montré qu'aux faibles doses d'ozone (0-2 mg O₃/L), le taux de formation de CODB est élevé (0,20 mg CODB/mg O₃). La dose optimale pour la formation du CODB est de 1 mg O₃/L (0,25 mg O₃/mg COD) pour l'eau de la Seine et de 2 mg O₃/L (0,5 mg O₃/mg COD) pour l'eau de l'Oise. Aux doses d'ozone plus élevées, la production de CODB change peu (moins de 0,05 mg CODB/mg O₃). Selon Merlet *et al.* (1992), l'augmentation du caractère biodégradable de la matière organique de l'eau s'explique par la formation par ozonation d'acides carboxyliques et d'aldéhydes plus biodégradables que les produits initiaux. Ainsi, dans le cas des substances humiques, Croué (1987) a montré que l'ozonation conduit à une diminution du caractère aromatique et à une augmentation de l'acidité carboxylique du milieu.

4.1.2 EFFETS DE LA BIODÉGRADATION SUR LA MATIÈRE ORGANIQUE

La filtration biologique est reconnue aujourd'hui comme un procédé très efficace pour l'enlèvement de la matière organique dissoute. Cet enlèvement est effectué par dégradation biologique du carbone organique par la flore bactérienne installée dans le filtre.

Sur un filtre pilote à sable, Brunet *et al.* (1982) ont observé un enlèvement de COT de 12% sur une eau ozonée, alors que sur un filtre à sable et CAG l'enlèvement atteint 32%. Zabel (1985) a indiqué qu'un filtre à sable lent enlevait 32% du COT d'une eau ozonée à un taux de 1,72 mg O₃/mg COT. Pour leur part, Welté et Montiel (1992) ont observé un très

bon abattement du CODB par filtration lente (50 à 60%) et un abattement du COD relativement important (27 à 35%). Merlet *et al.* (1992) ont mentionné que l'abattement du COD par filtration biologique de l'eau ozonée est faible (0 à 15%) en période hivernale ($T=1^{\circ}\text{C}$), alors qu'en période estivale ($T=20$ à 25°C) il peut atteindre 25 à 30%. Toutefois, l'enlèvement du CODB est maintenu entre 50 et 100% quelles que soient la température et la composition organique de l'eau ozonée. Bouillot *et al.* (1992) ont fait état d'une élimination de 60 à 80% du CODB par filtration biologique sur CAG. Coallier *et al.* (1991) rapportent des enlèvements de COT de 15 à 30% par les filtres CAB de l'usine Ste-Rose. La filtration biologique enlève 14 à 26% du COD et plus de 80% du CODB (Prévost *et al.* 1990, 1991, 1992).

4.1.3 IMPACT DE L'OZONATION ET DE LA BIODÉGRADATION SUR LA DEMANDE EN CHLORE ET LA FORMATION DES SOUS-PRODUITS DE DÉSINFECTION

En général, l'ozonation seule n'a qu'un effet limité sur la demande en chlore, alors que l'association de l'ozonation et de la biodégradation permet de diminuer significativement la demande en chlore.

Miltner *et al.* (1992) ont montré que l'ozonation affecte peu la demande en chlore (7 jours de contact), alors que le traitement biologique la réduit de 55%. Shukairy et Summers

(1992) ont observé, sur des eaux reconstituées, des réductions de demande en chlore de 14% suite à une ozonation et de 33% après une filtration biologique, alors que la combinaison de ces deux traitements réduit la demande en chlore de 72%. Bablon *et al.* (1986) ont noté que dans une station équipée de filtres biologiques à sable, la demande immédiate en chlore (2 heures) de l'effluent des filtres était de 0,55 mg/L lorsqu'il n'y avait pas de préozonation. Avec l'ozonation et la filtration biologique, la demande initiale en chlore n'était plus que de 0,35 mg/L. Price et Bailey (1992) ont observé que la demande en chlore de l'eau à la station municipale de East Bay (Californie, USA) passe de 2,6 mg/L, pour l'eau brute, à 1,8 mg/L après ozonation, et à 1,6 mg/L après filtration sur bicouche. Pour leur part, Ventresque *et al.* (1990) ont observé que les cinétiques de consommation en chlore à court terme (4 heures) et à long terme (200 heures) sont plus lentes pour une eau ozonée et filtrée sur CAG, comparativement à une eau ozonée et filtrée sur sable. Toute étape supplémentaire de traitement qui enlève le COT réduit également la demande en chlore. Anderson *et al.* (1990) ont rapporté des résultats contradictoires en obtenant une augmentation de 25% de la demande en chlore après ozonation, mais une diminution de 40% après filtration sur sable et anthracite et de 35% après filtration sur CAG. Prévost (1991) quant à elle, a constaté que l'ozonation a un effet variable sur la consommation en chlore de l'eau de la rivière des Mille-Iles (Québec). Au cours de certaines périodes de l'année, lorsque la température de l'eau est élevée, la demande en chlore est augmentée légèrement par l'ozonation, alors qu'en eaux froides, l'ozonation réduit significativement la

demande en chlore. Quant à la filtration sur CAB, elle réduit la consommation en chlore à court terme de 25 à 60% et la demande à long terme de 15 à 43%.

En ce qui concerne les sous-produits de désinfection (SPD), Doré (1989) a mentionné que l'ozonation conduit en général à une diminution de la production des THM, mais entraîne très souvent une augmentation des trihalométhanes totaux (THMT) dans le cas des eaux chargées en bromures.

Coombs et Reckhow (1989) ont montré que l'ozonation réduit la production de chloroforme, et de ce fait, celle des THM. Miltner et Summers (1992) ont observé une réduction de 5 à 15% du potentiel de formation des THM (PFTHM) d'une eau brute après l'ozonation. Quant à Jacangelo *et al.* (1989), ils ont observé une augmentation de 7% des SPD totaux lorsque l'ozonation a été introduite dans une station de traitement qui présentait une concentration en bromures de 320 mg/L à l'eau brute. Joslyn et Summers (1992) ont rapporté que le potentiel de formation des THM totaux (PFTHMT) est réduit de 22% après filtration biologique sur filtre multi-couche (anthracite-sable-grenat), et de 46% lorsqu'une ozonation précède la filtration biologique. L'enlèvement du potentiel de formation des acides haloacétiques totaux (PFAHAT) est de 38% après ozonation et filtration biologique, mais la filtration biologique à elle seule ne réduit pas le PFAHAT. Shukairy *et al.* (1992) ont ozoné et biodégradé l'eau brute de la rivière Ohio à des doses d'ozone variant entre 0,5 et 2,54 mg O₃/mg COT. Le PFTHMT est réduit de 27 à 46% par l'ozonation. La

biodégradation seule enlève 28% du PFTHMT alors que la biodégradation combinée à l'ozonation entraîne un enlèvement supplémentaire de 12 à 19% du PFTHMT. La biodégradation seule réduit de 50 à 60% le potentiel de formation de l'acide dichloroacétique, alors que l'enlèvement par l'ozonation est au maximum à 20%. La combinaison de l'ozonation et de la biodégradation conduit à une faible amélioration de l'enlèvement, comparativement à la biodégradation seule. Miltner *et al.* (1992) ont également effectué des expérimentations (ozonation et biodégradation) sur l'eau brute de la rivière Ohio avec des doses d'ozone allant jusqu'à 1,7 mg O₃/mg COT. Le PFTHMT est réduit de 20 à 30% par l'ozonation. La biodégradation seule diminue le PFTHMT de 40%, alors que l'association de l'ozonation et de la biodégradation conduit à un enlèvement maximal de 50%. L'ozonation élimine jusqu'à 50% du PFAHAT. La biodégradation seule enlève 75% du PFAHAT, alors que le couplage ozonation et biodégradation entraîne un enlèvement supplémentaire faible, comparativement à la biodégradation seule.

4.1.4 INFLUENCE DE LA MINÉRALISATION DE L'EAU

Divers travaux ont montré que l'alcalinité de l'eau (carbonates et bicarbonates) a un impact majeur sur le pouvoir oxydant de l'ozone (Reckhow *et al.*, 1986; Doré, 1989; Brunet, 1992).

Reckhow et al. (1986) ont étudié l'oxydation d'acides fulviques extraits du Black Lake (NC, USA) par l'ozone. Ils observèrent que les ions bicarbonates ont pour effet de stabiliser l'ozone en solution aqueuse. En présence de substances humiques, le mécanisme d'attaque directe (oxydation moléculaire) de l'ozone est ainsi favorisé et conduit à une réduction plus importante du potentiel de formation des THM (PFTHM). Par exemple, la dose d'ozone nécessaire pour réduire de 15% le PFTHM est quatre fois plus élevée pour une solution d'acide fulvique ayant une faible alcalinité (≤ 10 mg/L CaCO_3) comparativement à une solution d'acide fulvique ayant une forte alcalinité ($\cong 400$ mg/L CaCO_3). L'expérimentation conduite sur l'eau brute de l'usine de traitement de Chapel Hill confirme l'effet bénéfique des bicarbonates sur le pouvoir oxydant de l'ozone.

Brunet (1992) a fait état d'une réduction plus importante de la demande en chlore à court et à long terme par ozonation, suite à un rehaussement de l'alcalinité de l'eau par apport d'ions bicarbonates. Doré (1989) rapporte qu'en présence de bicarbonates on observe une diminution plus importante de l'absorbance UV (270 nm) et une dégradation plus avancée des précurseurs de THM et d'acides haloacétiques. Il précise que l'abattement des précurseurs de THM et de TOX peut être expliqué par la grande réactivité de l'ozone vis-à-vis des structures aromatiques. La réaction directe de l'ozone sur ces structures étant de nature électrophile, elle se fera préférentiellement sur les mêmes sites que l'acide hypochloreux, ce qui induira une hydroxylation de la molécule à la place de l'halogénéation.

4.2 MATÉRIEL ET MÉTHODES

4.2.1 ÉCHANTILLONNAGE DE L'EAU

Le traitement biologique de l'eau potable est habituellement un traitement d'affinage placé en aval par rapport au procédé de clarification (coagulation-floculation-décantation). Toute la partie de notre étude qui porte sur le traitement biologique a donc été réalisée à partir d'une eau déjà clarifiée. Les échantillons d'eau ont été prélevés systématiquement à la sortie du filtre à sable et anthracite N°1 de l'usine Ste-Rose de Ville de Laval. Contrairement à ce qui se faisait au niveau de l'étude sur la coagulation-floculation, l'eau n'est pas stockée avant d'être utilisée.

4.2.2 MÉTHODE DE REMINÉRALISATION

Dans cette partie de notre étude, la reminéralisation de l'eau est effectuée uniquement avec du bicarbonate de sodium (apport de bicarbonates). Nous n'avons pas vu la nécessité de réaliser un apport de calcium, car ce dernier ne présentait pas d'intérêt dans ce contexte.

4.2.3 MÉTHODE D'OZONATION

L'ozonation de l'eau est réalisée au laboratoire grâce à un montage exploité en semi-continu (échantillon d'eau en cuvée et débit d'ozone en continu). Le principal avantage qu'offre ce montage est qu'il nous est possible d'appliquer diverses doses d'ozone en utilisant un même temps d'ozonation, et cela en augmentant la concentration d'ozone dans l'air ozoné. Le montage d'ozonation est décrit en détail au paragraphe 4.3.1.

4.2.4 MÉTHODES ANALYTIQUES

Les diverses méthodes analytiques utilisées au cours de cette partie de l'étude se retrouvent dans les paragraphes 4.2.5; 4.3.1 et 4.3.2.

4.2.5 PROTOCOLE DE MESURE DU CODB PAR BIOMASSE FIXÉE

La méthode choisie pour mesurer le CODB par biomasse fixée consiste en une modification du protocole de Joret et Lévi (1986). Telle que présentée au chapitre 2 (cf. 2.3.1), la méthode de Joret et Lévi met en oeuvre des bactéries fixées sur du sable. Dans notre cas, le milieu de support de la biomasse est du SIRAN (Schott Réf. SIKUG 041/02/120/A). C'est un matériau poreux (verre expansé) en forme de billes de 0,4-1 mm de diamètre, de diamètre de pores <120 nm, de surface spécifique = 0,15 m²/g et de densité =

600 g/L. Ce matériau a l'avantage d'offrir une grande capacité de support (proche du charbon actif granulaire) et d'être inerte (pas d'adsorption).

Étant donné que nous avons choisi de modifier un protocole existant, la première chose qui s'imposait à nous c'était de préciser les conditions opératoires de notre version et de vérifier sa reproductibilité. Par ailleurs, comme nous devons analyser le CODB d'échantillons d'eau dont les caractéristiques physico-chimiques ont été considérablement modifiées (reminéralisation) il fallait également s'assurer que ces modifications de caractéristiques n'interfèrent pas sur la mesure du CODB. Compte tenu de tout ce qui a été mentionné ci-dessus, nous avons donc examiné les aspects suivants :

- le rapport SIRAN/eau;
- la reproductibilité de la mesure;
- la mesure du CODB des eaux reminéralisées.

a) Rapport SIRAN/eau

La décroissance du COD durant la période d'incubation (13 jours) a été suivie sur l'eau filtrée SA inoculée avec différents rapports SIRAN/eau (Figure 4.1). Sur le plan de la cinétique, on peut voir qu'à l'exception du rapport SIRAN/eau de 15 g/2000 mL qui présente une cinétique légèrement plus lente, tous les autres rapports présentent des

cinétiques semblables. Les valeurs de CODB obtenues sont respectivement: 0,38; 0,42; 0,45; 0,48. Nous avons ainsi retenu un rapport SIRAN/eau de 90 g/2000 mL pour la suite de nos essais.

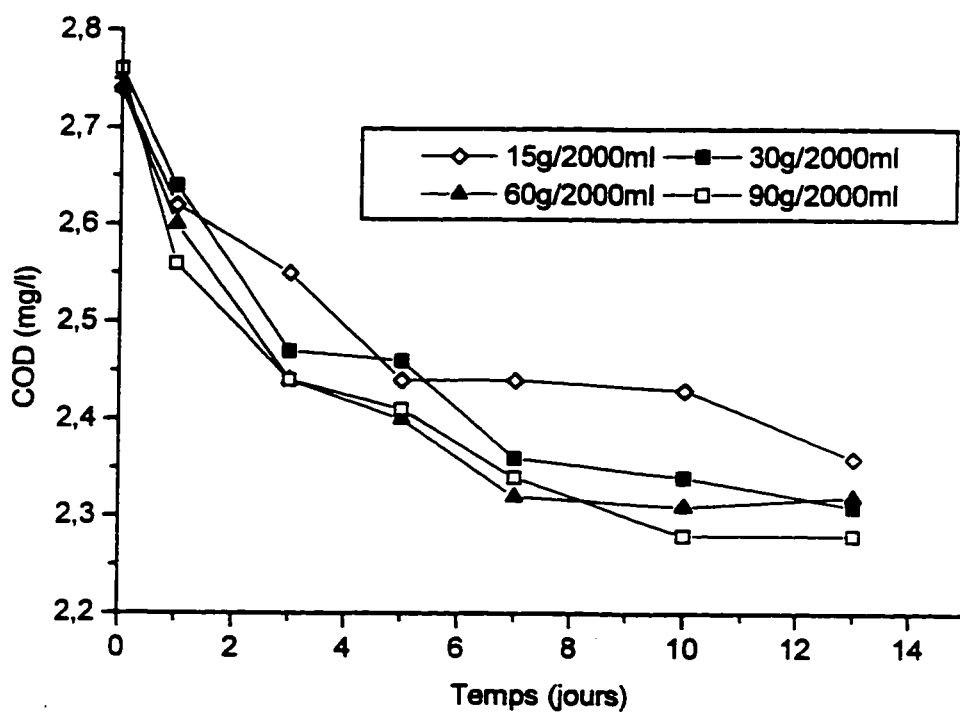


Figure 4.1 : Évolution du COD en cours d'incubation pour différents rapports SIRAN/eau

b) Reproductibilité de la mesure

La reproductibilité de la méthode a été étudiée sur deux types d'eau: un échantillon d'eau filtrée SA (essai réalisé en 8 réplicats) et un échantillon d'eau ozonée (essai réalisé en 6 réplicats) (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Moyenne, écart-type et coefficient de variation pour les valeurs de COD initial et de CODB mesurées pour l'eau filtrée SA et l'eau ozonée

	COD initial			CODB		
	Moyenne (mg/L)	Écart-type	CV (%)	Moyenne (mg/L)	Écart-type	CV (%)
Eau SA	3,52	0,06	1,70	0,42	0,04	9,52
Eau ozonée	3,34	0,04	1,20	1,48	0,05	3,38

Les coefficients de variation observés pour le CODB (9,52% et 3,38%) sont relativement faibles; cela nous indique que les résultats sont satisfaisants pour un test biologique.

c) Mesure du CODB des eaux reminéralisées

Des essais préliminaires ont mis en évidence que la mesure du CODB sur les eaux reminéralisées nécessitait l'utilisation d'une biomasse appropriée. Les différents aspects des conditions de mesure du CODB sur ces eaux ont été développés dans le projet d'article soumis à Environmental Technology et qui s'intitule: **Effect of sodium bicarbonate remineralization on the biodegradable dissolved organic carbon measured by fixed biomass.**

Effect of sodium bicarbonate remineralization on the biodegradable dissolved organic carbon measured by fixed biomass

Charles J. Zoungrana ¹, Raymond Desjardins,^{*1} Michèle Prévost¹

¹ Chaire industrielle en eau potable, École Polytechnique de Montréal, Département de génie civil, CP 6079, Succursale Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3A7.

ABSTRACT

It was observed that BDOC, measured by a fixed biomass method, in samples remineralized with sodium bicarbonate did not match those obtained in similar non-remineralized samples. Biomass used for all measurement was developed and sustained with non-remineralized water (base water). The increase of alkalinity, pH and sodium concentration resulting from remineralization seems to affect BDOC values. Results have shown little variation of BDOC (0,1 to 0,2 mg/l C) when the sodium concentration is raised from 3 mg/l (base water ; alkalinity = 25 mg/l CaCO₃) to 40 mg/l (remineralized water ; alkalinity = 100 mg/l CaCO₃). However, when sodium concentration is increased to 109 mg/l (remineralized water ; alkalinity of 250 mg/l CaCO₃) important underestimation of BDOC (0,4 mg/l C to 0,6 mg/l C) occurred. In order to obtain better results, it was decided to adapt the biomass to the physico-chemical characteristics of each water for 45 days, 80 days and 120 days. BDOC results obtained with biomass adapted for 80 or 120 days reached those obtained without changing pH or alkalinity. So,

for the water used (Mille-Iles river) the minimal adaptation period seems to be between 45 and 80 days.

KEYWORDS : Biodegradable organic carbon, BDOC measurement, Remineralization, Dissolved organic carbon, Fixed biomass, Sodium bicarbonate

INTRODUCTION

Surface water with low mineralization is often high in natural organic matter, iron, and manganese and may contain ammonia in concentrations varying according to the season. It is also often characterized by excessive amounts of aggressive CO_2 . These characteristics make treatments designed to produce drinking water difficult.

In order to improve the treatment of water with low mineralization, some water distributors have introduced a remineralization stage in the treatment line that consists of increasing the alkalinity and the hardness of the water by adding calcium ions and bicarbonate ions. The position of remineralization in the line varies, depending upon the desired objective (buffer effect at the coagulation stage, correction of aggressivity, direct oxidation by ozone, etc.). [1, 2, 3, 4]

Remineralization affects the dissolved salt content in the water during the course of treatment. Moreover, the use of certain remineralization reagents introduces other ions into the water (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-}) which, at certain concentrations, can influence the activity and viability of the heterotrophic bacteria involved in the biological processes of treatment facilities. The Sainte-Rose facility of Laval City (Quebec, Canada) draws its raw water from the Mille-Iles River. The water of this river has a low mineral content (alkalinity of 25 to 35 mg/L CaCO_3 , hardness of 30 to 50 mg/L CaCO_3) and has a high organic content (6 to 8 mg/L TOC). In addition to conventional treatment (clarification), the Sainte-Rose facility includes a biological treatment step using biological activated carbon (BAC) filtration after the ozonation stage. Considering that a remineralization stage placed before ozonation could improve the latter, a laboratory study was undertaken to evaluate the impact of such a modification on the biological treatment of the water. Due to its ease of use, sodium bicarbonate (NaHCO_3) was chosen a priori as a source of bicarbonate ions. However, during preliminary studies, it was observed that BDOC values (measured with a fixed biomass) in samples remineralized with sodium bicarbonate did not match those obtained in similar non-remineralized samples. Since the biomass was adapted to the non-remineralized water, the increase in sodium ions, and the increase in pH induced by remineralization are thought to be at the origin of these discrepancies. A more in-depth study was therefore undertaken to better understand this problem. This paper presents its major findings.

MATERIALS AND METHODS

General procedure

Since a laboratory-type method was used, the colonization of support medium, the ozonation and adaptation of the biomass were performed in the Industrial Drinking Water Chair laboratory (Department of Civil Engineering, École Polytechnique de Montréal) . The water samples used in this study were systematically taken at the effluent of the sand and anthracite filter (SA) No.1 of the Sainte-Rose treatment plant. This water, hereinafter referred to as the "base water," has an average alkalinity of 25 mg/L CaCO₃, a pH of about 7, and a sodium ion concentration of about 3 mg/L.

The experimental procedure consists of two stages. In the first stage, a volume of water is ozonated at a desired dose; the volume is split into several samples and the alkalinity of some samples is increased (remineralization) by the addition of sodium bicarbonate. The BDOC of the samples is then measured using a fixed biomass adapted to the base water (non remineralized water). In some tests, the samples were not remineralized but received disodium phosphate (Na₂HPO₄) or were buffered at a given pH with a phosphate buffer. In other tests, the samples were first remineralized, then their pH was readjusted to the initial pH. In the second stage, after ozonation and

remineralization, the BDOC of each sample was measured using a fixed biomass adapted or under adaptation with water having the same mineralization as the sample. These measurements were taken 45, 80 and 120 days after the conditioning of the biomass began. In the case of the test performed 45 days after the beginning of adaptation, the BDOC of the remineralized samples was also determined with a biomass adapted to the base water.

In order to ascertain whether the addition of sodium bicarbonate interferes with the analysis of dissolved organic carbon (DOC) (organic carbon increase, insufficient acidification in the carbon analyzer), measurements of DOC were made on remineralized fractions and non-remineralized fractions of a single water sample. These measurements were made with or without prior acidification of the samples.

Colonization of the cultures support medium

The medium chosen to support the biomass is expanded glass (SIRAN, Schott Ref. SIKUG 041/02/120/A). This is an inert material (porous synthetic glass) in the form of beads measuring 0.4 - 1 mm in diameter, with a porosity of $< 120 \mu\text{m}$, with a specific surface of $0.15 \text{ m}^2/\text{g}$ and density of 600 g/L . SIRAN is colonized in the laboratory in a glass column, by recirculating the ozonated water through the column. After the period

of colonization (50 days), the SIRAN is placed in a recipient containing the ozonated water where the fixed biomass is maintained in activity by renewing the ozonated water every 3 days and agitating.

Ozonation

The ozonation is performed in a semi-continuous system (batch water sample and continuous ozone flow) at room temperature (about 21° C). The ozone is produced from zero-grade air using a small unit (Sander model 200) with a 200 mg/h capacity. The dose of ozone applied is varied by changing the output of the ozone generator, while keeping the same air flow (160 mL/min) and the same ozonation time (10 min). The water sample to be ozonated is placed in a large 5L bubbler equipped with a fritted glass disk. The ozone at the output of the ozone generator, as well as the ozone at the reactor vent are trapped separately with different KI solutions which are titrated with sodium thiosulfate [5]. The dose of ozone transferred to the water sample is calculated as the difference between the amount of ozone added to the sample (applied dose) and the amount of ozone at the reactor vent. Ozone transfer efficiency was about 60%. In order to avoid any addition of sodium thiosulfate, which could constitute a source of interference [6], the ozonated samples are left to stand over night until the residual ozone completely dissipates.

Addition of chemical reagents

All the chemical reagents used are of analytical grade and are added to the water after ozonation. The remineralization (final alkalinity of 100, 175 and 250 mg/L CaCO₃) is achieved using a 1M solution of NaHCO₃. Disodium phosphate is added to the samples so as to obtain a sodium ion concentration equivalent to that of the remineralized samples at 100 and 250 mg/L CaCO₃ with NaHCO₃. In this case, the pH of the samples is also adjusted to the target values (7.8 and 8.4) with phosphoric acid. Three phosphate buffers (pH 6.5, 7.5 and 8.5) were prepared using Na₂HPO₄ and KH₂PO₄ so as to obtain the same sodium ion concentration in all of the buffers. The same quantity of these buffers is then added to the water samples (1% v/v), which makes it possible to maintain a 23mg/L concentration of sodium ions in all of the samples. In cases where the pH was readjusted after remineralization, phosphoric acid was used to lower the pH.

DOC Measurement

Dissolved organic carbon (DOC) is measured using a Dohrmann DC-180 analyzer calibrated with a KHP (C₈H₅O₄K) solution containing 10 mg/L of carbon. An intermediate calibration with 2 mg/L of carbon enables us to verify the linearity of the

apparatus. The samples to be analyzed are first filtered with borosilicate glass filter (porosity of 0.7 micrometer; Millipore PFG 504700) in order to minimize carbon contamination [7 , 8]. The filtering apparatus is treated with sulfochromic acid, while the sampling vials and the filters are heated to 500° C for 4 hours and 1 hour respectively. The samples that have to be stored are treated with a preservative (10% sodium azide solution) of 0.2 mL per 50 mL sample before being refrigerated at 4° C.

BDOC Measurement

The method selected for this study is a modified version of the Joret-Levi method [9, 10]. In order to determine BDOC, a 800 mL water sample to be analyzed is put in contact with 36g of colonized SIRAN rinsed thoroughly beforehand with SA filtered water then with the sample. Preliminary tests showed that the SIRAN/water ratio of 36g/800 mL was quite appropriate. The DOC of the sample is analyzed before (DOC_w) and after (DOC_{ws}) it is put in contact with the SIRAN. The test is performed if the difference between DOC_w and DOC_{ws} is less than 0.1 mg/L. The initial DOC (DOC_0) is defined as the average of DOC_w and DOC_{ws} . The tests are performed in duplicate at room temperature in 1L brown glass bottles, agitated at 85 rpm (Innova 2300 platform agitator) without aeration. $(NH_4)_2SO_4$ and KH_2PO_4 at final concentrations of 2.8 and 0.13 mg/l, respectively, were added to the sample to ensure an adequate nitrogen and

phosphorus supply. The DOC of each sample is analyzed in duplicate (two samplings per bottle) every 2 or 3 days until the minimum DOC value (DOC_m) is obtained. The BDOC value is then calculated as the difference between the initial and minimal DOC values.

Adaptation of the biomass

In order to confirm the possibility of adapting the biomass to remineralized waters, the original source of colonized SIRAN was divided into 4 parts; one of the parts continued to be supplied with base water, whereas the other 3 parts were supplied with water remineralized at 100, 175 and 250 mg/L CaCO_3 of alkalinity, respectively.

RESULTS

DOC Measurement

Figure 4.2 shows the DOC values found in remineralized and non-remineralized water samples (average of 4 measurements). With or without prior acidification, no significant difference in results was observed. Therefore, the addition of sodium bicarbonate to the water did not affect the DOC analysis.

Measurement of BDOC with the base water-adapted biomass

Figure 4.3a shows the evolution of DOC in three samples (one non-remineralized sample and two remineralized samples) of the same ozonated water during the incubation period. Figure 4.3b shows the BDOC values obtained from these same samples. Compared with the base sample, the biological elimination of DOC is nearly unaffected when the water is remineralized at 100 mg/L CaCO_3 of alkalinity. On the other hand, in the case of remineralization at 250 mg/L CaCO_3 of alkalinity, the DOC elimination is significantly slowed after 2 or 3 days of incubation, thus demonstrating the existence of an inhibition of bacterial activity. As a result, the amount of BDOC measured is much lower.

Figure 4.4 shows the BDOC values found in samples where the sodium ion concentration was increased using NaHCO_3 (remineralization at 100 and 250 mg/L CaCO_3 of alkalinity) or Na_2HPO_4 . In either case, the amounts of BDOC decreased with increasing sodium ion concentrations. However, the BDOC values found when using Na_2HPO_4 were even lower than those obtained with NaHCO_3 . This suggests that the impact of the anion accompanying the sodium ion in bacterial inhibition (if it exists) is more significant in the case of HPO_4^{2-} than in the case of HCO_3^- .

The BDOC values obtained from samples buffered at pH 6.5, 7.5, and 8.5, whose sodium ion concentration were kept at a constant value of 23 mg/L, are presented in figure 4.5. An increase in the BDOC values measured was observed from pH 6.5 to 7.5, whereas at pH 7.5 and 8.5 the BDOC values were similar.

In figure 4.6, the BDOC values found in the remineralized samples (100 and 250 mg/L CaCO_3 of alkalinity) are compared to those of the reference samples whose pH was readjusted to 7 after remineralization. Again we noted a decrease in BDOC value with the increase in sodium ion concentration, but also a decrease in the BDOC value when the pH was lowered to its initial value. The negative impact was more significant, however, in the case of the increase in sodium ion concentration.

BDOC measurement with remineralized water-adapted biomass

Figure 4.7 shows the ratio of BDOC measured in remineralized water to the BDOC measured in the water without remineralization ($BDOC_R/BDOC_B$). Results from four series of tests are grouped according to the preconditioning period applied to the fixed biomass. The first set of results obtained without any acclimatization of the biomass (0 day) clearly demonstrates the impact of increasing alkalinity on BDOC values. After 45 days of acclimatization, results evolve according to a different trend. In the case of the biomass adapted to high concentration of alkalinity (175 and 250 mg/l $CaCO_3$), measured BDOC values increased significantly but remained below the reference values. This is not the case for the sample in which the alkalinity was adjusted to a moderate value of 100 mg/l $CaCO_3$. The ratio of $BDOC_R/BDOC_B$ for this water actually diminished. After 80 days of conditioning, the values of ratios reached or exceeded the 100 % equivalence, suggesting that the interference caused by the bicarbonate became negligible. It appears that a period between 45 and 80 days of acclimatization is sufficient for an efficient heterotrophic bacteria biomass to be established. Results obtained using a fixed biomass conditioned to the various alkalinity levels for 120 days confirm this conclusion.

DISCUSSION

Due to the simplicity of its implementation, sodium bicarbonate is often used in the remineralization treatment of water. In addition to increasing the alkalinity of the water, the addition of sodium bicarbonate is accompanied by a rise in pH and an increase in the water sodium ion concentration. Under laboratory conditions, the addition of sodium bicarbonate does not impact on the measurement of DOC using a persulfate oxidation (figure 4.2). However, during all of the tests performed, it appears that the addition of sodium bicarbonate to the water affects the BDOC values measured using fixed bacterial biomass when the biomass is not adapted to the new physico-chemical characteristics of the water.

Salinity is recognized as a parameter affecting the growth and survival of bacteria in aquatic environment. Sodium ions in particular are involved in the trans-membrane transport mechanisms of bacteria [11, 12]. Since water from the Sainte-Rose plant has a low sodium content (about 3 mg/L), the addition of sodium ions to the water is liable to influence the activity of the indigenous bacterial flora that is well-adapted to the initial water. Whereas an increase in sodium ions to 40 mg/L has only a slight impact on the BDOC value (decrease of 0.1 to 0.2 mg/L C), an increase in sodium ions to 109 mg/L leads to a considerable reduction of the measured BDOC value (0.4 to 0.6 mg/L C) (Figures 4.3 and 4.7). The biomass responsible for the degradation of organic carbon

during BDOC measurement is composed of a wide variety of heterotrophic bacteria. These bacteria probably have different sensitivities profiles with respect to salinity, and therefore do not have the same survival capacity when salinity is increased. For example, it has been demonstrated [13] that the survival of *E. coli* in sea water depends on its ability to overcome the osmotic shock before adapting to the salinity. During our tests, monitoring the biological elimination of DOC suggests that the addition of NaHCO_3 affects the bacterial degradation of organic carbon. This resulting in slower removal kinetics. It is probable that early during incubation some of the most sensitive bacteria undergo physiological perturbations resulting in the halting of trans-membrane transport of carbohydrates substrate as a result of increasing sodium concentrations with NaHCO_3 [11, 12]. During incubation we have first observed a decrease of DOC followed, in many cases, by a later rise of DOC. This rise occurs sooner in remineralized samples than in non-remineralized samples. This suggests that bacterial mortality may happen in a shorter period in remineralized samples even though the substrate was not completely exhausted.

The addition of sodium bicarbonate to the water gives the latter a buffer capacity. It has been pointed out [14] that brutal exposure to a buffered medium causes the equivalent of a thermal (cold) shock which can be fatal for certain bacteria. In the present case, it is difficult to say whether the bicarbonate ions play any role in the inhibiting effect of sodium bicarbonate. Nevertheless, the addition of sodium ions to the water in the form of disodium phosphate (Na_2HPO_4) showed that the HPO_4^{2-} ion is more harmful

than the HCO_3^- ion (Figure 4.4). A similar inhibiting effect of the phosphate was reported by [15] who observed a deterioration in the respiratory activity of three strains of bacteria following an increase in phosphate concentration. The increase in sodium ion concentration to 40 mg/L and 109 mg/L led to a phosphate increase of 0.8 mM and 2.3 mM respectively. If we also take into account the increase due to the use of phosphoric acid to adjust the pH, the resulting phosphate concentration could have been sufficiently high to cause some inhibition of the heterotrophic biomass respiratory activity.

pH is also a parameter that influences the growth and survival of bacteria. By buffering the water at pH 6.5, 7.5 and 8.5 while maintaining the same sodium ion concentration (23 mg/L), the BDOC values were much better at pH 7.5 and 8.5 (Figure 4.5). In addition, the reduction of pH from 7.8 to 7 or from 8.4 to 7 after remineralization resulted in a reduction of BDOC values in both cases (Figure 4.6). We can therefore conclude that in the presence of a critical concentration of sodium, bacteria are less affected when the pH is high. Huq et al [16] have demonstrated that an alkaline pH (8.5) was optimal for the fixation and multiplication of *V. Cholerae* in a salty environment, compared to pH 6.5 and 7.5. Rael and Frankenberger Jr. [17] have also reached the conclusion that microorganisms have a greater tolerance for salinity when pH values are above neutral. However, it is most likely that the phosphate also played a role in the results we obtained. In effect, the reduction of pH to 7 was achieved using phosphoric acid; the buffers were prepared using the same amount of Na_2HPO_4 (0.05 mol/L) and

varying the amount of KH_2PO_4 , which resulted in a greater final phosphate concentration in the pH 6.5 buffer (300mM) than in the pH 7.5 (75 mM) and 8.5 (52.5 mM) buffers. Since the same volume of buffer is added to the samples, the phosphate quantity introduced in the samples buffered at pH 6.5 (3 mM) is 4 times greater than in the samples buffered at pH 7.5 (0.75 mM) and almost 6 times greater than in the samples buffered at pH 8.5 (0.525 mM). However, it should be noted that all of these concentrations were much weaker than those reported in the study of Pyle et al. [15] who demonstrated that both pH and phosphate may influence respiratory activity. Moreover, shift of pH may also affect the activity of the exoproteolytic enzymes of the heterotrophic bacteria [18].

The fixed biomass on the SIRAN is capable of adapting to the new physico-chemical characteristics of the remineralized waters; however, the period of adaptation appears to be long. Our results demonstrated that 45 days were not sufficient for the biomass to completely adapt to its new environment (Figure 4.7). The adaptation process also appears to be the result of bacterial selection, with the most sensitive species being eliminated in favor of the less sensitive species. The higher the inhibitor effect of the remineralization, the more rapid the selection as pointed out by the results shown in Figure 6.

With a non-acclimated biomass, the most susceptible part of the bacterial biomass in the highly remineralized batch incubation (175 and 250 mg/L CaCO₃) may be rapidly eliminated during the period of incubation (about 15 days). The remaining bacteria may not constitute an efficient biodegradation potential. This results in an underestimation of the BDOC value. In the sample remineralized with 100 mg/l CaCO₃, the osmotic shock may not be brutal enough to kill most of the indigenous bacteria but may affect the heterotrophic activity resulting in lower BDOC reading.

During the acclimation procedure, fresh substrate is provided to the fixed bacterial biomass on a semi continuous basis and resilient species are provided with sufficient time and substrate to adapt and multiply. After prolonged exposure during 45 days or more of acclimatization, the bacterial biomass will likely have developed the enzymatic capacity and the critical biomass amount to degrade organic carbon at a high rate. On the other hand, in the case of the biomass acclimated to water remineralized with 100 mg/l CaCO₃, the establishment of an effective bacterial biomass is slower. A period of 45 days of acclimatization is not sufficient to restore full biodegradation capacity and ensure an adequate estimate of BDOC.

BDOC ratios ($BDOC_R/BDOC_B$) measured after 80 and 120 days of acclimatization of the biomass strongly suggest that the fixed bacterial biomass can adapt

to these changes of water quality . Although it is difficult for us to determine the exact time when the adaptation was complete, it is interesting to note that, from a practical point of view, if we suppose that the use of DOC in testing BDOC by fixed bacteria simulates biological filtration, we can expect that the introduction of sodium bicarbonate remineralization at the beginning of this process will lead to the destabilization of the process for certain time, corresponding to the period of adaptation of the biomass already established. Along the same line of thought, one could say that in facilities that use sodium bicarbonate remineralization, particular attention must be brought to the conditions of analyzing BDOC.

CONCLUSIONS

Sodium bicarbonate remineralization treatment of water with low mineralization and low sodium content can affect the BDOC measurement of the water when a fixed biomass adapted to the initial physico-chemical characteristics of the water is used. This interference is probably attributable to a combination of factors such as the increase of the sodium ion concentration and the increase in the pH of the water. The greater the mineralization, the greater the interference. However, a prior conditioning of the biomass to the new characteristics of the water is possible and makes it possible to eliminate this interference.

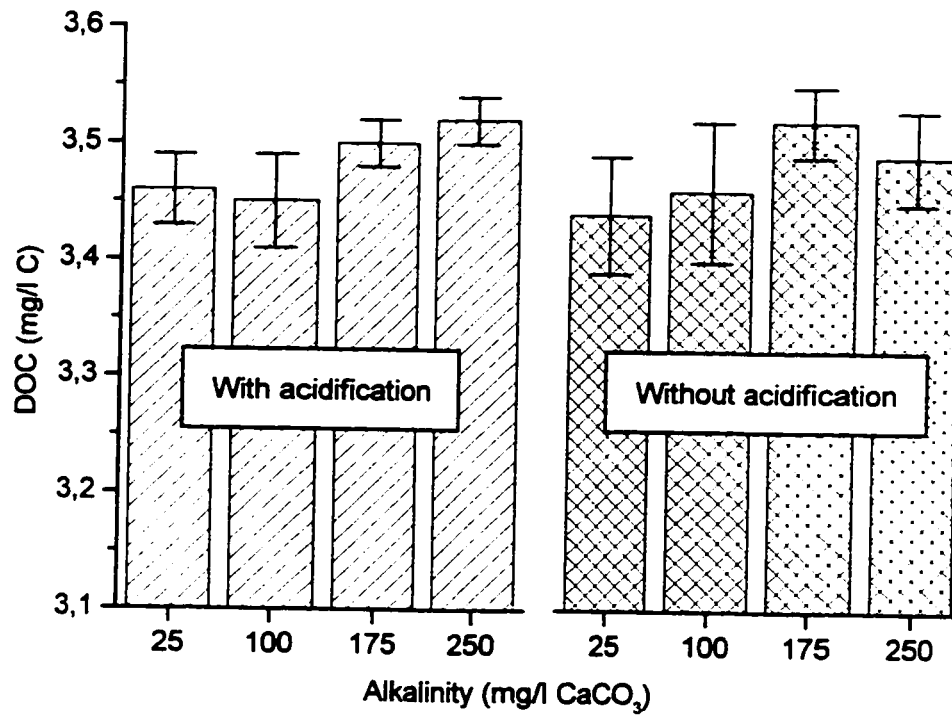


Figure 4.2 : Effect of remineralization with NaHCO₃ on the measured values of DOC

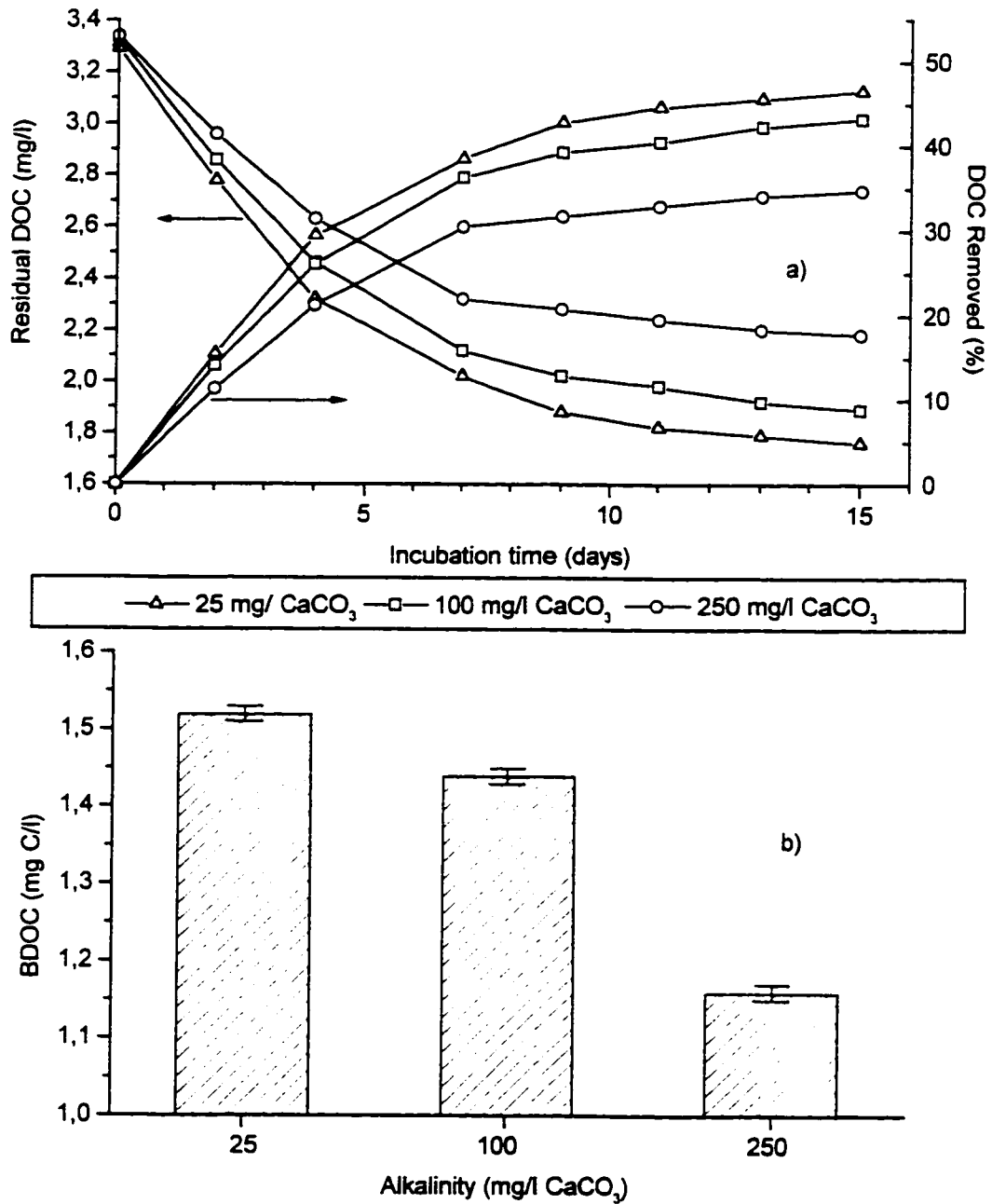


Figure 4.3 : Effect of remineralization with NaHCO₃ : a) On elimination of DOC during incubation ; b) On measured value of BDOC

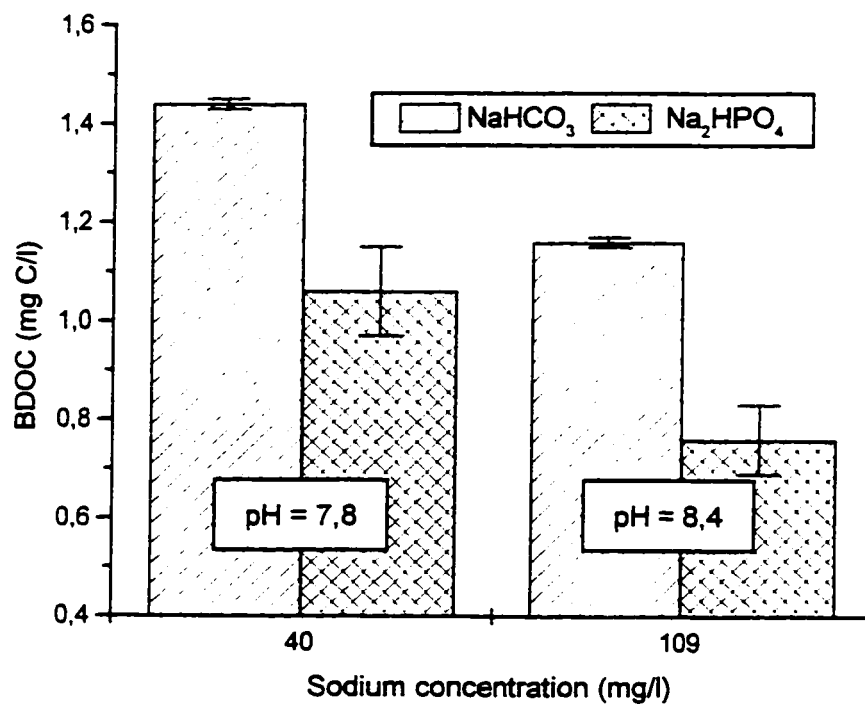


Figure 4.4 : Comparative effect of the addition of NaHCO_3 and Na_2HPO_4 on the measured value of BDOC

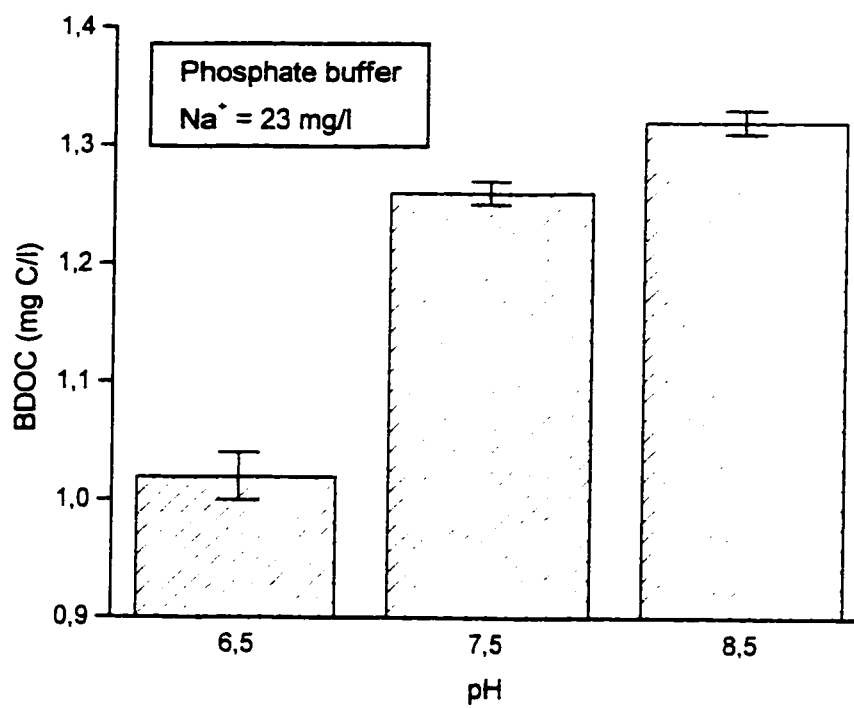


Figure 4.5 : Effect of pH on the measured value of BDOC

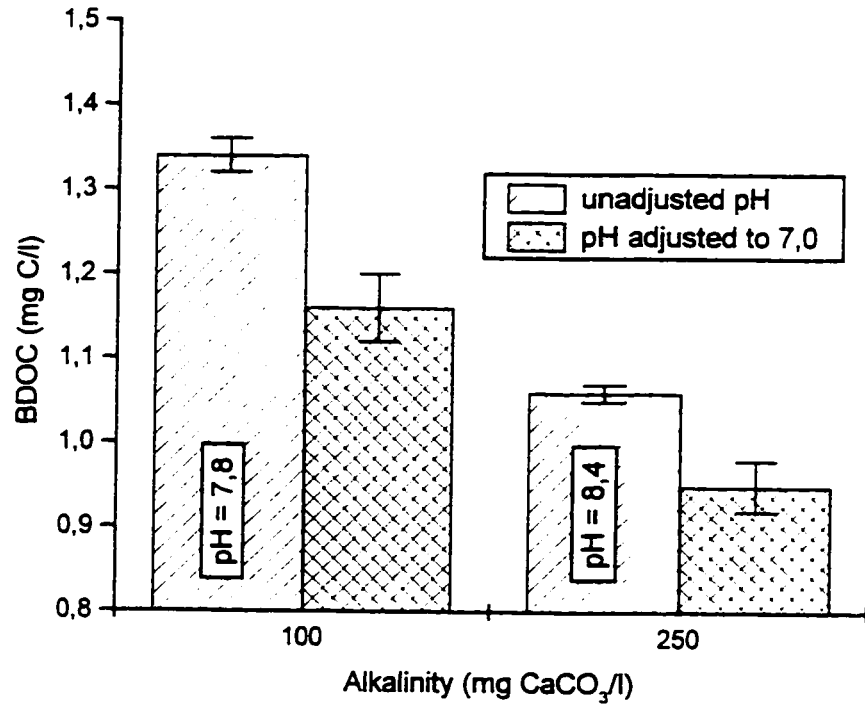


Figure 4.6 : Effect of the adjustment of pH after remineralization on the measured value of BDOC

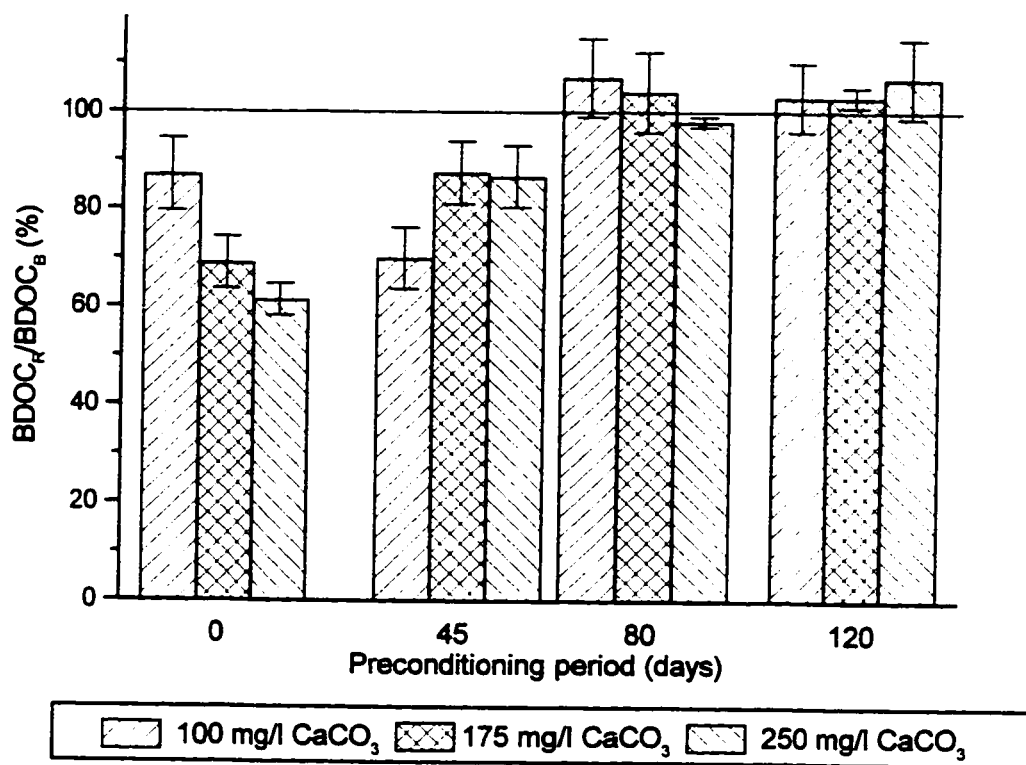


Figure 4.7 : Impact of the adaptation of the biomass to alkalinity on the measured values of BDOC

BIBLIOGRAPHY

- Villessot, D., Les filières de traitement des eaux douces. T.S.M.-L'Eau, 1990. 85(4): p. 211-218.
- Collienne, R., Reminéralisation d'une eau de surface en vue de corriger son caractère agressif. Tribune du Cebedeau, 1972. 343-344: p. 296-312.
- Paillard, H., B. Legube, and M. Doré, Effects of Alkalinity on the Reactivity of Ozone Towards Humic Substances and Manganese. Aqua, 1989. 38(1): p. 32-42.
- Paillard, H., B. Legube, and G. Gouesbet, Une filière de traitement pour l'élimination poussée de la matière organique, des précurseurs de THM et du manganèse. Gaz-Eaux-Eaux usées, 1989. 9: p. 577-595.
- APHA, AWWA, and WEF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th edition ed. 1992, Washington, D.C.
- MacLean, R.G., et al., Thiosulfate Interference in the Biodegradable Dissolved Organic Carbon Assay. Water Research, 1996. 30(8): p. 1858 - 1864.
- Kaplan, L.A., A field and laboratory procedure to collect, process and preserve freshwater samples for dissolved organic carbon analysis. Limnol. Oceanog., 1994. 39(6): p. 1470-1476.

- Servais, P., A. Barillier, and J. Garnier, Determination of the biodegradable fraction of dissolved and particulate organic carbon in waters. *Annls Limmol.*, 1995. 31(1): p. 75-80.
- Joret, J.C. and Y. Lévi, Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique. *Tribune du Cebedeau*, 1986. 510(39): p. 3-9.
- Joret, J.C., et al. Rapid Method for Estimating Bioeliminable Organic Carbon in Water. in *AWWA 1988 Annual Conference*. 1988. Orlando- Florida.
- Roth, W.G., et al., Restauration of Cell Volume and Reversal of Carbohydrate Transport and Growth Inhibition of Osmotic Upshocked. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1985. 126: p. 442-449.
- Roth, W.G., M.P. Leckie, and D.N. Diietzler, Osmotic Stress Drastically Inhibits Active Transport of Carbohydrates by *Escherichia Coli*. *Biochem. Byophys. Res. Commun.*, 1985. 126: p. 434-441.
- Gauthier, M.J., P. Thomas, and P.M. Munro, Modification de la structure des enveloppes et du contenu en protéines d'*Escherichia coli* en survie dans l'eau de mer. *Canadian Journal of Microbiology*, 1989. 35: p. 843-849.
- Postgate, J.R., Variability Measurements and the Survival of Microbes under Minimum Stress. *Advance Microbiology and Physics*, 1967. 1: p. 2-23.
- Pyle, B.H., S.C. Broadaway, and G.A. McFeters, Factors Affecting the Determination of Respiratory Activity on the Basis of Cyanoditoyl Tetrazolium Chloride Reduction

with Membrane Filtration. *Applied Environmental Microbiology*, 1995. 61(2): p. 4304-4309.

Huq, A., et al., Influence of Water Temperature , Salinity and pH on Survival and Growth of Toxigenic *Vibrio cholerae* Serovar O1 Associated with Live Copepod in Laboratory microcosms. *Applied Environmental Microbiology*, 1984. 42(2): p. 420-424.

Rael, R.M. and W.T. Frankenberger Jr, Influence of pH, Salinity and Selenium on the Growth of *Aeromonas Veronii* in Evaporation Agriculture Drainage Water. *Water Research*, 1996. 30(2): p. 422-430.

Atlas, R.M. and R. Bartha, *Microbial Ecology : Fundamentals and applications*. 3 ed. 1993: The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc. 563.

4.3 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

4.3.1 PRODUCTION DU CODB AU COURS DE L'OZONATION

Ce paragraphe présente les résultats concernant l'influence de la reminéralisation sur la production de matière organique biodégradable au cours de l'ozonation. L'évolution de la biodégradabilité de la matière organique a été évaluée par les paramètres suivants: absorbance UV; CODB; oxalate. Les résultats de l'étude sont développés dans le projet d'article scientifique (ci-dessous) soumis à la revue Water Research et qui s'intitule: **Influence de la reminéralisation sur l'évolution de la biodégradabilité de la matière organique naturelle au cours de l'ozonation.**

Influence de la reminéralisation sur l'évolution de la biodégradabilité de la matière organique naturelle au cours de l'ozonation

Charles J. Zoungrana ¹, Raymond Desjardins ¹ et Michèle Prévost ¹

¹ École Polytechnique de Montréal, CP 6079, Succursale Centre-ville, Montréal, (Québec), Canada, H3C 3A7.

Tel 514 340 4505

Fax 514 340 5918

Email : rdesjardins@mail.polymtl.ca

RÉSUMÉ

Des essais ont été faits afin de montrer les effets de la reminéralisation sur l'évolution de la biodégradabilité de la matière organique naturelle au cours de l'ozonation. Pour atteindre cet objectif, nous avons fait quatre séries d'essais sur les effluents d'un des filtres à sable et anthracite de l'usine Sainte-Rose (Ville de Laval, Canada). Lors de chacune de ces quatre séries d'essais nous avons séparé l'échantillon en quatre fractions. La première fraction n'a pas été modifiée : c'est l'eau de base qui a une alcalinité de 25 mg/l CaCO₃. Les trois autres fractions ont été reminéralisées afin d'ajuster leurs alcalinités à des valeurs respectives de 100, 175, et 250 mg/l CaCO₃ en ajoutant des quantités croissantes de bicarbonate de sodium. Par la suite, chacune de ces fractions a été ozonée en utilisant la même dose d'ozone. Après ozonation, nous avons

mesuré l'absorbance UV, l'oxalate, et le CODB. Ces essais ont été faits à quatre reprises à un mois d'intervalle en utilisant des eaux filtrées différentes. Une dose d'ozone de 0,2 mg O₃/mg COD a été utilisée pour la première série d'essais. Pour les séries suivantes, les doses d'ozone ont été respectivement de 0,5 ; 0,8 et 1,0 mg O₃/mg COD.

Ces essais ont donné les principaux résultats suivants. Dans une même série d'essais (dose d'ozone fixe, alcalinité variant de 25 à 250 mg/ CaCO₃) l'abattement de l'absorbance UV augmente avec l'alcalinité. Ainsi lors de la première série d'essais cet abattement passe d'environ 40 % dans les eaux non reminéralisées à 50 % dans les eaux reminéralisées à 250 mg/l CaCO₃. De plus, nous observons un abattement qui augmente d'une série d'essais à l'autre. Cela est normal puisque la dose d'ozone augmente . Ainsi, lors de la dernière série d'essais, alors que la dose d'ozone est de 1,0 mg O₃/mg COD, l'abattement d'absorbance UV varie de 60 % à 70 % .

La reminéralisation affecte aussi la production d'oxalate et de carbone organique dissous biodégradable (CODB). Ainsi, dans une même série d'essais, les productions d'oxalate et de CODB augmentent en fonction de l'alcalinité. Lorsqu'on compare les résultats obtenus à partir d'une eau non reminéralisée avec ceux obtenus à partir d'une eau reminéralisée à 250 mg/l CaCO₃ nous observons des augmentations respectives de 56 % et 46 % pour l'oxalate et le CODB (lors de la troisième série d'essais). Il est normal que ces deux paramètres évoluent dans le même sens puisque l'oxalate est fortement

biodégradable. L'analyse de l'ensemble des résultats a d'ailleurs montré une relation linéaire entre l'oxalate et le CODB. Nous avons aussi observé une corrélation entre le CODB et l'absorbance UV.

MOTS CLÉS : Absorbance UV ; Ozonation ; Biodégradabilité ; Reminéralisation ; Carbone organique dissous ; COD ; Carbone organique dissous biodégradable ; CODB ; Oxalate

ABSTRACT

Tests were carried out in order to show the effects of remineralization on the evolution of the biodegradability of natural organic matter during ozonation. To achieve this objective, we conducted four series of tests on the effluents of one of the sand-anthracite filters at the Ste-Rose plant (City of Laval, Canada). In performing these four series of tests, the sample was divided into four portions. The first portion was not modified : this was the basic water with an alkalinity of 25 mg/l CaCO_3 . The other three portions were remineralized in order to adjust their alkalinities to values of 100, 175 and 250 mg/l CaCO_3 , respectively by adding increasing quantities of sodium bicarbonate. Then, each of these portions was ozonated using the same ozone dose. After ozonation, we measured UV absorbance, and the amounts of oxalate and BDOC. These tests were performed four times at one-month intervals using different filtered waters. An ozone

dose of 0.2 mg O₃/mg DOC was used for the first series of tests. The ozone doses for the other series were 0.5, 0.8 and 1.0 mg O₃/mg DOC respectively.

These tests gave the following principal results. In one serie (fixed ozone dose and an alkalinity varying between 25 and 250 mg/CaCO₃), the reduction in UV absorbance increased with alkalinity. Thus, for the first series of tests, this reduction measured 40% in non-remineralized waters and increased to 50% in remineralized waters to 250 mg/l CaCO₃. In addition, we observed that the reduction increased from series to series. This is normal, since the ozone dose also increased from series to series. Thus, for the first series of tests, when the ozone dose was 1,0 mg O₃/mg DOC, the reduction in UV absorbance varied between 60% and 70%. Remineralization also affects the production of oxalate and of biodegradable organic carbon (BDOC). Thus, in one series of tests, oxalate production and BDOC production increased as a function of alkalinity. When the results obtained for a non-remineralized water are compared with those obtained for a water remineralized at a concentration of 250 mg/l CaCO₃, we observe increases of 56% and 46% for the oxalate and the BDOC respectively (third series of tests). Is is normal for these two parameters to evolve in the same way since the oxalate is strongly biodegradable. Analysis of all the results has in fact shown that the relation between the production of oxalate and the production of BDOC is linear. We also observed a correlation between the concentration of BDOC and UV absorbance.

KEY WORDS : UV absorbance ; ozonation ; remineralization. ; biodegradability ; dissolved organic carbon ; DOC ; biodegradable dissolved organic carbon ; BDOC ; oxalate.

INTRODUCTION

L'utilisation de l'ozone dans le traitement des eaux de consommation connaît un intérêt grandissant depuis ces dernières décennies. En effet, l'ozone possède le potentiel rédox le plus élevé parmi les oxydants généralement utilisés. C'est un désinfectant puissant qui est capable de détruire plusieurs polluants chimiques, d'éliminer la couleur, les goûts et les odeurs. Cependant, l'ozonation accroît la biodégradabilité de la matière organique naturelle (MON) (Bablon *et al.*, 1987 ; Langlais *et al.*, 1991 ; Prévost *et al.*, 1990a ; van der Kooij *et al.*, 1982 ; Werner et Hamsch, 1986) ce qui peut stimuler la recroissance bactérienne dans les réseaux de distribution. L'ozonation est donc souvent suivie d'une filtration biologique qui permet d'éliminer la fraction biodégradable de la matière organique et de produire ainsi une eau biologiquement plus stable.

Au cours de l'ozonation de la MON, on observe une diminution des composés à masse moléculaire élevée, une augmentation des composés à faible masse moléculaire (Amy *et al.*, 1988 ; Langlais *et al.*, 1991 ; Meijers, 1977; Veenstra *et al.*, 1983), ainsi qu'une réduction de l'absorbance UV (Croué, 1987; Gilbert, 1987; Gilbert, 1988 ; Langlais *et al.*, 1991 ; Meijers, 1977). L'action de l'ozone sur les composés organiques peut suivre deux voies (Staehelin et Hoigné, 1985). Il peut agir directement sous forme moléculaire, ou indirectement par des entités radicalaires issues de la décomposition de l'ozone. L'oxydation radicalaire est peu sélective et prédomine quand les conditions sont

favorables à la décomposition de l'ozone (pH élevé, présence de rayonnements ultraviolets ou de peroxyde d'hydrogène, présence de substances humiques). L'oxydation moléculaire, par contre, est hautement sélective et est favorisée à pH acide ou en présence de pièges à radicaux tels que les carbonates et bicarbonates.

Il apparaît donc que l'alcalinité bicarbonatée des eaux naturelles est un paramètre qui peut influencer significativement l'efficacité de l'ozonation. Dans le cas des eaux faiblement minéralisées, plusieurs auteurs ont indiqué que l'addition de bicarbonates entraînait un meilleur abattement des précurseurs de sous-produits de désinfection (SPD) et du manganèse par l'ozonation (Croué, 1987 ; Paillard *et al.*, 1989a; Paillard *et al.*, 1989b; Reckhow *et al.*, 1986). Ainsi, une reminéralisation précédant l'étape d'ozonation pourrait être une solution bénéfique pour les exploitants d'usines traitant des eaux de faible minéralisation. Cependant, si on veut arriver à une optimisation plus globale des filières de traitement, il est nécessaire de mieux connaître l'effet d'une telle reminéralisation sur la production de matière organique biodégradable lors de l'ozonation.

L'objectif de ce travail est donc d'évaluer l'influence d'une reminéralisation sur l'évolution de la biodégradabilité de la MON au cours de l'ozonation. Cette étude a été réalisée en laboratoire en utilisant une eau de surface en cours de potabilisation.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Afin de tenir compte de la variabilité saisonnière de la MON dans l'eau, quatre séries d'essais ont été réalisées à intervalles de 1 mois (février à mai 1996) en utilisant une dose d'ozone variant d'une série d'essais à l'autre.

Caractéristiques des eaux étudiées

Les échantillons d'eau ont été prélevés à la sortie du filtre à sable et anthracite (SA) N°1 de l'usine Ste-Rose (Québec, CANADA). Cette usine puise ses eaux brutes dans la rivière des Mille-Iles. Ces eaux brutes ont une faible minéralisation (alcalinité de 25 à 35 mg/L CaCO₃, dureté de 30 à 50 mg/L CaCO₃); après floculation-décantation, l'alcalinité des eaux est généralement inférieure à 25 mg/L CaCO₃. Les caractéristiques des échantillons d'eau prélevés sont présentées au tableau 4.2.

Reminéralisation de l'eau

Pour chaque série d'essais, trois échantillons d'eau ont été reminéralisés avec du bicarbonate de sodium (solution 1M) pour atteindre respectivement une alcalinité de 100, 175 et 250 mg/L CaCO₃. Un échantillon non reminéralisé est utilisé comme témoin. La reminéralisation induit une hausse du pH de l'eau (pH final de 7,8; 8,2 et 8,4 correspondant respectivement aux alcalinités indiquées ci-dessus); cependant, le pH des

échantillons reminéralisés n'est pas réajusté à sa valeur initiale afin de mieux refléter les conditions de traitement en usine.

Ozonation

L'ozonation est réalisée dans un système exploité en semi-continu (échantillon d'eau en cuvée et débit d'ozone en continu) à la température de la pièce (environ 21°C). L'ozone est produit à partir d'air zéro grâce à un petit ozoneur (Sander modèle 200) ayant une capacité de 200 mg/h. La dose d'ozone appliquée est variée en changeant la production de l'ozoneur mais en maintenant le même débit d'air (160 mL/min) et le même temps d'ozonation (10 min). Tel qu'illustré à la figure 4.8, l'échantillon d'eau à ozoner est placé dans un barboteur de 5 L muni d'un disque en verre fritté. L'ozone à la sortie de l'ozoneur ainsi que l'ozone à l'évent du réacteur sont introduits séparément dans des solutions de KI et la dose d'ozone transférée à l'échantillon d'eau est calculée comme la différence entre la quantité d'ozone introduite dans l'échantillon (dose appliquée) et la quantité d'ozone à l'évent du réacteur. Afin d'éviter toute addition de thiosulfate de sodium qui pourrait constituer une source d'interférence lors de l'analyse du CODB (MacLean *et al.*, 1996), les échantillons ozonés sont laissés au repos jusqu'à dissipation complète de l'ozone résiduel (pendant une nuit).

Méthodes analytiques

L'alcalinité est mesurée par titrage en utilisant une solution d'acide sulfurique 0,02N (APHA *et al.*, 1992). Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre Accumet 910 (Fisher Scientific).

L'ozone à la sortie de l'ozoneur ainsi que l'ozone à l'évent du réacteur sont analysés par iodométrie (APHA *et al.*, 1992). L'ozone résiduel dans les échantillons d'eau est analysé par la méthode colorimétrique à l'indigo (APHA *et al.*, 1992).

L'absorbance UV est déterminée à 254 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Spectronic 1001 Plus (Milton Roy).

Le carbone organique dissous (COD) est mesuré à l'aide d'un analyseur Dohrmann DC-180 étalonné avec une solution de KHP ($C_8H_5O_4K$) à 10 mg/L de carbone. Un étalon intermédiaire à 2 mg/L de carbone a permis de vérifier la linéarité de l'appareil. Les échantillons à analyser sont préalablement filtrés sur filtre de 0,7 μm en verre borosilicate (Millipore PFG 504700). Ces filtres sont utilisés afin de minimiser la contamination carbonée (Kaplan, 1994 ; Servais *et al.*, 1995). L'appareil de filtration est traité avec de l'acide sulfochromique tandis que les fioles d'échantillonnage et les filtres sont chauffés à 500°C pendant 4 h et 1 h respectivement. Les échantillons qui doivent être

stockés reçoivent un préservatif (solution d'azide de sodium à 10%) à raison de 0,2 mL/50 mL d'échantillon avant d'être réfrigérés à 4°C (Kaplan, 1994).

La mesure du CODB est réalisée à la fois en utilisant des bactéries en suspension suivant le protocole de Servais *et al.* (1989) et en utilisant des bactéries fixées suivant une version modifiée du protocole de Joret et Lévi (1986). Dans ce dernier protocole, la biomasse est fixée sur du verre expansé (SIRAN), les flacons contenant les échantillons d'eau et le SIRAN colonisé sont agités à 85 RPM sans aération pendant 12 jours. Une description détaillée de ce protocole est présentée dans Zoungrana *et al.* (1996). La biomasse fixée a été préalablement adaptée à chaque type d'eau (eaux reminéralisées ou non) afin de ne pas affecter la mesure du CODB.

L'oxalate est analysé par chromatographie ionique à l'aide d'un appareil Dionex DX300 équipé d'un détecteur de conductivité, la soude étant utilisée comme éluent.

RÉSULTATS

Transfert et stabilité de l'ozone

Lors de chacune des quatre séries d'essais, chaque échantillon d'eau a été ozoné en appliquant une dose unique d'ozone variant d'une série d'essais à l'autre (1, 2, 3 et 5 mg/L respectivement). La dose d'ozone transférée à un échantillon, qui correspond en fait

à la dose réelle de traitement, est alors calculée telle que indiquée plus haut. La figure 4.9 montre les résultats d'ozone transféré et d'ozone résiduel. L'ozone résiduel est mesuré immédiatement à la fin du temps d'ozonation de 10 minutes. L'ensemble des résultats indique que, dans nos conditions expérimentales, l'augmentation des bicarbonates dans l'eau n'affecte pas le transfert de l'ozone. Cependant, le rendement de transfert de l'ozone est variable d'une série d'essais à l'autre (entre 50% et 65%). Ceci peut s'expliquer par la différence de concentration d'ozone appliquée, mais également par la différence de matière organique présente dans l'eau (nature et quantité) entre les séries d'essais. Puisqu'il n'y a pas de différence significative au niveau du transfert de l'ozone dans les échantillons à l'intérieur d'une même série d'essais, le traitement des échantillons lors des divers essais peut être représenté par les conditions moyennes figurant au tableau 4.3.

En ce qui concerne l'ozone résiduel, les résultats indiquent clairement que la quantité d'ozone moléculaire présente dans l'eau après la période d'ozonation augmente avec la concentration des bicarbonates, et cela malgré la hausse du pH des échantillons reminéralisés. Par exemple, pour la série d'essais du 25-03-96, l'ozone résiduel mesuré sur l'échantillon à 250 mg/L CaCO_3 d'alcalinité était presque le double (0,36 mg/L contre 0,20 mg/L) de celui mesuré sur l'échantillon à 25 mg/L CaCO_3 d'alcalinité. Cela témoigne de l'aptitude des ions bicarbonates à ralentir la décomposition de l'ozone en milieux aqueux. Ce phénomène a déjà été montré par quelques auteurs (Paillard *et al.*, 1989b; Reckhow *et al.*, 1986; Staehelin et Hoigné, 1985).

Abatement de l'absorbance UV

L'ozonation d'une eau naturelle entraîne généralement une diminution de l'absorbance UV causée en grande partie par les substances humiques contenues dans l'eau. La figure 4.10 montre les abattements de l'absorbance UV (254 nm) observés lors des différents essais. On peut voir que l'abattement croît avec la concentration de bicarbonates de l'eau quelque soit la dose d'ozone utilisée. Par exemple, pour la série d'essais du 26-02-96, l'abattement de l'absorbance UV est de 39% sur l'échantillon à 25 mg/L CaCO₃ d'alcalinité, alors qu'il se situe à 47%, 49% et 51% pour les échantillons à 100, 175 et 250 mg/L CaCO₃ d'alcalinité respectivement. Puisque l'élimination de l'absorbance UV (254 nm) reflète la diminution de l'aromaticité, on peut dire que l'attaque directe de l'ozone est plus efficace pour la destruction des structures aromatiques de la matière organique.

Minéralisation du COD

Dans le tableau 4.4, il apparaît que l'ozonation n'a aucun effet sur la concentration du COD lorsque les doses appliquées sont faibles (1 et 2 mg/L). Avec des doses plus élevées (3 et 5 mg/L) un abattement du COD est observé mais il reste très modeste (7,5% au maximum). Par ailleurs, l'abattement du COD observé est toujours plus élevé sur les échantillons non reminéralisés (c'est-à-dire alcalinité la plus faible). Même si les différences sont faibles, cette tendance systématique semble traduire le fait que dans une

eau naturelle de faible alcalinité, la réaction radicalaire de l'ozone peut être favorisée, indépendamment de la valeur du pH (Prévost *et al.*, 1990b; Reckhow *et al.*, 1986).

Production de l'oxalate

Parmi les sous-produits d'oxydation de la MON par l'ozone, on retrouve souvent les aldéhydes et les acides carboxyliques. L'oxalate, en particulier, est un acide carboxylique qui constitue un des produits finaux des réactions d'oxydation des composés organiques par l'ozone (Krasner *et al.*, 1996; Paillard *et al.*, 1988); il est également un composé reconnu comme étant réellement réfractaire à l'oxydation par l'ozone moléculaire (oxydation directe) (Doré et Legube, 1983). Nous avons quantifié la production de l'oxalate dans les échantillons d'eau après ozonation. Les résultats sont présentés à la figure 4.11. Pour tous les essais réalisés, il apparaît que la quantité d'oxalate formée augmente avec la concentration de bicarbonates dans l'eau. Ce phénomène pourrait être le résultat d'une production accrue d'oxalate due à la plus grande disponibilité de l'ozone (plus stable avec les bicarbonates), ou encore à une accumulation de l'oxalate en présence des bicarbonates qui empêcheraient sa destruction par les radicaux.

Production du CODB

L'évolution de la biodégradabilité de la MON au cours de l'ozonation a été évaluée à travers des mesures de CODB effectuées à la fois avec des bactéries en suspension et des bactéries fixées. La figure 4.12 présente les résultats obtenus. On y observe que la quantité de CODB mesurée est toujours plus importante sur les échantillons reminéralisés quelque soit la méthode de mesure utilisée; ce qui signifie que l'augmentation des bicarbonates influence la formation du CODB. Cependant, il faut noter que les différences sont plus marquées lorsque le CODB est analysé à l'aide de bactéries fixées. Par exemple, pour la série d'essais du 25-03-96, la différence de CODB mesurée entre les échantillons reminéralisés et l'échantillon non reminéralisé atteint un maximum de 32% avec une biomasse fixée, alors qu'il est de 25% avec une biomasse libre. Ceci peut s'expliquer par la différence d'efficacité entre les deux méthodes de mesure. En effet, plusieurs auteurs (Mathieu, 1992 ; Volk, 1994) ont déjà observé que le CODB mesuré avec une flore bactérienne fixée était toujours plus élevé que celui mesuré à l'aide d'une flore en suspension.

DISCUSSION

Les résultats présentés ici indiquent que les bicarbonates peuvent influencer les changements intervenant au sein de la MON au cours de l'ozonation. Du point de vue de la biodégradabilité, on observe des modifications dans la formation du CODB (Fig. 4.12), les quantités de CODB produites étant plus importantes lorsque la concentration en bicarbonates augmente.

L'accroissement de la production de CODB avec la concentration des bicarbonates pourrait être liée au mode d'attaque de l'ozone. En effet, comme montré à la figure 4.9, les ions bicarbonates stabilisent l'ozone dans l'eau, favorisant ainsi la voie d'attaque directe. Cette prédominance de l'attaque directe en présence de bicarbonates s'est révélée plus efficace quant à la destruction de l'aromaticité, c'est-à-dire de l'absorbance UV (Fig. 4.10). Quelques auteurs (Gilbert, 1988 ; Volk *et al.*, 1993a) ont indiqué que les meilleures conditions d'ozonation pour produire de la matière organique biodégradable sont celles qui assurent un abattement maximal de l'absorbance UV (254 nm) tout en laissant des traces d'ozone résiduel. Si nous représentons la biodégradabilité de la matière organique (CODB/COD) après ozonation en fonction de son absorbance UV (Fig. 4.13), il apparaît que l'augmentation de la biodégradabilité de la matière organique oxydée se traduit par une décroissance de son absorbance UV, rapide dans un premier temps puis lente par la suite. Une relation similaire a été trouvée par Gilbert

(1987 et 1988) à partir de composés aromatiques et d'acides humiques. Ce dernier a par ailleurs mis en évidence que l'absorbance UV se stabilisait finalement à une valeur (valeur résiduelle) qui correspond au niveau maximal de changement de l'aromaticité.

La différence de production du CODB pourrait être aussi liée à la minéralisation du COD. Nous avons observé qu'avec de fortes doses d'ozone, la minéralisation du COD était plus importante lorsqu'il y avait peu de bicarbonates dans l'eau (Tab. 4.4). Cela indique que dans ces conditions, la réaction radicalaire de l'ozone est favorisée. Il est donc possible que dans ce cas, la réduction du COD soit attribuable à la minéralisation d'une fraction du CODB formé. En effet, plusieurs composés du CODB (acides carboxyliques, aldéhydes) sont facilement minéralisables par les radicaux alors qu'ils ne réagissent pratiquement pas avec l'ozone moléculaire (Hausler *et al.*, 1990 ; Paillard *et al.*, 1988; Schecter et Singer, 1995). Ces résultats peuvent être alors rapprochés à ceux obtenus par Volk *et al.* (1993b) qui ont montré que l'oxydation par l'ozone seul entraîne plus de production de CODB que l'oxydation par le couple ozone-peroxyde d'hydrogène.

Les différences de quantités de CODB formées entre échantillons à faibles concentrations en bicarbonates et échantillons à fortes concentrations en bicarbonates pourraient être enfin liées à une différence dans la nature des sous-produits générés par l'ozonation. Les aldéhydes et les acides carboxyliques sont des composés spécifiques de la matière organique biodégradable (MOB) que l'on rencontre fréquemment à la suite de

l'ozonation. Le groupe des acides carboxyliques, à l'intérieur duquel l'oxalate occupe une place importante, peut représenter une fraction importante de la MOB (10 à 14% du CODB) (Huck *et al.*, 1996 ; Krasner *et al.*, 1996; Niquette, 1996). Nous avons observé que la production de l'oxalate était favorisée par la présence des bicarbonates. Sur la figure 4.14, on voit qu'on peut établir une relation linéaire entre la production de l'oxalate et la formation du CODB. Des corrélations semblables ont été trouvées entre la production de carbone organique assimilable (COA) et la formation d'aldéhydes (Schechter et Singer, 1995) ou de cétoacides (Xie et Reckhow, 1992). Ainsi, même si l'oxalate ne représente qu'une faible partie du CODB, on peut admettre qu'il est un indicateur de l'état global de la matière organique oxydée du point de vue de la biodégradabilité.

CONCLUSIONS

L'étude a révélé que les changements intervenant au sein de la MON lors de l'ozonation d'une eau pouvaient être influencés par la quantité de bicarbonates présente, indépendamment du pH. Une concentration élevée en ions bicarbonates a pour effet d'accroître la production du CODB en stabilisant l'ozone moléculaire et en canalisant le mécanisme d'oxydation vers la voie directe. Cette augmentation de la biodégradabilité de la MON induite par les bicarbonates se traduit par un meilleur abattement de l'absorbance UV, alors que la minéralisation du carbone organique est nulle. L'effet observé suggère

des différences qualitatives dans les sous-produits d'oxydation formés. L'oxalate, un produit final des réactions d'oxydation, apparaît comme un bon indicateur de l'augmentation du CODB suite à l'ozonation.

Tableau 4.2 : Caractéristiques principales des eaux prélevées à l'usine

N° série	Date prélèvement	COD (mg/L)	CODB _{fixe} (mg/L)	CODB _{libre} (mg/L)	Absorbance UV *(cm ⁻¹)	Alcalinité (mg/L CaCO ₃)	pH
1	26-02-96	2,60	0,30	0,22	0,049	20	6,9
2	25-03-96	2,80	0,32	0,23	0,052	25	6,9
3	22-04-96	2,61	0,35	0,25	0,056	22	6,9
4	21-05-96	3,18	0,34	0,28	0,069	24	6,8

* à 254 nm

Tableau 4.3 : Conditions moyennes d'ozonation

Date	Ozone appliqué (mg/l O ₃)	Ozone transféré (mg/L O ₃)	Taux d'ozonation mg O ₃ /mg COD
26-02-96	1	0,54	0,2
25-03-96	2	1,30	0,5
22-04-96	3	2,00	0,8
21-05-96	5	3,07	1,0

Tableau 4.4 Abatement du COD au cours de l'ozonation

Alcalinité (mg/L CaCO ₃)	Série N° 1 26-02-96	Série N° 2 25-03-96	Série N° 3 22-04-96	Série N° 4 21-05-96
25	<0,05	<0,05	0,14	0,24
100	<0,05	<0,05	0,12	0,22
175	<0,05	<0,05	0,10	0,17
250	<0,05	<0,05	0,05	0,13

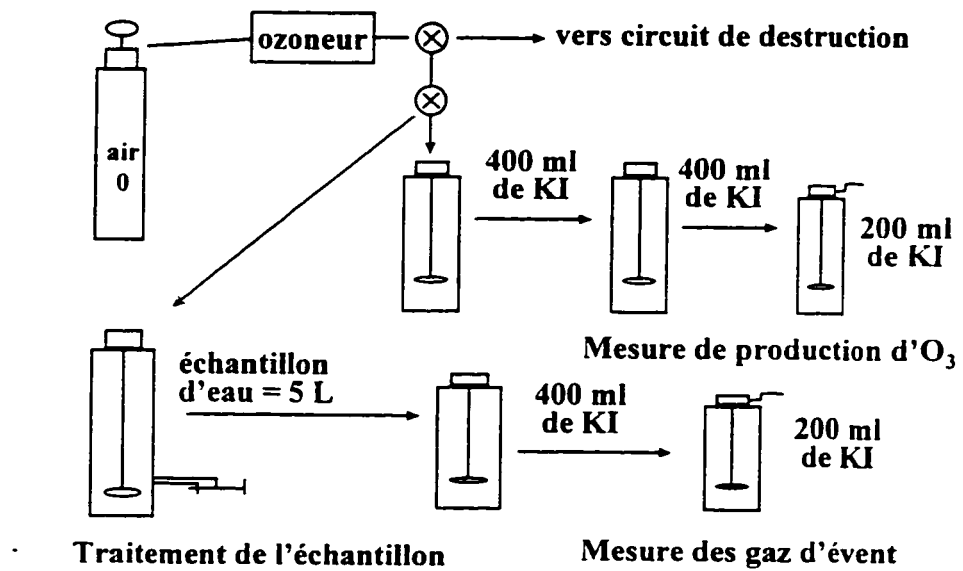


Figure 4.8 : Schéma du montage d'ozonation

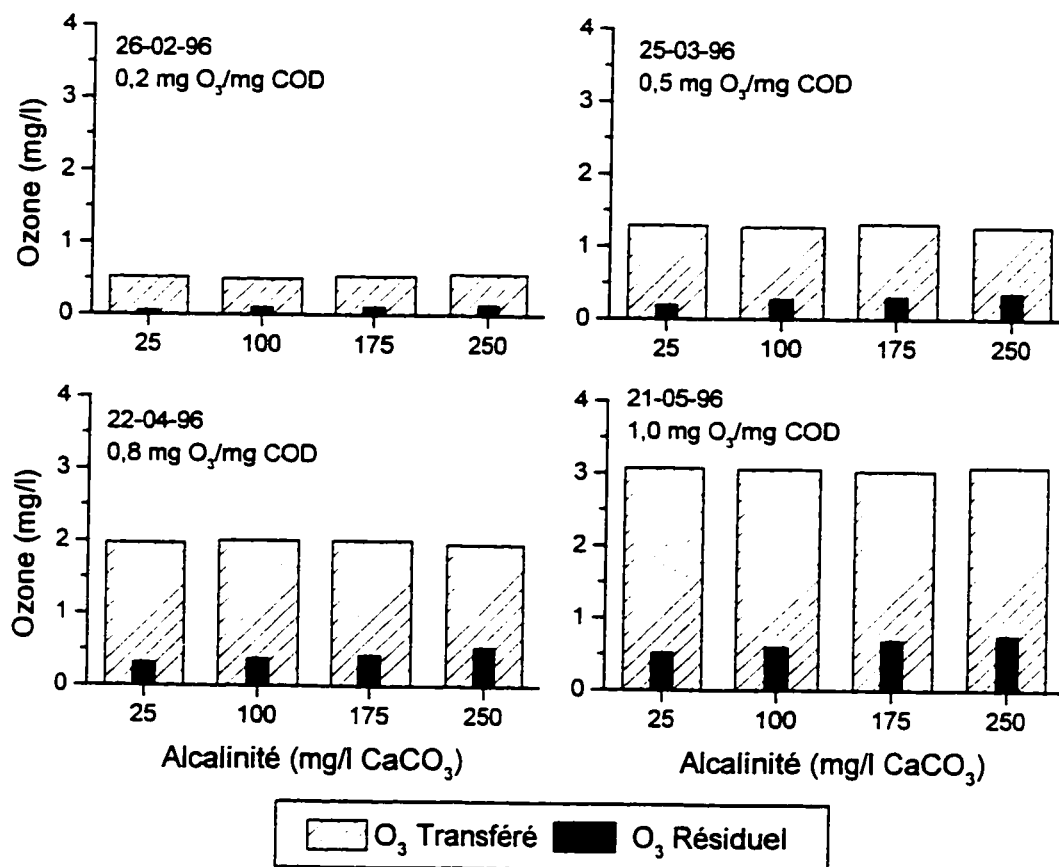


Figure 4.9 : Effet de la reminéralisation sur l'ozone transféré et résiduel

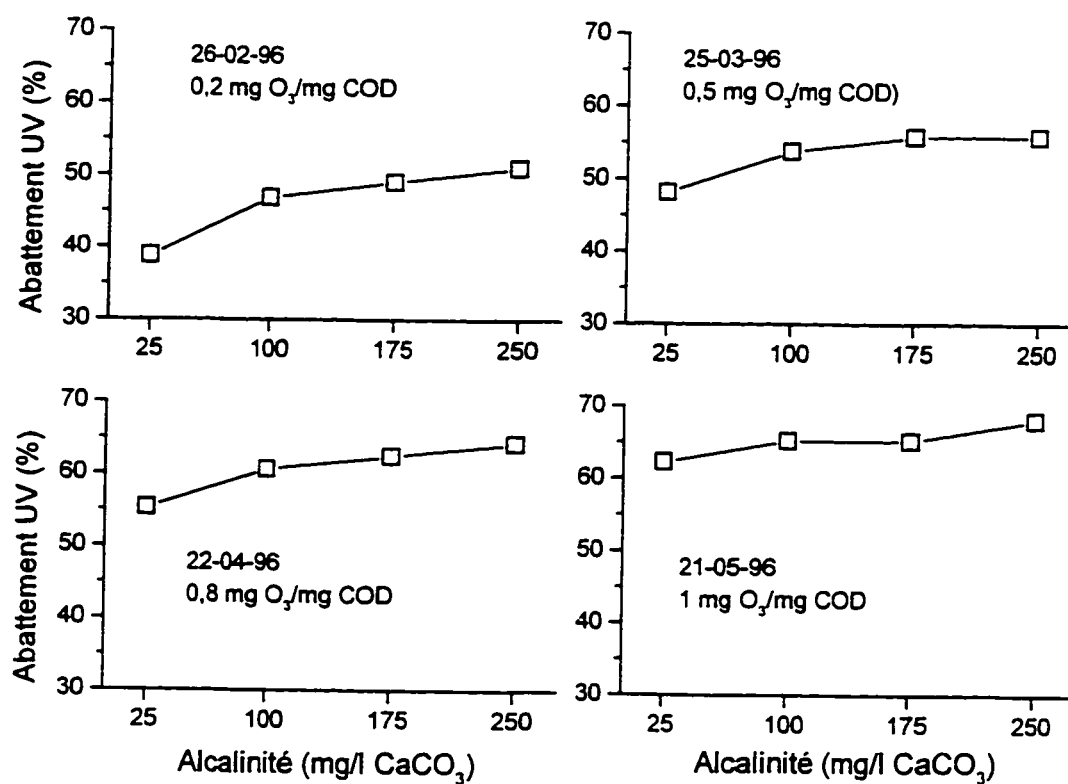


Figure 4.10 : Effet de la reminéralisation sur l'abattement de l'absorbance UV par l'ozonation

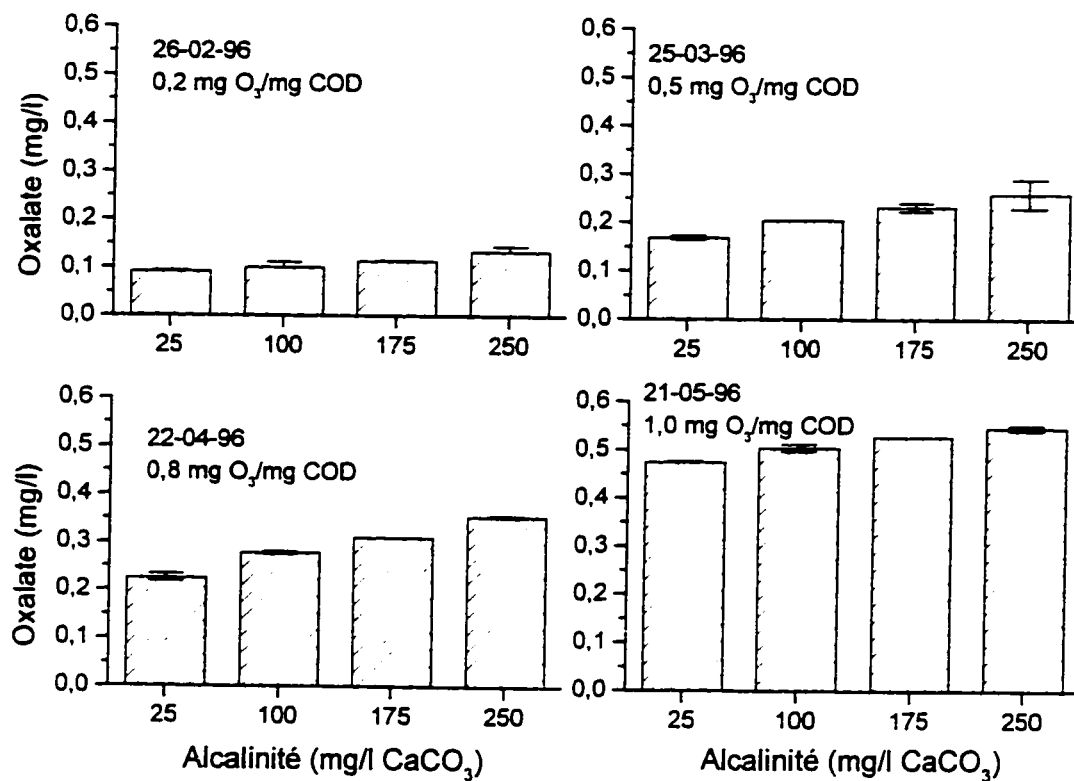


Figure 4.11 : Effet de la reminéralisation sur la production d'oxalate au cours de l'ozonation

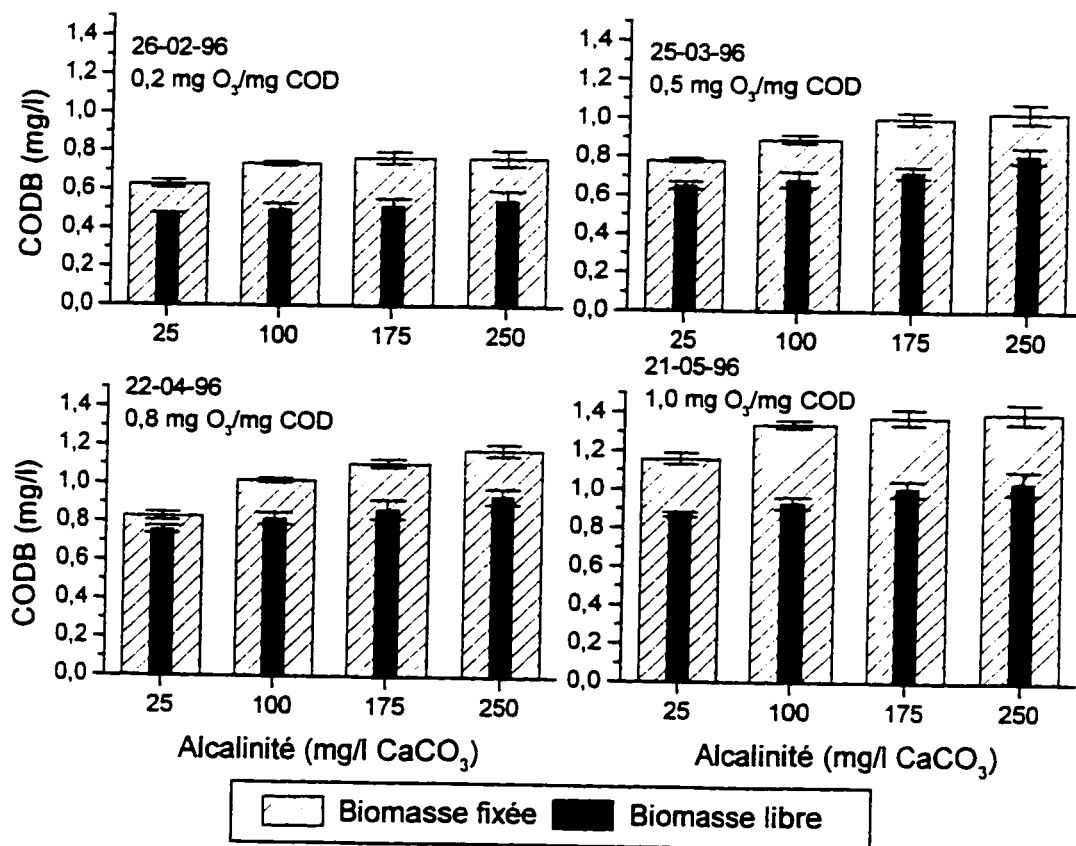


Figure 4.12 : Effet de la reminéralisation sur la production de CODB au cours de l'ozonation

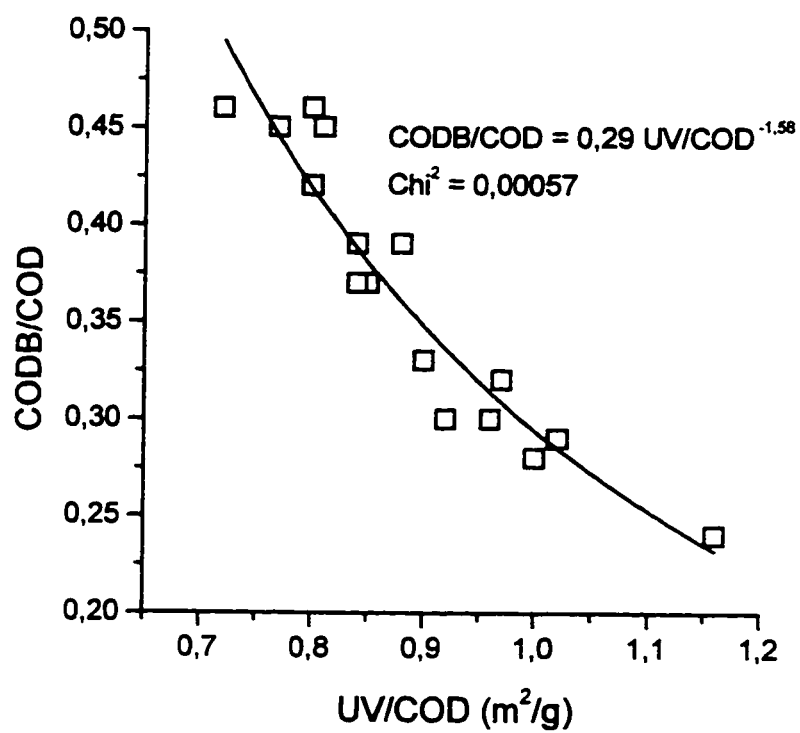


Figure 4.13 : Relation entre le CODB et l'absorbance UV

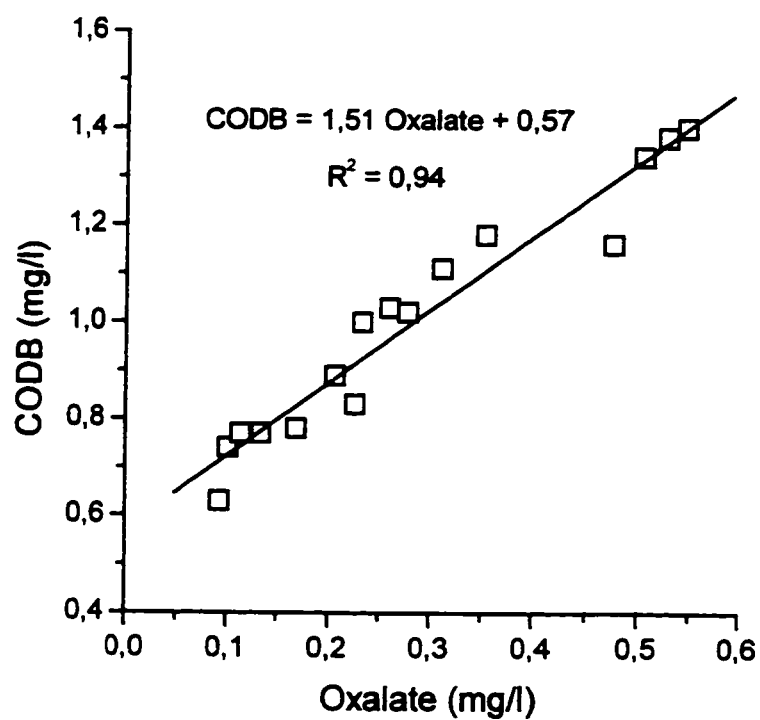


Figure 4.14 : Relation entre le CODB produit et l'oxalate produit

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Amy, G. L., Kuo, C. J., et Sierka, R. A. (1988). Ozonation of Humic Substances: Effects on Molecular Weight Distributions of Organic Carbon and Trihalomethane Formation Potential. *Ozone Sci. Eng.* 10, 39-54.
- APHA, AWWA, et WEF (1992). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 18th/Ed., Washington, D.C.
- Bablon, G. P., Ventresque, C., et Roy, F. (1987). Evolution of Organics in a Potable Water Treatment System. *Aqua* 36, 110-113.
- Croué, J.-P. (1987). Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface. Thèse de doctorat. Université de Poitiers.
- Doré, M., et Legube, B. (1983). Mécanismes d'action de l'ozone sur les composés aromatiques simples. *Journal français d'hydrologie* 14, 11-30.
- Gilbert, E. (1987). Biodegradability of Ozonation Products as a Function of COD and DOC Elimination by Example of Substituted Aromatic Substances. *Wat. Res.* 21, 1273-1278.
- Gilbert, E. (1988). Biodegradability of Ozonation Products as a Function of COD and DOC Elimination by the Exemple of Humic Acids. *Wat. Res.* 22, 123-126.
- Hausler, R., Béron, P., et Brière, F. (1990). Mécanismes d'ozonation dans le traitement des eaux. *Sciences et techniques de l'eau* 23, 351-364.

- Huck, P. M., Anderson, W. B., Andrews, S. A., Slawson, R. M., et Camper, A. K. (1996). Evolution of Biodegradable Components of Natural Organic Matter during Drinking Water Treatment and Distribution. Dans "Natural Organic Matter Workshop", pp. 19.1-19.5, Poitiers, France.
- Joret, J. C., et Lévi, Y. (1986). Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique. Trib. Cebedeau 510, 3-9.
- Joret, J. C., Lévi, Y., Dupin, T., et Gilbert, M. (1988). Rapid Method for Estimating Bioeliminable Organic Carbon in Water. Dans "AWWA 1988 Annual Conference", pp. 1715-1725, Orlando- Florida.
- Kaplan, L. A. (1994). A field and laboratory procedure to collect, process and preserve freshwater samples for dissolved organic carbon analysis. Limnol. Oceanog. 39, 1470-1476.
- Krasner, S. W., Coffey, B. M., Hacker, P. A., Hwang, C. J., Kuo, C.-Y., Mofidi, A. A., et Scilimenti, M. J. (1996). The Effect of Ozonation and Biofiltration on NOM. Dans "Natural Organic Matter Workshop", pp. 14.1-14.4, Poitiers, France.
- Langlais, B., Reckhow, D., et Brink, D. R., eds. (1991). "Ozone in Water Treatment : Application and Engineering," pp. 1-569. Lewis Publisher.
- MacLean, R. G., Prévost, M., Coallier, J., Duchesne, D., et Mailly, J. (1996). Thiosulfate Interference in the Biodegradable Dissolved Organic Carbon Assay. Wat. Res. 30, 1858 - 1864.

- Mathieu, L. (1992). Matière organique biodégradable et stabilité biologique des eaux au cours de leur distribution. Thèse de doctorat, Université de Nancy-France.
- Meijers, A. P. (1977). Quality Aspects of Ozonisation. *Wat. Res.* 11, 647-652.
- Niquette, P. (1996). Étude de facteurs influençant la stabilité de la performance de la filtration sur charbon actif biologique, École Polytechnique de Montréal, Montréal.
- Paillard, H., Brunet, R., et Doré, M. (1988). Conditions optimales d'application du système ozone-peroxyde d'hydrogène. *Wat. Res.* 22, 91-103.
- Paillard, H., Legube, B., et Doré, M. (1989a). Effects of Alkalinity on the Reactivity of Ozone Towards Humic Substances and Manganese. *Aqua* 38, 32-42.
- Paillard, H., Legube, B., et Gouesbet, G. (1989b). Une nouvelle filière de traitement pour l'élimination poussée de la matière organique, des précurseurs de THM et du manganèse. *Gaz-Eaux-Eaux usées* 9, 577-595.
- Prévost, M., Desjardins, R., Arcouette, N., Duchesne, D., et Coallier, J. (1990a). Étude de la performance de filtres à charbon actif biologique (CAB) en eaux froides. *Sciences et techniques de l'eau* 23, 25-30.
- Prévost, M., Desjardins, R., Duchesne, D., et Poirier, C. (1990b). Réduction de la demande en chlore dans une filière de traitement biologique en eaux froides. Dans "Deuxième atelier sur l'eau potable, AQTE", pp. 283-298.
- Reckhow, D. A., Legube, B., et Singer, P. C. (1986). The Ozonation of Organic Halide Precursors : Effect of Bicarbonate. *Wat. Res.* 20, 987-998.

- Schechter, D. S., et Singer, P. C. (1995). Formation of Aldehydes During Ozonation. *Ozone Sci. Eng.* 17, 53-69.
- Servais, P., Anzil, A., et Ventresque, C. (1989). Simple Method for Determination of Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Water. *Appl. Environ. Microbiol.* 55, 2732-2734.
- Servais, P., Barillier, A., et Garnier, J. (1995). Determination of the biodegradable fraction of dissolved and particulate organic carbon in waters. *Annls Limmol.* 31, 75-80.
- Staehelin, J., et Hoigné, J. (1985). Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Environ. Sci. Technol.* 19, 1206-1213.
- van der Kooij, D., Visser, A., et Hijnen, W. A. M. (1982). Determining the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon in Drinking Water. *J. Am. Water Works Assoc.* 74, 540-545.
- Veenstra, J. H., Barber, J. B., et Khan, P. A. (1983). Ozonation: its Effect on the Apparent Molecular Weight of Naturally Occuring Organics and Trihalomethane Production. *Ozone Sci. Eng.* 5, 225-244.
- Volk, C. (1994). Contrôle de la matière organique biodégradable au cours des traitements d'oxydation et de la distribution des eaux d'alimentation. Doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.

- Volk, C., Renner, C., Paillard, H., et Joret, J.-C. (1993a). Effects of Ozone on the Production of Biodegradable Dissolved Organic Carbon During Water Treatment. *Ozone Sci. Eng.* 15, 389-404.
- Volk, C., Roche, C., Renner, C., Paillard, H., et Joret, J.-C. (1993b). Effects of Ozone-Hydrogen Peroxyde Combination on the Formation of Biodegradable Dissolved Organic Carbon. *Ozone Sci. Eng.* 15, 404-418.
- Werner, P., et Hamsch, B. (1986). Investigations on the Growth of Bacteria in Drinking Water. *Wat. Supply* 4, 227-231.
- Xie, Y., et Reckhow, D. A. (1992). A new Class of Ozonation By-Products: the Ketoacids. Dans "AWWA Annual Conference", pp. 15 pages, Vancouver, B.C.
- Zoungrana, C., Desjardins, R., et Prévost, M. (1996). Effect of Sodium Bicarbonate Remineralization on Biodegradable Dissolved Organic Carbon Measured by Fixed Biomass. Soumis pour publication à *Environmental Technology*.

4.3.2 RÉDUCTION DE LA DEMANDE EN CHLORE ET DES PRÉCURSEURS DE SOUS-PRODUITS DE DÉSINFECTION

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont relatifs à l'étude de l'impact de la reminéralisation sur l'abattement de la demande en chlore et des précurseurs de SPD au cours de l'ozonation et de la biodégradation de l'eau. Les résultats sont développés dans le projet d'article (ci-dessous) soumis à la revue Canadian Journal of Civil Engineering et qui est intitulé: **Réduction de la demande en chlore et des précurseurs de sous-produits de désinfection au cours du traitement biologique d'une eau de surface douce: Effets de la reminéralisation.**

Réduction de la demande en chlore et des précurseurs de SPD au cours du traitement biologique d'une eau de surface douce: Effets de la reminéralisation.

Charles J. Zoungrana¹, Raymond Desjardins^{*1}, Michèle Prévost¹

¹Chaire industrielle en eau potable, École Polytechnique de Montréal, Département de génie civil, CP 6079, Succursale Centre-ville, Montréal, QC, Canada, H3C 3A7.

INTRODUCTION

L'utilisation du chlore pour désinfecter l'eau potable peut conduire à la formation de sous-produits de désinfection (SPD) par réaction du chlore avec la matière organique (MO) naturelle contenue dans l'eau. La mise en évidence du potentiel cancérigène de certains sous-produits tels que les trihalométhanes (THM) a amené les organismes responsables de la réglementation de la qualité de l'eau potable à fixer des normes pour ces derniers.

Afin de minimiser la formation des sous-produits chlorés, on a pensé à utiliser des produits de remplacement (ozone, bioxyde de chlore, chloramines) ou encore à éliminer les précurseurs des SPD. La première stratégie n'est pas sans inconvénient car la toxicité des sous-produits de ces oxydants d'alternative est encore mal connue et incite à la prudence. Par contre, la deuxième approche qui consiste à pousser plus loin le traitement des eaux avant l'application d'un désinfectant final (généralement le chlore) est de plus

en plus privilégiée. Le développement du traitement biologique de l'eau potable découle de cette stratégie.

Le traitement biologique de l'eau potable met en œuvre une oxydation par l'ozone, suivie d'une étape de filtration sur charbon actif granulaire. L'ozone provoque une augmentation de la fraction biodégradable de la MO, qui est par la suite éliminée par filtration biologique. L'utilisation des filières biologiques a permis d'améliorer la qualité de l'eau produite (élimination de certains micro-polluants, amélioration du goût et de l'odeur, réduction de la demande en chlore et des sous-produits de désinfection, réduction de la teneur en matière organique biodégradable). Cependant, malgré les bons résultats obtenus dans de nombreuses usines (Bablon *et al.*, 1986; Bouillot *et al.*, 1990; Huck *et al.*, 1990; Prévost *et al.*, 1990a; Prévost *et al.*, 1989), cette technique n'est pas encore optimisée.

L'objectif de la présente étude est d'évaluer, en laboratoire, l'impact d'une reminéralisation (apport de bicarbonates) sur la réduction de la demande en chlore et des précurseurs de SPD au cours du traitement biologique (ozonation + biodégradation) d'une eau de surface douce. L'effet des bicarbonates sur l'ozonation des précurseurs de SPD a déjà été rapporté dans la littérature (Paillard *et al.*, 1989a; Reckhow *et al.*, 1986). Cependant, les études ont souvent été réalisées à partir d'eaux reconstituées (solutions de substances humiques) et dans des conditions contrôlées (ajustement du pH, de la force

ionique, etc.). D'autre part, ces études n'ont pas examiné l'effet d'une biodégradation subséquente à l'ozonation. Dans cette étude, l'opération de reminéralisation est effectuée sur une eau naturelle et on ne contrôle pas les autres paramètres de l'eau. Le traitement biologique est réalisé à travers une ozonation semi-continue de l'eau, suivie d'une biodégradation qui a lieu dans des réacteurs en cuvette.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Procédure générale

Quatre séries d'essais ont été réalisées sur une période de 4 mois en utilisant l'eau filtrée sur sable et anthracite (SA) de l'usine Ste-Rose de Ville de Laval (Québec, Canada). Au cours de cette période, les caractéristiques de l'eau ont varié (Tableau 4.5).

L'échantillon d'eau filtrée SA est caractérisé puis est divisé en quatre sous-échantillons dont trois sont reminéralisés avec une solution 1M de bicarbonate de sodium (alcalinité finale de 100, 175 et 250 mg/L CaCO₃; pH final de 7,8; 8,2 et 8,4). Les quatre échantillons sont ensuite ozonés à la même dose d'ozone. Chaque échantillon ozoné est divisé en deux portions, l'une pour la biodégradation et l'autre pour les mesures de demande en chlore et de précurseurs de SPD. Après la biodégradation qui a lieu dans des

réacteurs en cuvée, les échantillons d'eau sont récupérés et des mesures de demande en chlore et de précurseurs de SPD y sont effectuées à nouveau.

Tableau 4.5 : Caractéristiques de l'eau filtrée SA de l'usine Ste-Rose

N° série	Date prélèvement	COD (mg/L)	CODB (mg/L)	Absorbance UV (cm ⁻¹)	Alcalinité (mg/L CaCO ₃)	pH
1	26-02-96	2,60	0,30	0,049	20	6,9
2	25-03-96	2,80	0,32	0,052	25	6,9
3	22-04-96	2,61	0,35	0,056	22	6,9
4	21-05-96	3,18	0,34	0,069	24	6,8

Ozonation

L'ozonation est réalisée dans un système exploité en semi-continu (échantillon d'eau en cuvée et débit d'ozone en continu) à la température de la pièce (environ 21°C). L'ozone est produit à partir d'air zéro grâce à un petit ozoneur (Sander modèle 200) ayant une capacité de 200 mg/h. La dose d'ozone appliquée est variée en changeant la production de l'ozoneur mais en maintenant le même débit d'air (160 mL/min) et le même temps d'ozonation (10 min). L'échantillon d'eau à ozoner est placé dans un barboteur de 5 L muni d'un disque en verre fritté. L'ozone à la sortie de l'ozoneur ainsi que l'ozone à l'évent du réacteur sont introduits séparément dans des solutions de KI et la dose d'ozone transférée à

l'échantillon d'eau est calculée comme la différence entre la quantité d'ozone introduite dans l'échantillon (dose appliquée) et la quantité d'ozone à l'évent du réacteur. Quatre doses d'ozone différentes ont été appliquées au cours des séries d'essais: 1, 2, 3 et 5 mg/L. En tenant compte du rendement de transfert de l'ozone (entre 50% et 65%) et du COD de l'eau (Tableau 4.5), le taux d'ozonation correspond à 0,2; 0,5; 0,8 et 1,0 mg O₃/mg COD respectivement. Après l'ozonation, les échantillons ozonés sont laissés au repos jusqu'à dissipation complète de l'ozone résiduel.

Biodégradation

Une version modifiée du protocole de Joret et Lévi (1986, 1988) permettant de réaliser un traitement biologique de l'eau tout en mesurant le CODB a été mis au point. Dans ce protocole, la biomasse est fixée sur du verre expansé (SIRAN, Schott Ref. SIKUV 041/02/120/A) et a été adaptée à chaque type d'eau (eaux reminéralisées ou non). Afin de disposer d'une quantité d'eau suffisante pour les analyses subséquentes, des bouteilles de 4 litres sont utilisées pour l'incubation des échantillons. Dans ces réacteurs, 2 litres d'échantillon d'eau sont inoculés avec 90 g de SIRAN colonisé; les bouteilles sont soumises à une agitation de 85 RPM (table agitante), sans aération, pendant 12 jours. Le COD des échantillons est mesuré tous les 2 à 3 jours afin de déterminer la valeur du CODB. Après la période de biodégradation de 12 jours, les échantillons d'eau sont récupérés et sont

filtrés sur membranes de 0,7 μm en verre borosilicate (Millipore PFG 504700) avant les mesures de demande en chlore, de précurseurs de SPD et autres analyses.

Mesures de la demande en chlore et du potentiel de formation des SPD

Les mesures de la demande en chlore et du potentiel de formation des SPD sont réalisées en appliquant aux échantillons une dose de chlore de 2 mg Cl_2/mg COD. Cette quantité proportionnelle semble justifiée par rapport à une quantité fixe pour que soit maintenue constante la proportion d'oxydant et de matière organique à oxyder, d'un échantillon à l'autre. Les échantillons d'eau sont tamponnés à pH 7 à l'aide d'un tampon phosphate et sont incubés à 20°C. Cette façon de procéder n'est pas représentative des conditions de traitement en usine, c'est plutôt une méthode de référence pour fins de comparaison. Pour la demande en chlore, des mesures de chlore résiduel sont effectuées après 4 h, 24 h et 168 h d'incubation. Pour le potentiel de formation des SPD, les sous-produits (trihalométhane, acides haloacétiques, haloacétonitriles, halocétones, chloropicrine) sont analysés au bout de 168 h d'incubation après avoir neutralisé le chlore résiduel. Les analyses de demande en chlore sont faites en triplicata dans des bouteilles brunes de 250 mL, tandis que les mesures du potentiel de formation des SPD sont réalisées en duplicata dans des flacons bruns de 40 mL.

Méthodes analytiques

L'alcalinité est mesurée par titrage en utilisant une solution d'acide sulfurique 0,02N (APHA *et al.*, 1992). Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre Accumet 910 (Fisher Scientific).

L'ozone à la sortie de l'ozoneur ainsi que l'ozone à l'évent du réacteur sont analysés par iodométrie (APHA *et al.*, 1992). L'ozone résiduel dans les échantillons d'eau est analysé par la méthode colorimétrique à l'indigo (APHA *et al.*, 1992).

L'absorbance UV est déterminée à 254 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Spectronic 1001 Plus (Milton Roy).

Le carbone organique dissous (COD) est mesuré à l'aide d'un analyseur Dohrmann DC-180. Les échantillons à analyser sont préalablement filtrés sur filtre de 0,7 µm en verre borosilicate (Millipore PFG 504700).

Le CODB est évalué à partir de la différence entre le COD initial et le COD minimal observé dans l'échantillon au cours de la période d'incubation de 12 jours.

Le chlore résiduel est analysé suivant la méthode colorimétrique à la DPD (AFNOR, 1990).

Les trihalométhanes (THM), les haloacétonitriles (HAN), les halocétones (HC) et la chloropicrine (CHP) sont mesurés simultanément. La méthode utilisée consiste en une microextraction liquide-liquide, suivie d'une séparation par chromatographie gazeuse (APHA *et al.*, 1992 ; Koch *et al.*, 1988). Dues à des difficultés d'approvisionnement en pentane de haute pureté, l'hexane est utilisé comme solvant. L'étalon interne utilisé est le 1,2 dibromopropane. Tous les quatre THM ont été mesurés. L'analyse des HAN comprend le dichloroacétonitrile (DCAN), le trichloroacétonitrile (TCAN) et le dibromoacétonitrile (DBAN), tandis que la mesure des HC inclut le 1,1 dichloropropanone (DCP) et le 1,1,1 trichloropropanone (TCP). Le potentiel de formation des THM totaux (PFTHMt), des HAN totaux (PFHANt) et des HC totaux (PFHCt) rapporté dans ce travail est la somme des potentiels de formation des composés analysés dans chaque catégorie de sous-produits.

La méthode utilisée pour mesurer les acides haloacétiques (AHA) consiste en une microextraction liquide-liquide au méthyl-t-butyléther (MTBE) à pH acide, suivie d'une estérification au méthanol acide. La séparation des composés est effectuée par chromatographie gazeuse avec détection par capture d'électrons (APHA *et al.*, 1992; Krasner *et al.*, 1989). L'analyse des AHA inclut l'acide monochloroacétique (AMCA),

l'acide dichloroacétique (ADCA), l'acide trichloroacétique (ATCA) et l'acide monobromoacétique (AMBA). Le potentiel de formation des AHA totaux (PFAHAt) rapporté plus loin dans ce document correspond à la somme des potentiels de formation des quatre acides mentionnés ci-dessus.

RÉSULTATS

Absorbance UV et COD

L'ozone réagit avec les substances humiques contenues dans l'eau, et il en résulte une diminution de l'absorbance UV. La matrice aromatique des substances humiques est responsable en grande partie de l'absorbance UV. Après ozonation, la réduction de l'absorbance UV (254 nm) reflète la diminution de l'aromaticité et la transformation de la matière organique. La figure 4.15 montre que l'abattement de l'absorbance UV dû à l'ozonation est important (minimum de 40%). On peut également y remarquer que l'abattement est sensiblement augmenté par l'apport de bicarbonates réalisé à travers la reminéralisation.

Il est connu que l'abattement du COD des eaux naturelles par l'ozonation est généralement très limité. Ceci est confirmé dans la présente étude (Fig. 4.16), puisque la réduction du COD observée tout au long de nos essais n'a pas atteint 8%. Cependant, la

transformation du COD au cours de l'ozonation est significative. En effet, tel que présenté à la figure 4.16, l'augmentation du CODB, résultant de la conversion d'une partie du carbone organique réfractaire, est supérieure à 100% dans toutes les conditions étudiées. Comme dans le cas de l'absorbance UV, il apparaît également que l'augmentation des ions bicarbonates de l'eau entraîne un accroissement de la production de CODB.

Demande en chlore

Les figures 4.17 à 4.19 montrent l'effet de l'ozonation et du traitement biologique (ozonation + biodégradation) sur la demande en chlore (4 h, 24 h et 168 h) mesurée lors des différents essais.

La demande en chlore à court terme (4 h) est toujours réduite par l'ozonation en ce qui concerne les eaux reminéralisées (Fig. 4.17). L'abattement observé se situe au maximum à 23%. Pour l'eau non reminéralisée (eau à 25 mg/L CaCO₃ d'alcalinité), l'abattement de la demande en chlore à court terme est plus faible (moins de 6%). De plus, lorsque la dose d'ozone est élevée (1 mg O₃/mg COD), il y a une légère augmentation de la demande en chlore. Le traitement biologique entraîne toujours une réduction très importante (plus de 65%) de la demande en chlore à court terme pour

toutes les deux catégories d'eau. Cependant, l'abattement observé est toujours plus élevé sur les eaux reminéralisées (jusqu'à 87%).

L'effet de l'ozonation sur la demande en chlore à moyen terme (24 h) (Fig. 4.18) est similaire à celui observé pour la demande en chlore à court terme. L'abattement observé atteint 25% sur les eaux reminéralisées et 8% sur l'eau de base (eau non reminéralisée). Pour une dose d'ozone de 1 mg O₃/mg COD, la demande en chlore à moyen terme est augmentée sur l'eau de base. Pour le traitement biologique, on observe sur toutes les eaux un abattement de la demande en chlore à moyen terme de plus de 61% avec des valeurs toujours plus élevées sur les eaux reminéralisées (jusqu'à 82%).

En général, la demande en chlore à long terme (168 h) est réduite par l'ozonation (Fig. 4.19), mais les abattements observés sont sensiblement plus faibles que dans le cas de la demande en chlore à court et à moyen termes (maximum de 15% et de 4% respectivement sur les eaux reminéralisées et l'eau de base). Pour une dose d'ozone 1 mg O₃/mg COD, la demande en chlore à long terme est également augmentée sur l'eau de base par l'ozonation. Le traitement biologique entraîne toujours une réduction de la demande en chlore à long terme sur toutes les eaux (plus de 49%) mais les abattements sont également plus faibles que dans le cas de la demande à court et à moyen termes (maximum de 71% sur les eaux reminéralisées).

Il faut souligner que sur les eaux ozonées, une partie non négligeable de la demande en chlore est attribuable à l'azote ammoniacal, celui-ci n'étant pas affecté par l'ozonation. Lors des quatre séries d'essais, les concentrations en azote ammoniacal dans l'eau SA étaient de 88 ; 126 ; 60 et 20 $\mu\text{g/L N-NH}_3$, respectivement. Cela équivaut donc à des consommations totales en chlore de l'ordre de 0,67 ; 0,96 ; 0,46 et 0,15 mg/L Cl_2 , respectivement.

Précurseurs des SPD

La figure 4.20 montre l'effet de l'oxydation par l'ozone et du traitement biologique sur les précurseurs de THM tels que mesurés par le potentiel de formation des THM totaux (PFTHMt). Pour toutes les conditions étudiées, l'ozonation entraîne une destruction des précurseurs de THM. L'abattement est toujours plus important sur les eaux reminéralisées (jusqu'à 30%) comparativement à l'eau de base (maximum de 21%). Dans l'eau filtrée SA, le chloroforme représente le THM majoritairement formé à la suite de la chloration (plus de 95%). Ainsi, la réduction du PFTHMt reflète la réduction du potentiel de formation du chloroforme. Le traitement biologique élimine de façon significative les précurseurs de THM (plus de 50%) et le rendement d'élimination est amélioré par la reminéralisation (jusqu'à 67%). En ce qui concerne les composés minoritaires, le potentiel de formation du bromodichlorométhane est réduit par l'ozonation et le traitement biologique suivant la même tendance que celle du

chloroforme. Quant aux potentiels de formation du dibromochlorométhane et du bromoforme, leurs valeurs sont très faibles (moins de 1 $\mu\text{g/L}$ et 0,2 $\mu\text{g/L}$ respectivement) de sorte que les différences observées sont négligeables. Il ne semble donc pas y avoir une tendance vers l'augmentation de composés bromés à la suite des traitements. Ceci s'explique par le fait qu'il y a très peu de bromures dans l'eau de l'usine Ste-Rose.

L'effet de l'ozonation et du traitement biologique sur les précurseurs des haloacétonitriles est présenté à la figure 4.21. Comparativement aux THM, l'ozonation conduit à un abattement plus important du potentiel de formation des HAN totaux (PFHANT). L'abattement observé atteint 50% sur l'eau de base et est accru par l'augmentation des bicarbonates dans l'eau (jusqu'à 68% sur les eaux reminéralisées). Le traitement biologique élimine davantage les précurseurs des HAN; le rendement d'élimination se situe au maximum à 77% sur l'eau de base, alors que sur les eaux reminéralisées il atteint 86%. Le PFHANT est largement représenté par le potentiel de formation du DCAN. Le potentiel de formation du TCAN était toujours sous la limite de détection de la méthode (0,4 $\mu\text{g/L}$). Quant au potentiel de formation du DBAN, il n'est affecté ni par l'ozonation ni par le traitement biologique et se maintient à environ 0,25 $\mu\text{g/L}$.

La figure 4.22 montre qu'en général, l'ozonation entraîne une augmentation des précurseurs des halocétones. À l'exception des deux premières séries d'essais où l'on

observe un abattement du potentiel de formation des HC totaux (PFHCt) de 2% et 24% pour l'eau reminéralisée à 250 mg/L CaCO₃ d'alcalinité, le PFHCt est augmenté (jusqu'à 82%). Cette augmentation semble évoluer avec le taux d'ozonation si on considère l'ensemble des essais. L'augmentation des ions bicarbonates dans l'eau a pour effet de réduire l'amplitude du phénomène. Contrairement à l'ozonation, le traitement biologique élimine les précurseurs des HC. L'abattement observé est significatif (plus de 32%) et est plus important lorsque l'eau est reminéralisée (jusqu'à 62%).

Comme dans le cas des halocétones, l'ozonation de l'eau augmente les précurseurs de la chloropicrine (Fig. 4.23). Cette augmentation est très importante (jusqu'à 458%) et semble également évoluer avec le taux d'ozonation. Dans ce cas aussi, la reminéralisation de l'eau atténue l'effet de l'ozonation, mais ne permet en aucun cas d'inverser le phénomène. Par contre, le traitement biologique permet de ramener le potentiel de formation de la chloropicrine (PFCHP) en deçà de son niveau initial (abattement jusqu'à 68%), l'abattement étant accru par la reminéralisation.

Comparativement aux THM, l'ozonation conduit à un meilleur abattement des précurseurs des acides haloacétiques (Fig. 4.24). La réduction du potentiel de formation des AHA totaux (PFAHAt) atteint 28% et 50% respectivement sur l'eau de base et les eaux reminéralisées. Le traitement biologique élimine davantage les précurseurs des

AHA; le rendement d'élimination du PFAHAt atteint 69% sur l'eau de base, et est porté jusqu'à 80% sur les eaux reminéralisées. L'ATCA et l'ADCA sont les principaux acides formés à la suite de la chloration (environ 54% et 38% des AHA totaux). Le potentiel de formation de l'AMBA était toujours sous la limite de détection de la méthode (0,9 µg/L).

DISCUSSION

Les résultats obtenus tout au long de cette étude montrent que la reminéralisation peut avoir un impact important sur le traitement biologique d'une eau faiblement minéralisée.

En opérant une reminéralisation préalable sur l'eau, on constate qu'une post-ozonation conduit à un meilleur abattement de l'absorbance UV (Fig. 4.15). Ceci s'explique par le fait que l'attaque directe de l'ozone, qui est favorisée en présence de bicarbonates, se fait préférentiellement sur des sites de la matière organique responsables de l'absorption UV. Des observations similaires ont été faites par d'autres auteurs (Paillard *et al.*, 1989a; Paillard *et al.*, 1989b; Reckhow *et al.*, 1986). La reminéralisation entraîne également une plus grande transformation du COD en CODB (Fig. 4.16). Nous avons déjà discuté de ce phénomène dans une autre publication (Zoungrana *et al.*, 1997).

L'effet de l'ozonation sur la demande en chlore est aussi influencé par la concentration de bicarbonates dans l'eau. Quelque soit la dose d'ozone, l'abattement de la demande en chlore est plus important lorsque l'eau est reminéralisée (Fig. 4.17 à 4.19). De plus, l'abattement semble évoluer dans le même sens que le taux d'ozonation. Ceci est le résultat direct de la destruction des sites consommateurs de chlore de la matière organique par l'ozone moléculaire (Reckhow *et al.*, 1986). En effet, l'ozone et le chlore agissent tous les deux préférentiellement par attaque électrophile et ont donc tendance à se manifester sur les mêmes sites réactionnels (Doré, 1989). Lorsque l'eau contient peu de bicarbonates (eau de base), l'abattement de la demande en chlore par ozonation est plus faible. Dans ce cas, l'attaque radicalaire est probablement le mécanisme prépondérant. Comme nous l'avons vu plus haut, ce mode d'attaque est moins efficace pour détruire l'aromaticité (absorbance UV). Par ailleurs, l'ozonation à taux élevé peut entraîner une augmentation de la demande en chlore sur l'eau de base. Ce phénomène a déjà été rapporté par quelques auteurs (Paillard *et al.*, 1989a; Prévost *et al.*, 1990b). Une explication de cette tendance serait que l'oxydation radicalaire (non sélective) des substances humiques de l'eau entraîne la destruction de certains sites non réactifs au chlore et la formation de nouveaux sites réactifs au chlore par hydroxylation des aromatiques (Jadas-Hécart *et al.*, 1988).

Quel que soit le type d'eau considéré (eau de base ou eaux reminéralisées), le traitement biologique entraîne une réduction très importante de la demande en chlore. Cela est logique puisque l'impact du traitement biologique résulte non seulement de la transformation de la matière organique par oxydation (ozonation), mais aussi de son élimination par biodégradation. Cette élimination biologique touche précisément le CODB qui, par ailleurs, présente une forte réactivité avec le chlore (Merlet *et al.*, 1992; Prévost, 1991). D'autre part, comme mentionné précédemment, l'ozonation n'a pas touché l'azote ammoniacal, alors que celui-ci est complètement éliminé au cours de la biodégradation. Par conséquent, la demande en chlore due à l'azote ammoniacal est complètement éliminée par la biodégradation. Dans le même ordre d'idée, il n'est pas surprenant d'observer que la reminéralisation améliore l'abattement de la demande en chlore par le traitement biologique. En effet, comme montré plus haut, la reminéralisation conduit à une plus grande production de CODB au cours de l'ozonation, donc à une plus grande élimination de CODB puisque la biodégradation réalisée au cours de cette étude consiste à éliminer totalement la MO biodégradable contenue dans l'eau.

L'ozonation et le traitement biologique présentent des effets similaires sur les précurseurs de sous-produits de chloration suivants: THM, HAN, AHA. Pour tous les taux d'ozonation explorés, on observe un abattement des précurseurs de ces composés (Fig. 4.20, 4.21 et 4.24). L'impact de la reminéralisation sur les deux traitements est

également identique, soit une amélioration croissante de l'abattement des précurseurs avec la concentration en bicarbonates. Au niveau de l'ozonation, l'amélioration s'explique par une plus grande destruction des sites nucléophiles de la matière organique en présence de bicarbonates (Paillard *et al.*, 1989b; Reckhow *et al.*, 1986). Dans le cas du traitement biologique, l'élimination plus importante de CODB pourrait être le facteur dominant. Notons qu'il semble y avoir un ordre d'importance dans l'abattement des précurseurs observé pour les trois classes de sous-produits indiquées ci-dessus. En commençant par la classe dont la destruction des précurseurs est la plus grande, cet ordre est le suivant: HAN > AHA > THM. Cet ordre vaut aussi bien pour l'ozonation que pour le traitement biologique et n'est pas affecté par la reminéralisation de l'eau.

En ce qui concerne les précurseurs des HC et de la CHP, l'ozonation et le traitement biologique présentent des effets contraires. L'ozonation a tendance à augmenter les précurseurs des HC et de la CHP alors que le traitement biologique élimine les précurseurs de ces composés. Plusieurs auteurs ont déjà observé cette augmentation du potentiel de formation des HC ou de la CHP suite à l'ozonation (Hoigné et Bader, 1988 ; Jacangelo *et al.*, 1989 ; Miltner *et al.*, 1992; Trussel et Umphres, 1978). Il semble que la présence de nitrites au moment de la chloration des eaux naturelles peut causer la formation de CHP (Duguet *et al.*, 1985 ; Thibaud, 1987). Le pentoxyde d'azote (Na_2O_5) formé à partir de l'azote de l'air au cours de la production de l'ozone pourrait également être associé à la formation de la CHP (Thibaud, 1987), mais il faut noter que plusieurs

composés organiques nitrés et même les substances humiques se sont révélés comme des précurseurs de la CHP (Merlet *et al.*, 1985). Quoi qu'il en soit, il apparaît que le mécanisme de formation de la CHP (CCl_3NO_2) est différent de celui du chloroforme (CHCl_3) auquel elle s'apparente, puisque l'ozonation entraîne toujours une réduction de la formation de ce dernier. Toutefois, il faut souligner que l'effet bénéfique de la reminéralisation semble être conservé puisqu'elle réduit l'augmentation des précurseurs des HC et de la CHP occasionnée par l'ozonation.

Le traitement biologique élimine les précurseurs des HC et de la CHP. Cette élimination est essentiellement attribuable à la biodégradation puisqu'en général l'ozonation a résulté en une augmentation des précurseurs de ces composés. En conséquence, l'abattement réel dû à la biodégradation est supérieur à l'abattement global observé pour le traitement biologique (ozonation + biodégradation).

CONCLUSIONS

Cette étude réalisée en laboratoire a mis en évidence que la reminéralisation par apport de bicarbonates peut avoir un impact important sur le traitement biologique (ozonation + biodégradation) d'une eau douce. L'augmentation de l'alcalinité de l'eau de base (environ 25 mg/L CaCO_3) à 100, 175 et 250 mg/L CaCO_3 permet d'améliorer l'abattement de la demande en chlore à court, moyen et long termes au cours de

l'ozonation. Cette amélioration résulte de la stabilisation de l'ozone moléculaire par les bicarbonates qui permet ainsi une attaque directe de la matière organique. Pour les taux d'ozonation explorés, l'abattement observé sur l'eau de base atteint 6%, 8% et 4% respectivement pour la demande en chlore à court, moyen et long termes, alors que sur les eaux reminéralisées il atteint 23%, 25% et 15% respectivement. Par ailleurs, une légère augmentation de la demande en chlore a été observée sur l'eau de base à taux d'ozonation élevé. Le traitement biologique entraîne une réduction plus importante de la demande en chlore. La réduction de la demande en chlore à court, moyen et long termes atteint respectivement 78% , 72% et 62% sur l'eau de base; elle est porté jusqu'à 87%, 82% et 71% sur les eaux reminéralisées.

L'effet bénéfique des bicarbonates a été observé aussi pour l'abattement des précurseurs des trihalométhanés, des haloacétonitriles et des acides haloacétiques. Pour ces trois classes de composés, l'abattement des précurseurs par l'ozonation de l'eau base a atteint 21%, 50% et 28% respectivement, tandis que sur les eaux reminéralisées il atteint 30%, 68% et 50%. Un effet similaire est observé pour le traitement biologique, soit un abattement maximal de 54%, 77% et 69% sur l'eau de base, et de 67%, 86% et 80% sur les eaux reminéralisées. Il semble y avoir un ordre d'importance dans l'abattement des précurseurs des trois classes de composés qui s'établit comme suit: HAN > AHA > THM.

Contrairement à ce qui a été observé pour les précurseurs des THM, HAN et AHA, l'ozonation a tendance à augmenter grandement les précurseurs des halocétones et de la chloropicrine. Dans ces cas, la reminéralisation permet seulement de réduire l'ampleur du phénomène. Cependant, le traitement biologique élimine efficacement les précurseurs de ces composés. L'abattement observé sur l'eau de base atteint 54% et 61% respectivement pour les précurseurs des HC et de la CHP; sur les eaux reminéralisées, il est porté jusqu'à 62% et 68%.

L'approche expérimentale utilisée dans cette étude constitue un moyen rapide et fiable d'obtenir en laboratoire des informations qualitatives sur le traitement biologique de l'eau. Cependant, des essais pilotes sont nécessaires pour obtenir des informations précises sur l'ampleur des phénomènes observés.

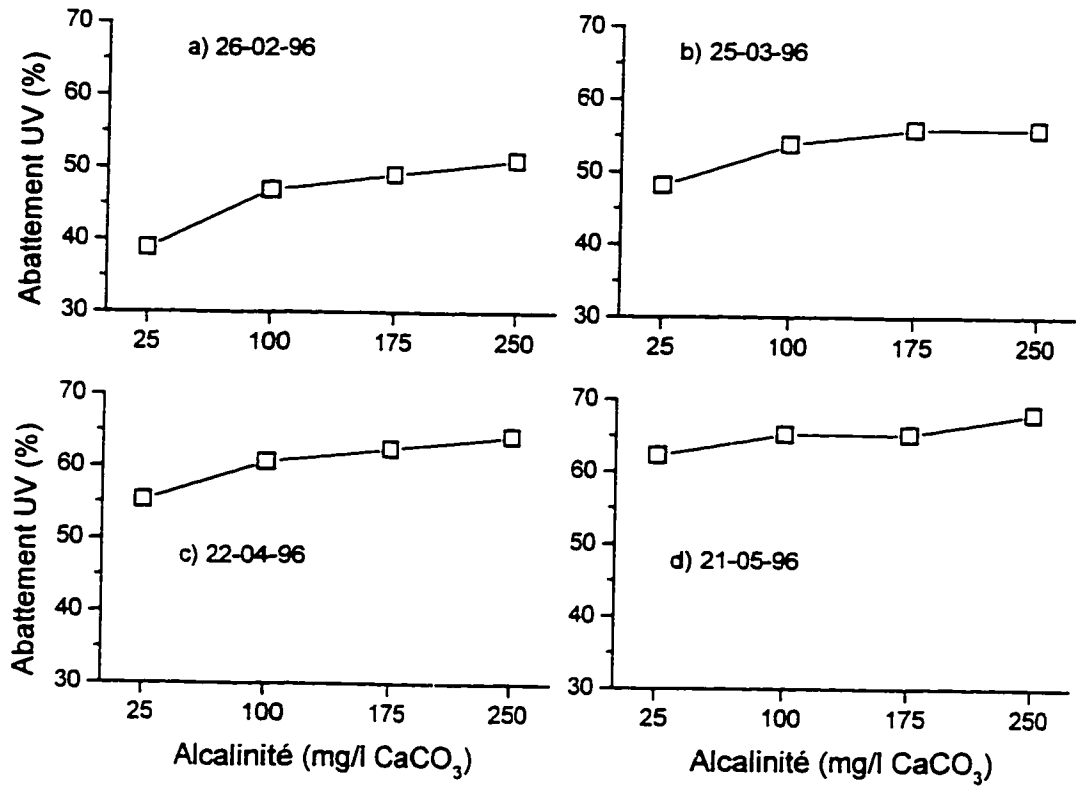


Figure 4.15 : Effet de la reminéralisation sur l'abattement de l'absorbance UV pour différents taux d'ozonation : a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg O₃/mg COD ; c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD

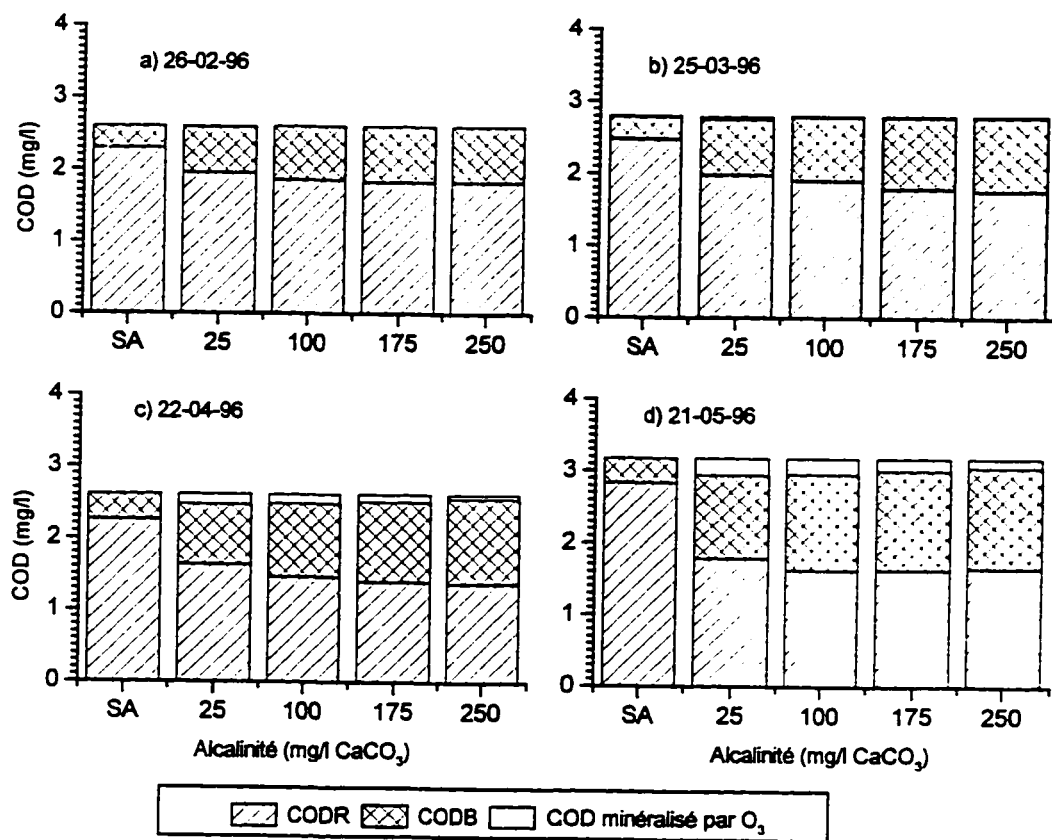


Figure 4.16 : Effet de la reminéralisation sur l'évolution des différentes fractions du COD pour différents taux d'ozonation : a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg COD ; c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD

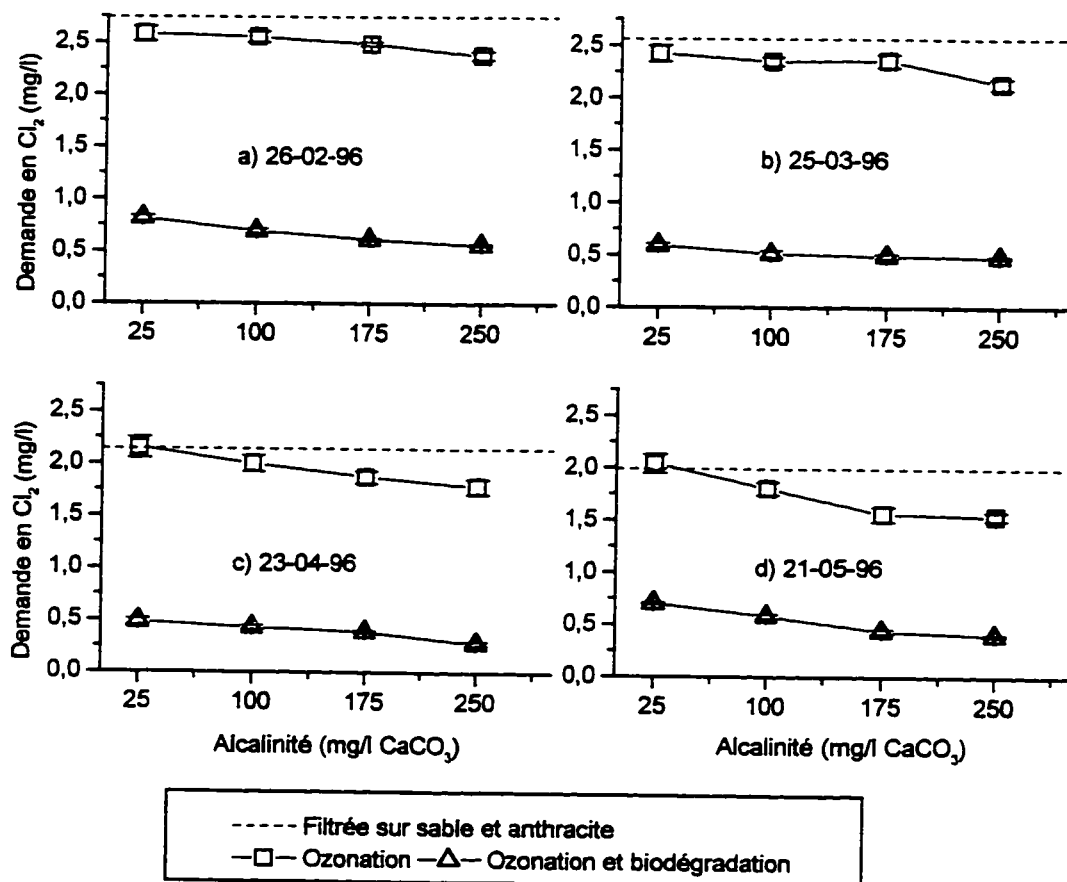


Figure 4.17 : Effet de la reminéralisation sur l'abattement de la demande en chlore à court terme par l'ozonation et le traitement biologique : a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg COD ; c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD

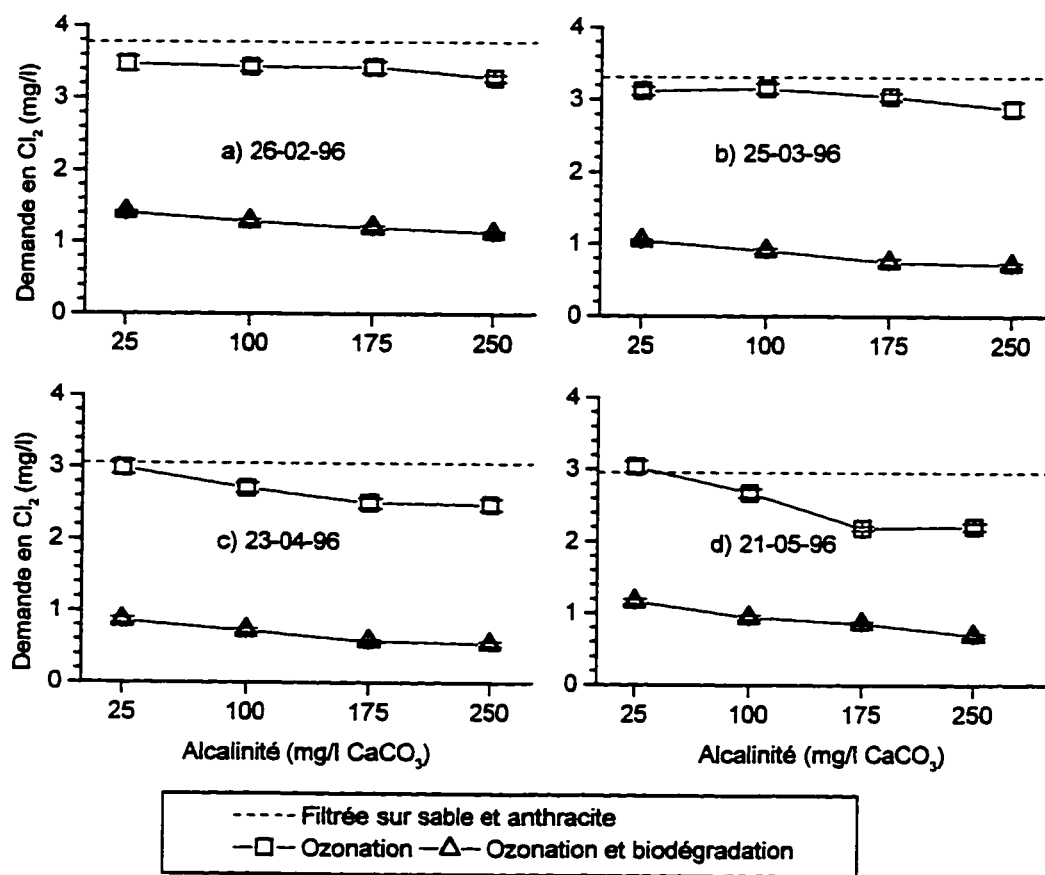


Figure 4.18 : Effet de la reminéralisation sur l'abattement de la demande en chlore à moyen terme par l'ozonation et le traitement biologique : a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg COD ; c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD

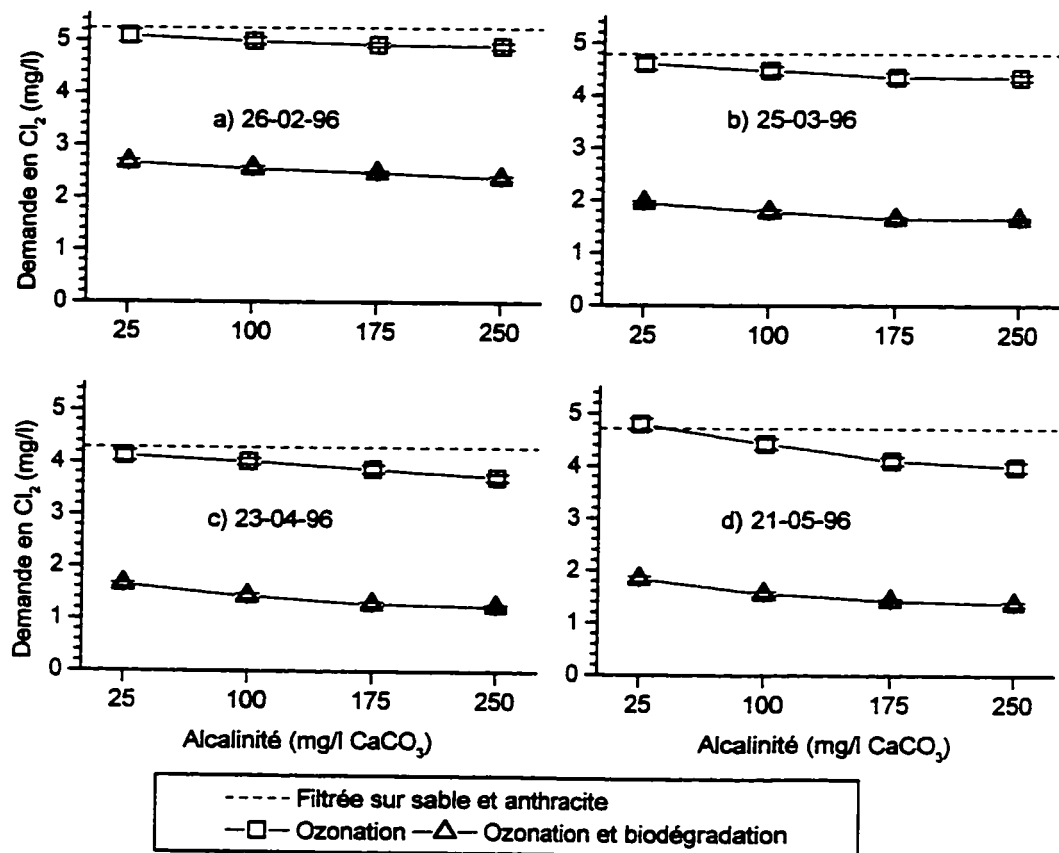


Figure 4.19 : Effet de la reminéralisation sur l'abattement de la demande en chlore à long terme par l'ozonation et le traitement biologique : a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg COD ; c) 0,8 mg O₃/mg COD ; d) 1,0 mg O₃/mg COD

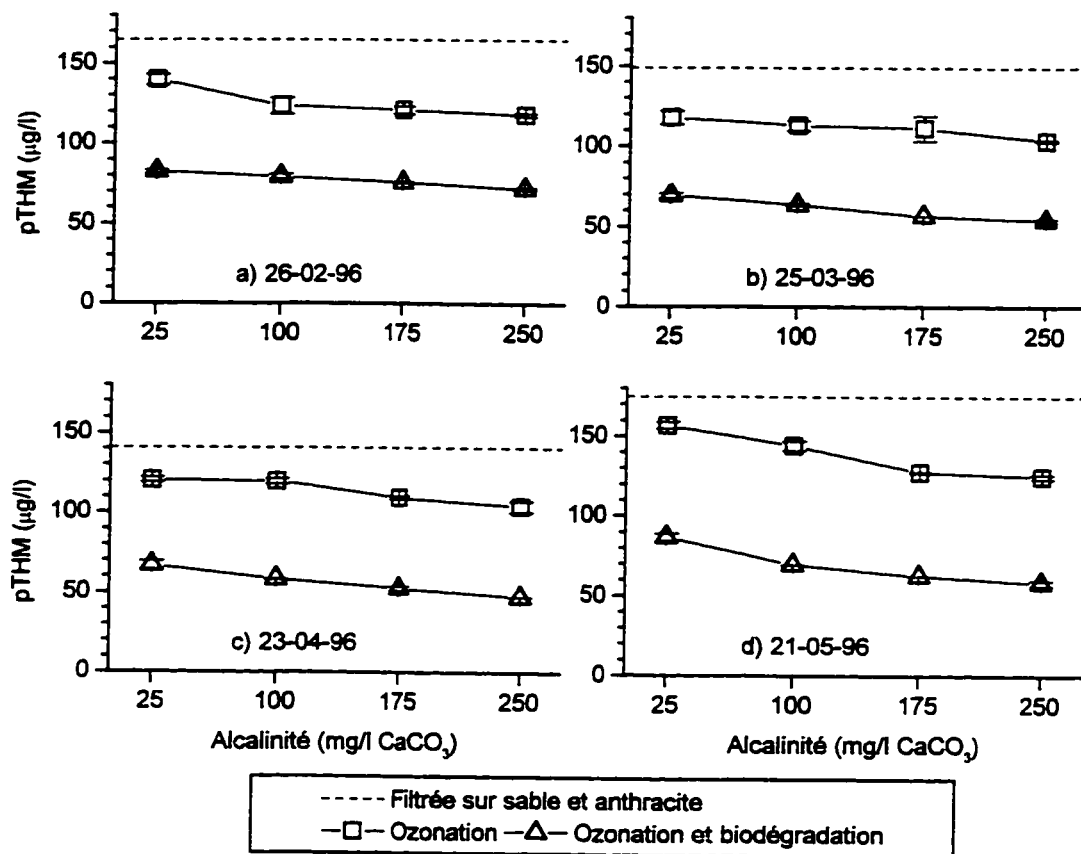


Figure 4.20 : Effet de la reminéralisation sur l'abattement des précurseurs de trihalométhanes (THM) par l'ozonation et le traitement biologique :
 a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg COD ; c) 0,8 mg O₃/mg COD ;
 d) 1,0 mg O₃/mg COD

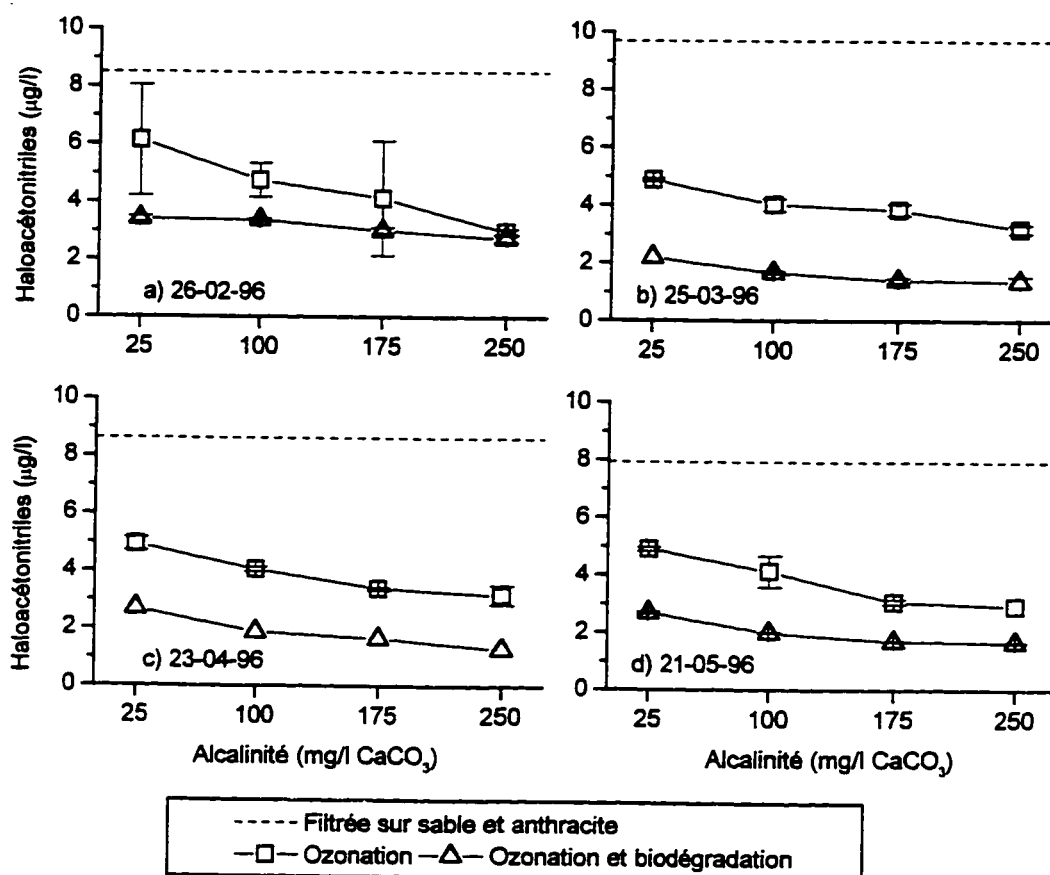


Figure 4.21 : Effet de la reminéralisation sur l'abattement des précurseurs des haloacétonitriles (HAN) par l'ozonation et le traitement biologique :
a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg COD ; c) 0,8 mg O₃/mg COD ;
d) 1,0 mg O₃/mg COD

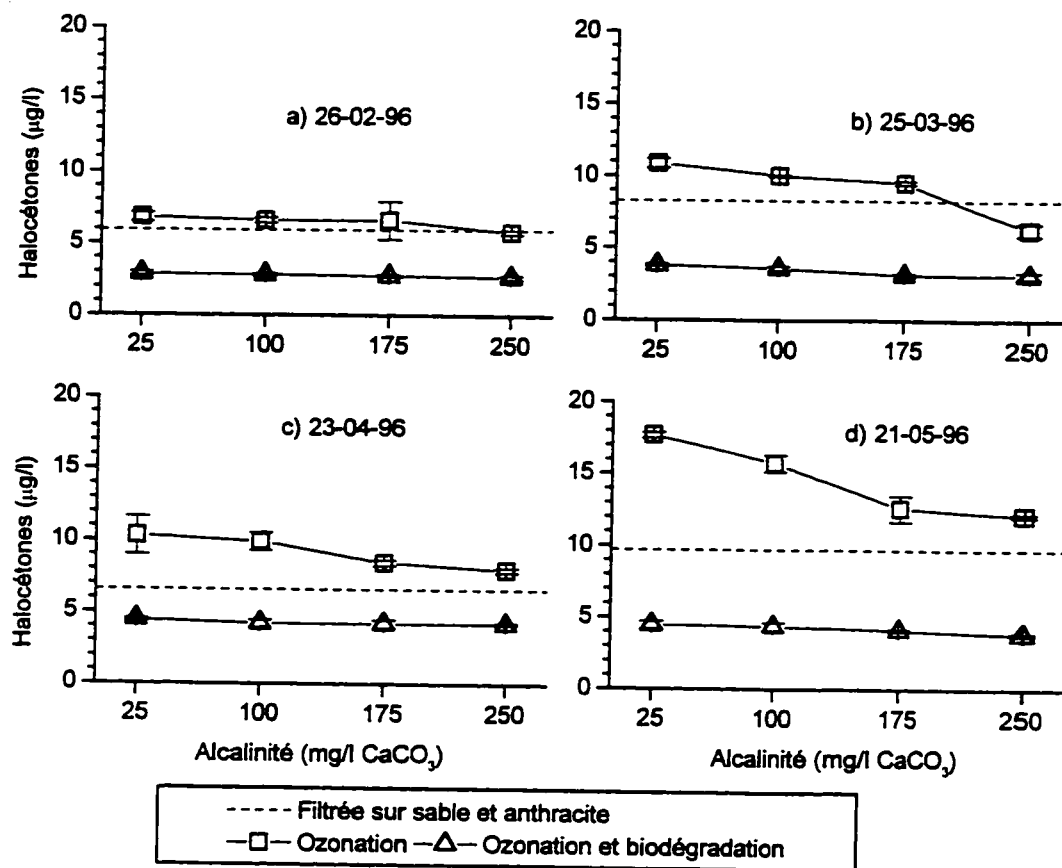


Figure 4.22 : Effet de la reminéralisation sur l'abattement des précurseurs des halocétones (HC) par l'ozonation et le traitement biologique :
 a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg O₃/mg COD ; c) 0,8 mg O₃/mg COD ;
 d) 1,0 mg O₃/mg COD

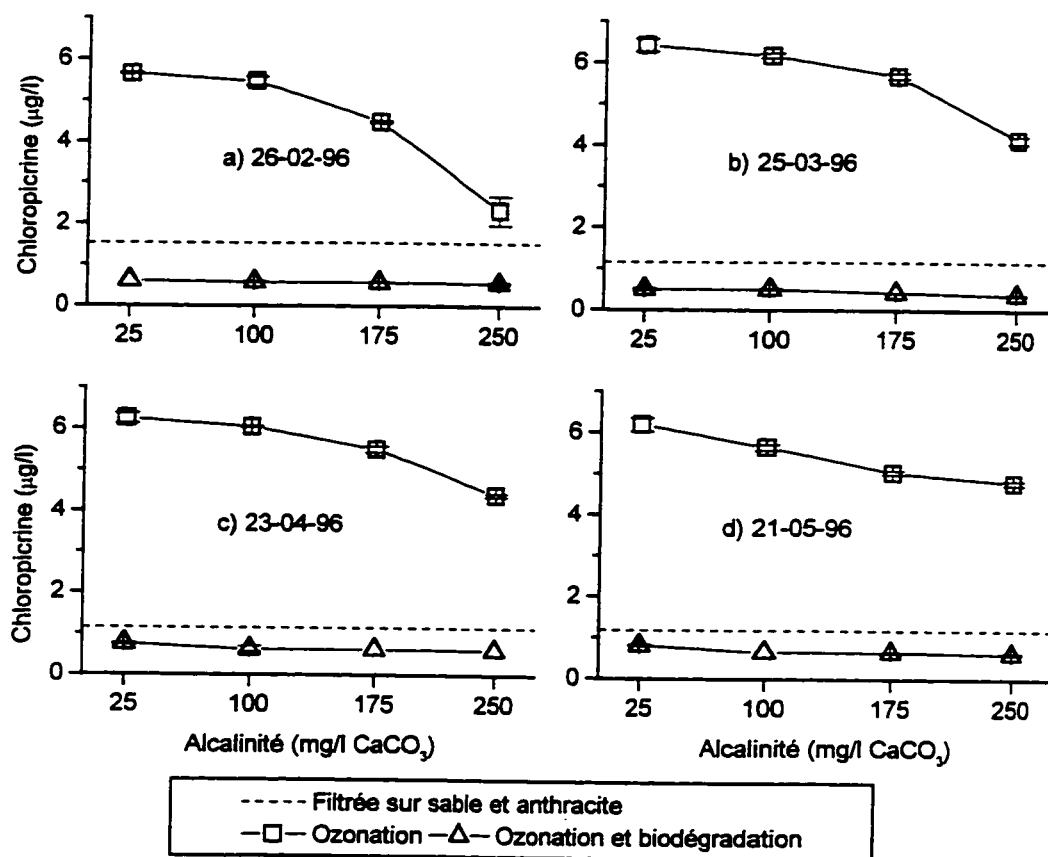


Figure 4.23 : Effet de la reminéralisation sur l'abatement des précurseurs de la chloropicrine (CHP) par l'ozonation et le traitement biologique :
 a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg COD ; c) 0,8 mg O₃/mg COD ;
 d) 1,0 mg O₃/mg COD

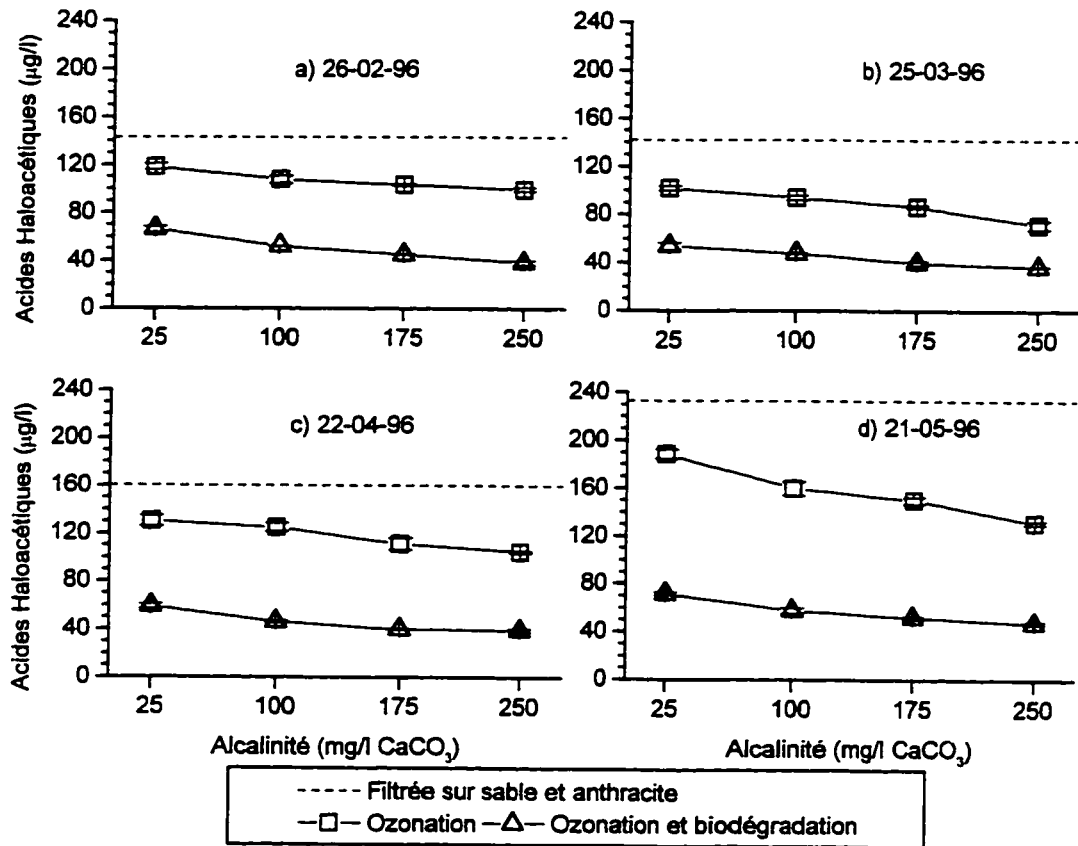


Figure 4.24 : Effet de la reminéralisation sur l'abattement des précurseurs des acides haloacétiques (AHA) par l'ozonation et le traitement biologique :
 a) 0,2 mg O₃/mg COD ; b) 0,5 mg COD ; c) 0,8 mg O₃/mg COD ;
 d) 1,0 mg O₃/mg COD

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR (1990). "Norme NFT 90-038. Dosage du chlore libre et du chlore total. Méthode colorimétrique à la N,N-diéthylphénylène-1,4 diamine,".
- APHA, AWWA, et WEF (1992). "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 18th/Ed., Washington, D.C.
- Bablon, G. P., Ventresque, C., et Damez, F. (1986). Utilisation combinée de l'ozone et du charbon actif biologique dans une grande unité de traitement. *Wat. Supply* 4, 35-45.
- Bouillot, P., Billen, G., Servais, P., et Transcart, J. L. (1990). Biological Contactor in the Treatment of Surface Water to Produce Drinking Water : Design and Operating Data. Dans "AWWA Annual Conference", Denver.
- Doré, M. (1989). "Chimie des oxydants et traitement des eaux," Lavoisier, Technique et documentation, Paris.
- Duguet, J. P., Tsutsumi, Y., Bruchet, A., et Mallevalle, J., eds. (1985). "Chloropicrine in Potable Water : Conditions of formation and Evaluation along various Treatment Processes,". Lewis Publication, New-York.
- Hoigné, J., et Bader, H. (1988). The formation of Trichloronitromethane (Chloropicrin) and Chloroform in a combined Ozonation/Chloronation Treatment of Drinking Water. *Wat. Res.* 22, 313-319.

- Huck, P. M., Fedorak, P. M., et Anderson, W. B. (1990). Biodegradation of Aquatic Matter with Reference to Drinking Water Treatment. Dans "5th International Humic Substances Society Meeting", pp. 6-10, Japan.
- Jacangelo, J. G., Patania, N.L., Reagan, K. M., Aieta, E. M., Krasner, S. W., et McGuire, M. J. (1989). Ozonation : Assessing its Role in the Formation and Control of Disinfection By-Products. *J. Am. Water Works Assoc.* 81, 74-84.
- Jadas-Hécart, A., Ventresque, C., Legube, B., et Doré, M. (1988). Effect of Ozonation on the Chlorine Demand of a Treated Surface Water and Some Macromolecular Compounds. Dans "Conférence IOA", pp. 53-67, Londres.
- Joret, J. C., et Lévi, Y. (1986). Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique. *Trib. Cebedeau* 510, 3-9.
- Koch, B., Crofts, E. W., Schimpff, W. K., et Davis, M. K. (1988). Analysis of Halogenated Disinfection By-Products by Capillary Chromatography. Dans "AWWA Water Quality Technology Control", ST-LOUIS.
- Laberge, M. (1994). "Méthodes de chromatographie gazeuse pour l'analyse des sous-produits de chloration et d'ozonation en eau potable,". École Polytechnique de Montréal, Montréal.
- Merlet, N., Prévost, M., Merlet, Y., et Coallier, J. (1992). Enlèvement de la matière organique dans les filtres CAB. *Revue des sciences de l'eau* 5, 143-164.

- Merlet, N., Thibaud, h., et Doré, M. (1985). Chloropicrine Formation during Oxydative Treatments in the Preparation of Drinking Water. *Science of total environnement* 47, 223-228.
- Miltner, R. J., Shukairy, H. M., et Summers, R. S. (1992). Disinfection By-Products Formation and Control by Ozonation and Biotreatment. *J. Am. Water Works Assoc.* 84, 53-62.
- Paillard, H., Legube, B., et Doré, M. (1989a). Effects of Alkalinity on the Reactivity of Ozone Towards Humic Substances and Manganese. *Aqua* 38, 32-42.
- Paillard, H., Legube, B., et Gouesbet, G. (1989b). Une nouvelle filière de traitement pour l'élimination poussée de la matière organique, des précurseurs de THM et du manganèse. *Gaz-Eaux-Eaux usées* 9, 577-595.
- Prévost, M. (1991). . Doctorat, École Polytechnique de Montréal, Montréal.
- Prévost, M., Desjardins, R., Arcouette, N., Duchesne, D., et Coallier, J. (1990a). Étude de la performance de filtres à charbon actif biologique (CAB) en eaux froides. *Sciences et techniques de l'eau* 23, 25-30.
- Prévost, M., Desjardins, R., Duchesne, D., et Poirier, C. (1990b). Réduction de la demande en chlore dans une filière de traitement biologique en eaux froides. Dans "Deuxième atelier sur l'eau potable, AQTE", pp. 283-298.
- Prévost, M., Duchesne, D., Coallier, J., Desjardins, R., et Lafrance, P. (1989). Full-Scale Evaluation of Biological Activated Carbon Filtration for the Treatment of Drinking

Water. Dans "AWWA-WQTC Annual Conference", pp. 1-20, Philadelphia, Pennsylvania.

Reckhow, D. A., Legube, B., et Singer, P. C. (1986). The Ozonation of Organic Halide Precursors : Effect of Bicarbonate. *Wat. Res.* 20, 987-998.

Thibaud, H. (1987). Contribution à l'étude du mécanisme de formation de la chloropicrine au cours de traitements oxydants : application aux eaux à potabiliser. Doctorat, Université de Poitiers, poitiers.

Trussel, R. R., et Umphres, M. D. (1978). The Formation of Trihalomethanes. *J. Am. Water Works Assoc.* 70, 604.

4.4 CONCLUSIONS

Il ressort des résultats présentés dans ce chapitre consacré au traitement biologique que:

1) La reminéralisation au bicarbonate de sodium peut conduire à une sous-estimation du CODB de l'eau lorsque celui-ci est mesuré à l'aide d'une biomasse fixée adaptée à l'eau initiale. L'interférence peut être éliminée grâce à une acclimatation préalable de la biomasse à l'eau reminéralisée ;

2) Une reminéralisation effectuée avant l'ozonation a tendance à favoriser la production de matière organique biodégradable au cours de l'ozonation;

3) Une reminéralisation effectuée avant l'ozonation conduit à un plus grand abattement de la demande en chlore, des précurseurs de THM, des AHA et des HAN par l'ozonation. La destruction des précurseurs par biodégradation subséquente est également amélioré dans le même sens;

4) Dans le cas des composés dont les précurseurs ont tendance à être augmentés par l'ozonation (HC et CHP), l'introduction de la reminéralisation permet de réduire leur augmentation, tandis qu'elle accroît leur élimination au cours de la biodégradation.

CHAPITRE V

SYNTHÈSE

L'impact de la reminéralisation sur l'élimination de la matière organique au cours de la potabilisation des eaux de surface douces a été évalué sur deux procédés qui contribuent largement à l'élimination de la matière organique: la coagulation-floculation et le traitement biologique. Les résultats obtenus tout au long de l'étude montrent que l'effet de la reminéralisation varie selon le procédé considéré et le degré de reminéralisation réalisé.

Au chapitre III (y compris l'annexe du présent document), il a été mis en évidence, à partir des eaux brutes de la rivière des Prairies et de la rivière des Milles-Iles (alcalinité de 25 mg/L CaCO₃ et dureté calcique de 35 mg/L CaCO₃ en moyenne), qu'une reminéralisation modérée permet d'améliorer le rendement d'élimination de la matière organique lors de la coagulation-floculation. Elle permet également d'améliorer l'élimination de la turbidité et de limiter les fuites de métaux dissous dans l'eau. L'augmentation du rendement d'élimination de la MO par la reminéralisation est obtenue grâce à une augmentation de la dose de coagulant. Comme l'ont souligné plusieurs auteurs (Black *et al.*, 1963 ; Chadik et Amy, 1983 ; Paillard *et al.*, 1988 ; Lefebvre, 1990), il semble y avoir une relation entre la dose de coagulant appliquée et la quantité de matière organique éliminée. Par le fait d'augmenter l'alcalinité de l'eau, la

reminéralisation permet l'application de doses suffisantes pour obtenir une élimination maximale de la MO tout en ayant un pH de coagulation satisfaisant. Sur les eaux brutes naturelles, la faible alcalinité limite la quantité de coagulant qu'on peut ajouter à l'eau. À l'inverse, une reminéralisation excessive entraîne une inhibition de l'élimination de la matière organique et une augmentation de la quantité des métaux résiduels dans certains cas. Cette détérioration de l'efficacité de la coagulation s'explique avant tout par le fait que lorsque l'alcalinité de l'eau est très élevée (cela correspond aussi à un pH élevé), l'effet tampon engendré par celle-ci est si important que l'abaissement du pH au cours de la coagulation est très limité. Or il n'est plus à démontrer (cf. revue de littérature) que l'élimination optimale de la MO par coagulation-floculation est obtenue dans une zone de pH acide (4-6). Dans cette zone de pH, le mécanisme d'élimination est basé sur la formation de complexes insolubles entre les monomères ou les polymères métalliques cationiques et les polymères anioniques de la matière organique (Hall et Packham, 1965 ; Edzwald *et al.*, 1977 ; Dempsey *et al.*, 1984). D'autre part, il semble que les fonctions hydroxydes à la surface des oxydes métalliques polymérisés peuvent réagir avec les ions bicarbonates et faire apparaître des charges négatives sur les sites de surface (Sigg et Stumm, 1981 ; Bernhardt *et al.*, 1986) ; les complexes ainsi formés précipitent à un pH plus bas que les complexes hydroxylés correspondants. Ce phénomène aggraverait donc la perte d'efficacité due à l'effet tampon et expliquerait l'augmentation de la quantité de métaux résiduels observée dans certains cas. Pour les eaux étudiées, en terme de concentration en ions bicarbonates, une reminéralisation à environ 50 mg/L CaCO₃

d'alcalinité semble être suffisante pour obtenir une coagulation optimale. L'augmentation de la dureté calcique de l'eau a toujours un effet positif sur la coagulation, aussi bien pour l'élimination de la MO que pour la quantité de métaux résiduels. Cependant, cet effet semble être faible, de sorte que lorsque les ions calcium sont introduits dans l'eau simultanément avec des bicarbonates, l'effet global est déterminé par les bicarbonates. L'amélioration de la coagulation par les ions calcium résulterait du fait que ces derniers, fonctionnant comme des porteurs de charge positive, peuvent former un lien entre les surfaces des particules chargées négativement et les molécules de polymères négatives (Parfitt *et al.*, 1977 ; Jekel, 1986 ; Angbo, 1989). D'autre part, de façon similaire au cas des ions bicarbonates, la réaction de surface des polymères métalliques avec les ions calcium peut conduire à la formation de complexes qui précipitent à un pH plus haut que les complexes hydroxylés correspondants, ce qui est un avantage.

L'impact de la reminéralisation sur le traitement biologique a été examiné au chapitre IV. Les expériences ont été réalisées en utilisant les eaux filtrées sur sable et anthracite (SA) de l'usine Ste-Rose (eaux de la rivière des Milles-Iles). L'utilisation d'une eau déjà clarifiée se justifie par le fait qu'en pratique, le traitement biologique est un traitement d'affinage. Il a été mis en évidence, en premier lieu, que la reminéralisation au bicarbonate de sodium peut conduire à une sous-estimation du CODB de l'eau lorsque celui-ci est mesuré à l'aide d'une biomasse fixée adaptée à l'eau initiale. Cette

interférence qui résulte probablement d'une combinaison de facteurs tels que l'augmentation de la concentration en ions sodium et du pH peut être éliminée grâce à une acclimatation préalable de la biomasse à l'eau reminéralisée. Par la suite, il a été montré qu'en effectuant une reminéralisation avant l'ozonation de l'eau, il est possible d'obtenir une stabilisation de l'ozone moléculaire, grâce aux bicarbonates qui constituent des pièges à radicaux, et de canaliser le mécanisme d'oxydation de la matière organique par l'ozone vers la voie directe. Cela a pour conséquence un meilleur abattement de l'absorbance UV au cours de l'ozonation, un accroissement de la formation de l'oxalate et de la production de CODB. La meilleure élimination de l'absorbance UV en présence de la reminéralisation s'explique par le fait que l'attaque directe de l'ozone est très sélective et s'effectue préférentiellement sur les structures aromatiques de la matière organique. Ces structures sont en grande partie responsables de l'absorption UV. L'oxalate est un sous-produit d'ozonation fortement biodégradable ; il est réfractaire à l'oxydation directe. L'accroissement de la formation de l'oxalate sur les eaux reminéralisées pourrait donc résulter de la plus grande disponibilité d'ozone moléculaire ou de l'absence de destruction de l'oxalate. Quant au CODB, sa production plus importante sur les eaux reminéralisées pourrait être globalement liée au mode d'attaque de l'ozone, à la faible minéralisation du COD ou encore à une différence dans la nature des sous-produits générés au cours de l'ozonation. En ce qui concerne la demande en chlore et les sous-produits de chloration, l'effet de la reminéralisation se traduit par un meilleur abattement de la demande en chlore à court, moyen et long termes, des

précurseurs de trihalométhanes (THM), des acides haloacétiques (AHA) et des haloacétonitriles (HAN) par l'ozonation. Ces améliorations résultent de la plus grande destruction des sites nucléophiles de la matière organique en présence de bicarbonates (Paillard *et al.*, 1989 ; Reckhow *et al.*, 1986). L'avantage de la reminéralisation est conservé lors de la biodégradation subséquente à l'ozonation. Dans le cas des composés dont les précurseurs ont tendance à être augmentés par l'ozonation (halocétones (HC) et chloropicrine (CHP)), l'introduction de la reminéralisation permet de réduire leur augmentation, tandis qu'elle accroît leur élimination au cours de la biodégradation.

CHAPITRE VI

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'étude de l'impact de la reminéralisation sur l'élimination de la matière organique au cours de la potabilisation des eaux de surface douces a mis en évidence les éléments suivants :

- 1) Une reminéralisation modérée permet:
 - d'améliorer le rendement d'élimination de la matière organique lors de la coagulation-floculation. Cette amélioration est possible grâce à une augmentation de la dose de coagulant;
 - d'améliorer l'élimination de la turbidité ;
 - de limiter les fuites de métaux dissous dans l'eau.

- 2) Une reminéralisation excessive entraîne :
 - une inhibition de l'élimination de la matière organique, car l'effet tampon engendré par l'alcalinité limite l'abaissement du pH de coagulation;
 - une augmentation des métaux résiduels dans certains cas.

- 3) Une augmentation de la dureté calcique a toujours tendance à améliorer la coagulation (élimination de la matière organique et métaux résiduels), mais lorsque les

ions calcium sont introduits dans l'eau simultanément avec des bicarbonates, l'effet de ces derniers est prépondérant.

4) La reminéralisation au bicarbonate de sodium peut conduire à une sous-estimation du CODB de l'eau lorsque celui-ci est mesuré à l'aide d'une biomasse fixée adaptée à l'eau initiale. L'interférence peut être éliminée grâce à une acclimatation préalable de la biomasse à l'eau reminéralisée ;

5) Une reminéralisation effectuée avant l'ozonation a tendance à favoriser la production de matière organique biodégradable au cours de l'ozonation;

6) Une reminéralisation effectuée avant l'ozonation conduit à un plus grand abattement de la demande en chlore, des précurseurs de trihalométhane (THM), des acides haloacétiques (AHA) et des haloacétonitriles (HAN) par l'ozonation. La destruction des précurseurs par biodégradation subséquente est également améliorée dans le même sens;

7) Dans le cas des composés dont les précurseurs ont tendance à être augmentés par l'ozonation (halocétones (HC) et chloropicrine (CHP)), l'introduction de la reminéralisation permet de réduire leur augmentation, tandis qu'elle accroît leur élimination au cours de la biodégradation.

Les résultats de cette étude ont des implications importantes dans la pratique. Ils indiquent clairement que le meilleur emplacement de la reminéralisation ne se trouve pas en fin de chaîne. La reminéralisation ne peut être non plus réalisée dans sa totalité en tête d'usine si on vise une minéralisation élevée. Pour obtenir un rendement optimal des installations de traitement dans le cas des eaux douces, il est donc préférable de scinder l'opération de reminéralisation en deux étapes : avant coagulation-floculation (pré-reminéralisation) et avant ozonation (inter-reminéralisation). En ce qui concerne le choix des réactifs, la reminéralisation par le couple chaux / CO_2 est plus intéressante car elle est moins coûteuse et n'introduit pas d'autres ions dans l'eau.

Nous recommandons une étude sur le traitement biologique à l'échelle pilote en vue de :

- préciser la relation entre le CODB produit au cours de l'ozonation et le CODB éliminé en situation de filtration biologique ;
- préciser l'ampleur des phénomènes observés en situation réelle ;
- d'appréhender la nitrification biologique.

BIBLIOGRAPHIE

- AFNOR. (1990). Norme NFT 90-038. Dosage du chlore libre et du chlore total. Méthode colorimétrique à la N,N-diéthylphénylène-1.4 diamine. .
- Akitt, J. W. (1972). Al Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis and Polymerization of the Hexa-Aquo-Aluminum(III) Cation. Journal of Chemical Society, Dalton Trans., 604.
- Akitt, J. W. et Farthing, A. (1981). Aluminum-27 Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis of Aluminum (III). Journal of Chemical Society, Dalton Trans., 1606.
- Alaerts, G. et van Haute, A. (1981). Flocculation of Brackish Water from a Tidal River. Water Research. 15(5). 517-523.
- Ames, R. S. (1976). The Effect of Certain Anions on the Coagulation of Kaolin Clay with Aluminum Sulfate, Master Thesis, Illinois Institute of Technology, Chicago.
- Anderson, W. B., Huck, P. M. et Fedorak, P. M. (1990). Reduction of Adsorbable Organic Halide and Trihalomethane Formation Potential and Chlorine Demand During Biological Drinking Water Treatment. AWWA annual Conference, Cincinnati.
- Angbo. (1989). Étude de l'adsorption des acides humiques sur floccs préformés d'hydroxyde d'aluminium, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges.
- APHA, AWWA et WEF. (1992). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. , Washington, D.C.

- Babcock, D. B. et Singer, P. C. (1979). Chlorination and Coagulation of Humic and Fulvic Acids. Journal of American Water Works Association, 71, 149-152.
- Bablon, G. P., Ventresque, C. et Damez, F. (1986). Utilisation combinée de l'ozone et du charbon actif biologique dans une grande unité de traitement. Water Supply, 4, 35-45.
- Bablon, G. P., Ventresque, C. et Roy, F. (1987). Evolution of Organics in a Potable Water Treatment System. Aqua, 36(2), 110-113.
- Baes, C. F. J. et Mesmer, R. E. (1976). The Hydrolysis of Cations, Wiley and Sons, New-York.
- Baribeau, H. (1992). Étude de la consommation en chlore à long terme d'une eau à potabiliser, Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, Montréal.
- Beck, J. et Tolley, J. A. (1984). Organics in Danish Drinking Water Part 2: A Description of Organics in Lake Water and their Fate During Water Treatment. J Water SRT - Aqua, 5, 307-318.
- Ben Amor, H., de Laat, J. et Doré, M. (1988). Incidence de la préoxydation par ClO_2 sur le potentiel de formation des composés organohalogénés. Environmental Technology Letters, 9, 1105-1114.
- Bernhardt, H., Lusse, B. et Hoyer, O. (1986a). The Addition of Calcium to Reduce the Impairment of Flocculation by Algogenic Matter. Z. Wasser-Abwasser Forsch, 19, 219-228.

- Bernhardt, H., Schell, H. et Lusse, B. (1986b). Criteria for the Control of Flocculation and Filtration Processes in the Water Treatment of Reservoir Water. Water Supply, 4, 99-116.
- Black, A. P. et Christman, R. F. (1963). Chemical Characteristics of Fulvic Acids. Journal of American Water Works Association, 55(7), 897-912.
- Black, A. P. et Hannah, S. A. (1961). Electrophoretic Studies of Turbidity Removal with Aluminum Sulfate. Journal of American Water Works Association, 53(4), 438-452.
- Black, A. P., Singley, J. E., Whittle, G. P. et Maulding, J. S. (1963). Stoichiometry of Coagulation of Color Causing Organic Compounds with Ferric Sulfate. Journal of American Water Works Association, 55(10), 1347-1366.
- Black, A. P. et Walters, J. V. (1964). Electrophoretic Studies of Turbidity Removal with Ferric Sulfate. Journal of American Water Works Association, 56(1), 99-110.
- Bouillot, P., Billen, G., Servais, P. et Transcart, J. L. (1990). Biological Contactor in the Treatment of Surface Water to Produce Drinking Water : Design and Operating Data. AWWA Annual Conference, Denver.
- Brosset, C., Bierdermann, G. et Sillen, L. G. (1954). Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. XI. The Aluminum Ion. Al^{3+} . Acta Chem. Scand, 8, 1917.
- Brunet, R., Bourbigot, M. M. et Doré, M. (1982). The Influence of the Ozonation Dosage on the Structure and Biodegradability of Pollutants in Water and its Effects on Activated Carbon Filtration. Ozone Science & Engineering, 4, 15-32.

- Cairo, P. R. et Coyle, J. T. (1976). Algorithm Control of Coagulant Addition. Journal of American Water Works Association, 68(7), 385.
- Chadik, P. A. et Amy, G. L. (1983). Removing Trihalomethane Precursors from Various Natural Waters by Metal Coagulants. Journal of American Water Works Association, 75(10), 532-536.
- Chadik, P. A. et Amy, G. L. (1987). Coagulation and Adsorption of Humic Substances: An Analysis of Surrogate Parameters for Predicting Effects on Trihalomethane Formation Potential. Environmental Technology Letters, 8(6), 261-268.
- Cipparone, L. A. (1992). Ozonation and Biological Treatment of Drinking Water, Thèse de doctorat. University of Texas, Austin, USA.
- Clement, M., Seux, R. et Moussa, B. (1983). Étude des facteurs déterminant la fuite en aluminium dans les eaux clarifiées par des sels de métal. Tribune du Cebedeau, 36(480), 469-481.
- Coallier, J., Lavoie, J., Duchesne, D., Prévost, M. et Desjardins, R. (1991). Comparaison de la qualité de l'eau dans les réseaux de distribution de Ville de Laval. Troisième atelier sur l'eau potable-AQTE, Montréal.
- Collienne, R. (1972). Reminéralisation d'une eau de surface en vue de corriger son caractère agressif. Tribune du Cebedeau, 343-344, 296-312.
- Croué, J.-P. (1987). Contribution à l'étude de l'oxydation par le chlore et l'ozone d'acides fulviques naturels extraits d'eaux de surface, Thèse de doctorat, Université de Poitiers. Poitiers.

- Croué, J.-P., Martin, B., Lefebvre, É., Deguin, A. et Legube, B. (1994). Impact des traitements de potabilisation sur le CODB et la distribution des fractions humique et non humique de la matière organique naturelle. Colloque internationale sur la matière organique biodégradable. Montréal.
- de Laat, J., Merlet, N. et Doré, M. (1982). Chloration de composés organiques: demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation des trihalométhanes. Water Research, 16, 1437-1450.
- Desjardins, R. (1990). Le traitement des eaux, École Polytechnique de Montréal, Montréal.
- Doré, M. (1989). Chimie des oxydants et traitement des eaux, Lavoisier, Technique et documentation, Paris.
- Doré, M. et Legube, B. (1983). Mécanismes d'action de l'ozone sur les composés aromatiques simples. Journal français d'hydrologie, 14, 11-30.
- Dotson, D. et Helz, G. R. (1986). Chlorine Decay Chemistry in Natural Waters. Water Chlorination : Chemistry, Environmental Impacts and Health Effects, R. L. Jolley, ed., Lewis Publisher.
- Duguet, J. P., Tsutsumi, Y., Bruchet, A. et Mallevalle, J. (1985). "Chloropicrin in Potable Water : Conditions of formation and Evaluation along various Treatment Processes." Water Chlorination, R. L. Jolley, ed., Lewis Publication, New-York.
- Frias, J., Ribas, F. et Lucena, F. (1992). A Method for the Measurement of Biodegradable Organic Carbon in Waters. Water Research, 26(2), 255-258.

- Gauthier, M. J., Thomas, P. et Munro, P. M. (1989). Modification de la structure des enveloppes et du contenu en protéines d'*Escherichia coli* en survie dans l'eau de mer. Canadian Journal of Microbiology, 35, 843-849.
- Gilbert, E. (1983). Investigation on the Change of Biological Degradability of Single Substance Induced by Ozonation. Ozone Science & Engineering, 5, 137-149.
- Gilbert, E. (1987). Biodegradability of Ozonation Products as a Function of COD and DOC Elimination by Example of Substituted Aromatic Substances. Water Research, 21, 1273-1278.
- Gilbert, E. (1988). Biodegradability of Ozonation Products as a Function of COD and DOC Elimination by the Exemple of Humic Acids. Water Research, 22, 123-126.
- Hall, E. S. et Packham, R. F. (1965). Coagulation of Organic Color with Hydrolysing Coagulants. Journal of American Water Works Association, 57(9), 1149-1166.
- Hatcher, P. G., Breger, I. A., Dennis, L. W. et Maciel, G. E. (1983). Solid-State ¹³C-NMR of Sediment Humic Substances: New Relations on their Chemical Composition. Aquatic and Terrestrial Humic Materials, R. F. G. Christman, E.T., ed., Ann Arbor Science.
- Hausler, R., Béron, P. et Brière, F. (1990). Mécanismes d'ozonation dans le traitement des eaux. Sciences et techniques de l'eau, 23(4), 351-364.
- Hayden, P. L. et Rubin, A. J. (1974). Systematic Investigation of the Hydrolysis and Precipitation of Aluminum(III). Aqueous Environmental Chemistry of Metals, A. J. Rubin, ed., Ann Arbor.

- Hoigné, J. et Bader, H. (1988). The formation of Trichloronitromethane (Chloropicrin) and Chloroform in a combined Ozonation/Chlorination Treatment of Drinking Water. Water Research, 22(3), 313-319.
- Huck, P. M. (1990). Measurement of Biodegradable Matter and Bacterial Growth Potential in Drinking Water. Journal of American Water Works Association, 82(7), 78-86.
- Huck, P. M., Anderson, W. B., Andrews, S. A., Slawson, R. M. et Camper, A. K. (1996). Evolution of Biodegradable Components of Natural Organic Matter during Drinking Water Treatment and Distribution. Natural Organic Matter Workshop, Poitiers, France, 19.1-19.5.
- Huck, P. M., Fedorak, P. M. et Anderson, W. B. (1990). Biodegradation of Aquatic Matter with Reference to Drinking Water Treatment. 5th International Humic Substances Society Meeting, Japan, 6-10.
- Huq, A., West, P. A., Small, E. B., Huq, M. I. et Colwell, R. R. (1984). Influence of Water Temperature, Salinity and pH on Survival and Growth of Toxigenic *Vibrio cholerae* Serovar O1 Associated with Live Copepod in Laboratory microcosms. Applied Environmental Microbiology, 42(2), 420-424.
- Jacangelo, J. G., Patania, N.L., Reagan, K. M., Aieta, E. M., Krasner, S. W. et McGuire, M. J. (1989). Ozonation : Assessing its Role in the Formation and Control of Disinfection By-Products. Journal of American Water Works Association, 81(8), 74-84.

- Jadas-Hécart, A. (1989). Contribution à l'étude de la demande en chlore à long terme d'une eau potable: Modélisation et identification des précurseurs organiques, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Poitiers.
- Jadas-Hécart, A., Ventresque, C., Legube, B. et Doré, M. (1988). Effect of Ozonation on the Chlorine Demand of a Treated Surface Water and Some Macromolecular Compounds. Conférence IOA, Londre, 53-67.
- Janssens, J. G., Meheus, J. et Dirickx, J. (1985). Ozone Enhanced Biological Activated Carbon Filtration and its Effect on Organic Matter Removal, and in Particular on AOC Reduction. Water Science and Technology, 17(6), 1055-1068.
- Jekel, M. (1986). Interactions of Humic Acids and Aluminum Salts in the Flocculation Process. Water Research, 20(12), 1535-1542.
- Joret, J. C. et Lévi, Y. (1986). Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique. Tribune du Cebedeau, 510(39), 3-9.
- Joret, J. C., Lévi, Y., Dupin, T. et Gilbert, M. (1988). Rapid Method for Estimating Bioeliminable Organic Carbon in Water. AWWA 1988 Annual Conference, Orlando- Florida, 1715-1725.
- Joslyn, B. L. et Summers, R. S. (1992). Control of Disinfection By-Product Precursors by Ozonation, Biofiltration and Carbon Adsorption. AWWA annual Conference, Vancouver, BC.

- Kaplan, L. A. (1994). A Field and Laboratory Procedure to Collect, Process and Preserve Freshwater Samples for Dissolved Organic Carbon Analysis. Limnol. Oceanog., 39(6), 1470-1476.
- Kaplan, L. A. et Bott, T. L. (1988). Measurement of Assimilable Organic Carbon in Water Distribution Systems by a Simplified Bioassay Technique. AWWA - WQTC, St.Louis, 1-8 pages.
- Kavanaugh, M. C. (1978). Modified Coagulation for Improved Removal of Trihalomethane Precursors. Journal of American Water Works Association, 70(11), 613-620.
- Kemmy, F. A., Fry, J. C. et Breach, R. A. (1989). Development and Operational Implementation of a Modified and Simplified Method for Determination of Assimilable Organic Carbon (AOC) in Drinking Water. Water Science and Technology, 21(3), 155-159.
- Koch, B., Crofts, E. W., Schimpff, W. K. et Davis, M. K. (1988). Analysis of Halogenated Disinfection By-Products by Capillary Chromatography. AWWA-WQTC Conference, St-Louis, USA.
- Krasner, S. W., Coffey, B. M., Hacker, P. A., Hwang, C. J., Kuo, C.-Y., Mofidi, A. A. et Scilimenti, M. J. (1996). The Effect of Ozonation and Biofiltration on NOM. Natural Organic Matter Workshop, Poitiers, France, 14.1-14.4.

- Krasner, S. W., McGuire, M. J., Jacangelo, J. G., Patania, N. L., Reagan, K. M. et Aieta, E. M. (1989). The Occurrence of Disinfection By-Products in US Drinking Water. Journal of American Water Works Association, 81(8), 41-53.
- Laberge, M. (1994). Méthodes de chromatographie gazeuse pour l'analyse des sous-produits de chloration et d'ozonation en eau potable. . École Polytechnique de Montréal, Montréal.
- Langlais, B., Bourbigot, M. M., Martin, N., Faivre, M. et Bablon, G. (1989). Les différentes applications de l'ozone et techniques associées en traitement d'eau : Un moyen pour répondre aux normes de potabilité. Premier atelier sur l'eau potable - AQTE, Montréal.
- Langlais, B., Reckhow, D. et Brink, D. R. (1991). "Ozone in Water Treatment : Application and Engineering." . AWWARF, ed., Lewis Publisher, 569.
- Lefebvre, É. (1990). Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux : Effet de la préoxydation, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Poitiers.
- Legube, B. (1992). La matière organique naturelle. . Université de Poitiers, Poitiers.
- Letterman, R. D., Quon, J. E. et Gemmel, R. S. (1970). Coagulation of Activated Carbon Suspensions. Journal of American Water Works Association, 62(10), 652.
- Letterman, R. D., Tabatabaie, M. et Ames, R. S. J. (1979). The effect of the bicarbonate Ion Concentration on Flocculation With Aluminum Sulfate. Journal of American Water Works Association, 71, 467-472.

- Lewis, W. M. (1968). An Exercice Towards Water-Works Automatic Coagulant Control. Jour. IWE, 137.
- MacLean, R. G., Prévost, M., Coallier, J., Duchesne, D. et Mailly, J. (1996). Thiosulfate Interference in the Biodegradable Dissolved Organic Carbon Assay. Water Research, 30(8), 1858 - 1864.
- Malcolm, R. L. (1985). The Geochemistry of Stream Fulvic and Humic Substances. . Federal Center U.S. Geological Survey, Box 25046, Mail Stop 408, Denver, Colorado.
- Malcolm, R. L. et MacCarthy, P. (1986). Limitations in the Use of Commercial Humic Acids in Water and Soil Research. Environmental Science Technology, 20(9), 904-911.
- Manning, A. W. (1973). Computer Control of Chemical Addition at a Water Treatment Plant. Journal of American Water Works Association, 65(7), 498.
- Mathieu, L. (1992). Matière organique biodégradable et stabilité biologique des eaux au cours de leur distribution, Thèse de doctorat, Université de Nancy-France.
- Matijevic, E. et al., e. (1961). Detection of Metal Ion Hydrolysis by Coagulation III Aluminum. Journal of Physical Chemistry, 65, 825.
- Meijers, A. P. (1977). Quality Aspects of Ozonisation. Water Research, 11, 647-652.
- Merlet, N. (1986). Contribution à l'étude du mécanisme de formation des Trihalométhanes et des composés organohalogénés non volatils lors de la chloration de molécules modèles, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Poitiers.

- Merlet, N., Karpel, N., Vel Leitner, N. et Doré, M. (1992a). Incidence de quelques étapes de traitement sur l'évolution du CODB d'eaux à potabiliser et de molécules modèles. Sciences et techniques de l'eau, 25(1), 17-22.
- Merlet, N., Prévost, M., Merlet, Y. et Coallier, J. (1992b). Enlèvement de la matière organique dans les filtres CAB. Revue des sciences de l'eau, 5, 143-164.
- Merlet, N., Thibaud, H. et Doré, M. (1985). Chloropicrin Formation during Oxydative Treatments in the Preparation of Drinking Water. Science of Total Environment, 47, 223-228.
- Miller, J. W. et Uden, P. C. (1983). Characterization of Nonvolatil Aqueous Chlorination Products of Humic Substances. Environmental Science and Technology, 17(3), 150-157.
- Miltner, R. J., Shukairy, H. M. et Summers, R. S. (1992). Disinfection By-Products Formation and Control by Ozonation and Biotreatment. Journal of American Water Works Association, 84(11), 53-62.
- Mogren, E. M. (1990). Measurement of Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Drinking Water. Master Thesis, University of Cincinnati, Cincinnati, USA.
- Niquette, P. (1996). Étude de facteurs influençant la stabilité de la performance de la filtration sur charbon actif biologique, Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Montréal.

- Norwood, D. L., Johnson, D. J., Christman, R. F., Hass, J. R. et Bobenrieth, M. J. (1980). Reactions of Chlorine with Selected Aromatic Models of Aquatic Humic Material. Environmental Science and Technology, 14(2), 187-190.
- Paillard, H., Brunet, R. et Doré, M. (1988). Conditions optimales d'application du système ozone-peroxyde d'hydrogène. Water Research, 22, 91-103.
- Paillard, H., Legube, B. et Doré, M. (1989a). Effects of Alkalinity on the Reactivity of Ozone Towards Humic Substances and Manganese. Aqua, 38(1), 32-42.
- Paillard, H., Legube, B. et Gouesbet, G. (1989b). Une nouvelle filière de traitement pour l'élimination poussée de la matière organique, des précurseurs de THM et du manganèse. Gaz-Eaux-Eaux usées, 9, 577-595.
- Parfitt, R. L., Fraser, A. R. et Farmer, V. C. (1977). Adsorption of Hydrous Oxides III. Fulvic Acid and Humic Acid on Goethite, Gibbsite and Imogolite. Journal Soil Science, 28, 289-296.
- Parker, D. S., Kaufman, W. J. et Jenkins, D. (1970). Characteristics of Biological Floes in Turbulent Regimes. 70.5, Sanit. Engrg. Res. Lab University of California, Berkeley.
- Postgate, J. R. (1967). Variability Measurements and the Survival of Microbes under Minimum Stress. Advance Microbiology and Physics, 1, 2-23.
- Prévost, M. (1991). Étude de l'impact de la filtration au charbon actif biologique sur la qualité de l'eau potable, Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, Montréal.

- Prévost, M., Desjardins, R., Arcouette, N., Duchesne, D. et Coallier, J. (1990a). Étude de la performance de filtres à charbon actif biologique (CAB) en eaux froides. Sciences et techniques de l'eau, 23(1), 25-30.
- Prévost, M., Desjardins, R., Coallier, J., Daniel, D. et Mailly, J. (1992). Comparison of Biodegradable Organic Carbon (BOC) Techniques for Process Control. J Water SRT - Aqua, 41(3), 141-150.
- Prévost, M., Desjardins, R., Duchesne, D. et Poirier, C. (1990b). Réduction de la demande en chlore dans une filière de traitement biologique en eaux froides. Deuxième atelier sur l'eau potable, AQTE, 283-298.
- Prévost, M., Desjardins, R., Duchesne, D. et Poirier, C. (1991). Réduction de la demande en chlore dans une filière de traitement biologique en eaux froides. Environmental Technology, 12(7), 569-581.
- Prévost, M., Duchesne, D., Coallier, J., Desjardins, R. et Lafrance, P. (1989). Full-Scale Evaluation of Biological Activated Carbon Filtration for the Treatment of Drinking Water. AWWA-WQTC Conference, Philadelphia, Pennsylvania, 1-20.
- Price, M. L. et Bailey, R. W. (1992). Evaluation of Ozone/Biological Treatment for Disinfection By-Products Control and Production of Biologically Stable Water. AWWARF Technology Transfer Conference, Anaheim.
- Pyle, B. H., Broadaway, S. C. et McFeters, G. A. (1995). Factors Affecting the Determination of Respiratory Activity on the Basis of Cyanoditolyl Tetrazolium

- Chloride Reduction with Membrane Filtration. Applied and Environmental Microbiology, 61(12), 4304-4309.
- Reckhow, D. (1984). Organic Halide Formation and the Use of Preozonation and Alum Coagulation to Control Organic Halides Precursors, Thèse de doctorat. University of Chapel Hill, USA.
- Reckhow, D. A., Legube, B. et Singer, P. C. (1986). The Ozonation of Organic Halide Precursors : Effect of Bicarbonate. Water Research, 20, 987-998.
- Reckhow, D. A. et Singer, P. C. (1984). The Removal of Organic Halide Precursors by Preozonation and alum Coagulation. Journal of American Water Works Association, 76(4), 151-157.
- Rook, J. J. (1974). Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Waters. Journal of Water Treatment Examiner, 23(2), 234-243.
- Rook, J. J. (1977). Chlorination Reactions of Fulvic Acids in Natural Waters. Environmental Science and Technology, 11(5), 478-482.
- Roth, W. G., Leckie, M. P. et Dietzler, D. N. (1985a). Osmotic Stress Drastically Inhibits Active Transport of Carbohydrates by *Escherichia Coli*. Biochem. Biophys. Res. Commun., 126, 434-441.
- Roth, W. G., Porter, S. E., Leckie, M. P., Porter, B. E. et Dietzler, D. N. (1985b). Restoration of Cell Volume and Reversal of Carbohydrate Transport and Growth Inhibition of Osmotic Upshocked. Biochem. Biophys. Res. Commun., 126, 442-449.

- Rubin, A. J. et Hanna, G. P. J. (1968). Coagulation of the Bacterium *Escherichia coli* by Aluminum Nitrate. Environmental Science and Technology, 2, 358.
- Schechter, D. S. et Singer, P. C. (1995). Formation of Aldehydes During Ozonation. Ozone Science & Engineering, 17, 53-69.
- Schnitzer. (1972). Humic Substances in the Environment. Marcel Dekker Inc., New-York.
- Semmens, M. J. et Ayers, K. (1985). Removal by Coagulation of Trace Organics from Mississippi River Water. Journal of American Water Works Association, 77(5), 79-84.
- Semmens, M. J. et Field, T. K. (1980). Coagulation Experiences in Organics Removal. Journal of American Water Works Association, 72(8), 476-483.
- Semmens, M. J. et Staples, A. B. (1986). The Nature of Organics Removal During Treatment of Mississippi River Water. Journal of American Water Works Association, 78(2), 76-81.
- Servais, P., Anzil, A. et Ventresque, C. (1989). Simple Method for Determination of Biodegradable Dissolved Organic Carbon in Water. Applied and Environmental Microbiology, 55(10), 2732-2734.
- Servais, P., Barillier, A. et Garnier, J. (1995). Determination of the biodegradable fraction of dissolved and particulate organic carbon in waters. Annls Limmol., 31(1), 75-80.
- Servais, P., Billen, G. et Hascoët, M.-C. (1987). Determination of the Biodegradable Fraction of Dissolved Organic Matter in Waters. Water Research, 21(4), 445-450.

- Shukairy, H. M. et Summers, R. S. (1992). The Impact of Preozonation and Biodegradation on Disinfection By-Product Formation. Water Research, 26(9), 1217-1227.
- Singer, P. C. et Chang, S. D. (1989). Correlations Between Trihalomethanes and Total Organic Halides Formed During Water Treatment. Journal of American Water Works Association, 81(8), 61-65.
- Staelin, J. et Hoigné, J. (1985). Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. Environmental Science Technology, 19, 1206-1213.
- Stanfield, G. et Jago, P. H. (1989). Application of ATP Determinations to Measure the Concentration of Assimilable Organic Carbon in Water. *Luminescence : Rapid Methods in Microbiology*, P. E. Stanley, ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, England, 99-108.
- Stumm, W. et Morgan, J. J. (1962). Chemical Aspects of Coagulation. Journal of American Water Works Association, 54(8), 971-994.
- Stumm, W. et O'Melia. (1968). Stoichiometry of Coagulation. Journal of American Water Works Association, 60(5), 514-539.
- Symons, J. M., Speitel, G. E., Diehl, A. C. et Sorenson Jr., H. W. (1994). Precursors Control in Waters Containing Bromide. Journal of American Water Works Association, 86(6), 48-60.

- Thibaud, H. (1987). Contribution à l'étude du mécanisme de formation de la chloropicrine au cours de traitements oxydants : application aux eaux à potabiliser. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Poitiers.
- Thurman, E. M. (1985). Developments in Biogeochemistry: Organic Geochemistry of Natural Waters. Dordrecht.
- Thurman, E. M. et Malcolm, R. L. (1983). "Structural study of Humic Substances: New Approaches and Methods." Aquatic and terrestrial Humic Materials, R. F. Christman et Gjessing, E. T., eds., Ann Arbor Science.
- Trussel, R. R. et Umphres, M. D. (1978). The Formation of Trihalomethanes. Journal of American Water Works Association, 70(11), 604.
- van der Kooij, D. et Hijnen, W. A. M. (1984). Substrate Utilization by an Oxalate-Consuming Spirillum Species in Relation to Its Growth in Ozonated Water. Applied and Environmental Microbiology, 47(3), 551-559.
- van der Kooij, D., Hijnen, W. A. M. et Kruithof, J. C. (1989). The effects of Ozonation. Biological Filtration and Distribution on the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon. Ozone Science & Engineering, 11, 297-311.
- van der Kooij, D., Visser, A. et Hijnen, W. A. M. (1982). Determining the Concentration of Easily Assimilable Organic Carbon in Drinking Water. Journal of American Water Works Association, 74(10), 540-545.

- Veenstra, J. H., Barber, J. B. et Khan, P. A. (1983). Ozonation: its Effect on the Apparent Molecular Weight of Naturally Occuring Organics and Trihalomethane Production. Ozone Science & Engineering, 5, 225-244.
- Ventresque, C., Bablon, G., Legube, B., Jadas-Hécart, A. et Doré, M. (1990). Development of Chlorine Demand Kinetics in a Drinking Water Treatment Plant. Water Chlorination : Chemistry, Environmental Impacts and Health Effects, R. L. Jolley, ed., Lewis Publishers.
- Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A. S. et Gjessing, E. T. (1985). Removing Aquatic Humus from Norwegian Lakes. Journal of American Water Works Association, 77(3), 58-66.
- Villessot, D. (1990). Les filières de traitement des eaux douces. T.S.M.-L'Eau, 85(4), 211-218.
- Volk, C. (1994). Contrôle de la matière organique biodégradable au cours des traitements d'oxydation et de la distribution des eaux d'alimentation, Doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
- Volk, C., Renner, C., Paillard, H. et Joret, J.-C. (1993a). Effects of Ozone on the Production of Biodegradable Dissolved Organic Carbon During Water Treatment. Ozone Science & Engineering, 15, 389-404.
- Volk, C., Roche, C., Renner, C., Paillard, H. et Joret, J.-C. (1993b). Effects of Ozone-Hydrogen Peroxyde Combination on the Formation of Biodegradable Dissolved Organic Carbon. Ozone Science & Engineering, 15, 404-418.

- Werner, P. et Hamsch, B. (1986). Investigations on the Growth of Bacteria in Drinking Water. Water Supply, 4(3), 227-231.
- Xie, Y. et Reckhow, D. A. (1992). A new Class of Ozonation By-Products: the Ketoacids. AWWA Annual Conference, Vancouver, B.C., 15 pages.
- Zabel, T. F. (1985). The Application of Ozone for Water Treatment in the United Kingdom : Current Practice and Recent Research. Ozone Science & Engineering, 7, 11-30.
- Zougrana, C., Desjardins, R. et Prévost, M. (1996). Effect of Sodium Bicarbonate Remineralization on Biodegradable Dissolved Organic Carbon Measured by Fixed Biomass. Soumis pour publication à Environmental Technology.

ANNEXE I

recherche appliquée

EFFETS DE LA REMINÉRALISATION SUR L'ÉLIMINATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE PAR COAGULATION-FLOCCULATION

Charles Josaphat Zoungrana*, Raymond Desjardins** et Michele Prevost**

* Etudiant au doctorat, École Polytechnique de Montréal.

** Professeur, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Succ. A, Montréal (Québec) H3C 3A7

* Pour demande de tirés à part.

RÉSUMÉ

Les eaux de surface dans la partie nord de la province de Québec ont souvent une alcalinité faible. Cela limite la quantité de coagulant qu'on peut ajouter à l'eau, ce qui nous empêche d'obtenir un rendement optimal des installations de traitement des eaux. Nous avons, dans la présente étude, mesuré les effets d'une augmentation d'alcalinité sur la coagulation de la turbidité et de la matière organique dissoute. L'alcalinité a été augmentée en ajoutant de façon simultanée de la chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et du gaz carbonique (CO_2). Suite à cette reminéralisation, nous avons mesuré les performances de la coagulation réalisée à l'aide de sulfate d'aluminium ou de chlorure ferrique. Nous avons observé que l'alcalinité des eaux de la Rivière-des-Prairies est trop faible et ne permet pas d'atteindre un enlèvement optimal avec les deux coagulants cités plus haut. Lorsque 44,3 mg/L de sulfate d'aluminium est utilisé, une augmentation d'alcalinité de 30 à 58 mg/L (CaCO_3) permet de faire passer l'enlèvement du COT de 54,5 % à 67,1 %. Lorsque 43,5 mg/L de chlorure ferrique est utilisé, une augmentation d'alcalinité de 26 à 39 mg/L (CaCO_3) permet de faire passer l'enlèvement du COT de 64,4 % à 70,4 %.

MOTS-CLÉS: Eau potable, reminéralisation, sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, coagulation, flocculation, carbone organique total, turbidité.

INTRODUCTION

Les eaux de surface dans la province de Québec sont souvent peu minéralisées (dureté et alcalinité faibles). Le traitement de ces eaux est difficile surtout lorsqu'elles contiennent des quantités importantes de matières organiques dissoutes, souvent appelées carbone organique dissous (COD), et de matières minérales. La matière organique favorise, par réaction avec le chlore en préoxydation ou en désinfection, l'apparition de sous-produits indésirables (THM, TOX, mauvais goûts). Une concentration élevée en COD dans l'eau traitée peut également favoriser la croissance des bactéries dans le réseau. En conséquence, le traiteur d'eau doit être à même d'adapter les filières de traitement aux qualités variables des eaux avec le souci de produire une eau conforme en tout point à une réglementation de plus en plus sévère.

ABSTRACT

Some surface waters in the northern part of the Province of Québec have low alkalinity. This characteristic limits the amount of coagulant that can be used in water treatment and therefore prevents optimal performances from treatment processes usually found in water treatment plant. This paper presents some results of the effect of increased alkalinity on the coagulation of turbidity and total organic carbon (TOC). The alkalinity in Rivière-des-Prairies river water was increased by a controlled addition of lime and carbon dioxide. After this remineralisation, two different coagulants were applied: aluminium sulfate and ferric chloride. The removal of turbidity and TOC was measured after coagulation-flocculation-decantation-filtration. Results show that the natural alkalinity of the river is too low to achieve an optimal removal of turbidity and TOC. An alkalinity increase from 30 mg/L as CaCO_3 to 58 mg/L as CaCO_3 improve TOC removal from 54,5 % to 67,1 % when 44,3 mg/L of aluminium sulfate is used as a coagulant. On the other hand, the use of 43,5 mg/L of ferric chloride improved TOC removal from 64,4 % to 70,4 % when alkalinity of the same river water is increased from 26 mg/L as CaCO_3 to 39 mg/L as CaCO_3 .

KEY WORDS: Drinking water, remineralisation, aluminium sulfate, ferric chloride, coagulation, flocculation, total organic carbon, turbidity.

Il est bien connu que la coagulation-flocculation suivie d'une décantation est le procédé le plus efficace dans les usines de traitement d'eau potable non seulement vis-à-vis de l'abattement des matières en suspension mais également des matières organiques dissoutes. Cette coagulation est très souvent réalisée à l'aide de sels de métaux hydrolysables, principalement des sels d'aluminium et de fer ferrique. Plusieurs auteurs ont indiqué que les paramètres les plus importants à considérer dans la coagulation sont le pH et la dose appliquée du sel métallique (Amirtharajah et Mills, 1982; O'Melia et Stumm, 1967; Black et al., 1963). En ce qui concerne la matière organique dissoute, son élimination optimale par coagulation-flocculation avec des sels d'aluminium ou de fer est obtenue pour des pH de 4,5 à 5,5 (Kavanaugh, 1978; Babcock et Singer, 1979; Semmens et Field, 1980;

Charles Josephat Zougrana, Raymond Desjardins et Michèle Prevost

Reckhow et Singer, 1984; Demosey *et al.*, 1984; Semmens et Avers, 1985; Jekel, 1986; Legube *et al.*, 1988; Paillard *et al.*, 1989; Lefebvre, 1990). Le mécanisme le plus généralement admis, dans ce cas, est basé sur des réactions de «neutralisation» entre les polymères cationiques solubles ou insolubles des espèces hydroxo-métalliques et les polymères anioniques solubles ou colloïdaux de la matière organique.

D'autre part, quelques auteurs ont mis en évidence l'importance des ions bicarbonates dans la coagulation-floculation des suspensions par certains sels métalliques (Lewis, 1968; Rubin et Hanna, 1968; Letterman *et al.*, 1970; Manning, 1973; Cairo et Covie, 1976; Ames, 1976; Letterman *et al.*, 1979). On peut accroître la concentration des ions bicarbonates dans une eau en lui faisant subir un traitement de reminéralisation (apport de bicarbonates de calcium). Ce procédé, bien connu à cause de son impact sur l'équilibre calco-carbonique, est souvent employé dans le but d'assurer la protection des réseaux contre la corrosion (Collienne, 1972; Villessot, 1990). Alors qu'il devient important dans les usines de production d'eau potable d'éliminer au maximum la matière organique, il nous a paru intéressant d'étudier l'impact d'une reminéralisation sur l'enlèvement de celle-ci au cours de l'étape de coagulation-floculation. Des expérimentations ont été réalisées en laboratoire sur l'eau brute de la Rivière des Prairies en effectuant une reminéralisation avec de la chaux et du CO_2 et en utilisant comme coagulant le sulfate d'alumine ou le chlorure ferrique. Nous présentons et discutons dans ce texte les principaux résultats obtenus.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Eau brute étudiée

L'eau brute a été prélevée à l'usine d'eau potable Chomedey à Ville de Laval. Elle est conservée à 4°C avant utilisation. Le tableau 1 présente les caractéristiques de l'eau brute mesurées en 1992.

Tableau 1. Caractéristiques de l'eau brute mesurées en 1992.

Paramètres	Rivière des Prairies Usine Chomedey
Température (°C)	0,5 - 28,0
pH	6,8 - 7,2
Alcalinité (mg/L CaCO_3)	20 - 35
Dureté (mg/L CaCO_3)	30 - 50
Couleur (Unité de couleur Apparente)	50 - 160
Turbidité (UTN)	3 - 20
COT (mg/C/L)	6,0 - 8,2

Montage de reminéralisation

Le traitement de reminéralisation de l'eau est réalisé au laboratoire grâce au montage présenté à la figure 1. L'eau à traiter est envoyée vers la colonne de reminéralisation grâce à une pompe centrifuge March MFG modèle AC-2CP-MD dont le débit est réglé en fonction du degré de minéralisation désiré. La colonne de reminéralisation se compose de deux tubes coaxiaux en plexiglas dont les caractéristiques sont les suivantes:

- colonne principale: \varnothing ext = 127 mm (5 po); hauteur = 1 m; hauteur utile = 0,9 m;
- colonne centrale: \varnothing ext = 38 mm (1 1/2 po); hauteur = 0,85 m; hauteur utile = 0,75 m

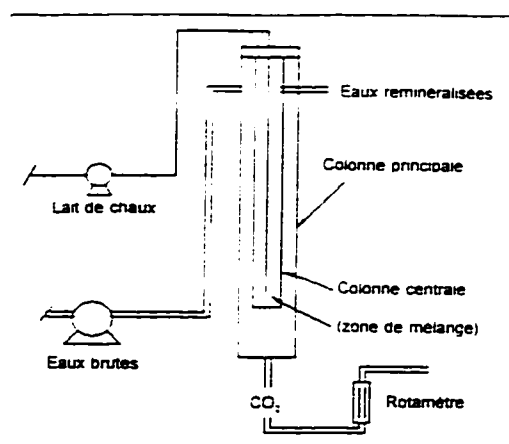


Figure 1. Schéma du montage de reminéralisation.

Afin d'éviter une decarbonatation locale qui peut se produire au contact de la chaux, le CO_2 est d'abord injecté à contre-courant dans l'eau. La quantité de CO_2 ajoutée est proportionnelle à l'ajout de chaux (relation stœchiométrique). Nous avons observé des pertes de CO_2 vers l'atmosphère, la colonne de contact n'ayant qu'un mètre de hauteur. Des essais préliminaires nous ont permis de constater que ces pertes pouvaient être tout juste compensées par un léger excès de CO_2 (par rapport à la stœchiométrie) d'environ 10 %. L'injection est effectuée à basse pression (1 atm) par l'intermédiaire d'un diffuseur poreux et le débit est contrôlé par un rotamètre. C'est pendant la remontée de l'eau dans la colonne centrale que s'effectue la neutralisation par la chaux. Celle-ci est envoyée sous forme de lait de chaux (suspension à 10 g $\text{Ca(OH)}_2/\text{L}$) dans la colonne centrale au moyen d'un tube fin raccorde à une pompe peristaltique MasterFlex N° 7553-60 capable de fournir de faibles débits (0,06 à 25,2 mL/min). Quoique cette méthode de reminéralisation soit plus compliquée que la simple addition de bicarbonate de sodium, elle a l'avantage d'utiliser les mêmes produits et la même méthode que dans la plupart des usines effectuant la reminéralisation. De plus, Lefebvre (1990) a montré que les ions sodium peuvent inhiber l'élimination de la matière organique.

Montage de coagulation-floculation-clarification

Le traitement de coagulation-floculation-clarification est réalisé grâce au montage présenté à la figure 2. La partie principale du montage est constituée d'un banc de Jar-test Phipps & Bird modèle 7790-400 muni de paies rectangulaires (dimensions = 75 mm x 25 mm) et de 6 bechers de 1 litre (hauteur = 185 mm, diamètre extérieur = 95 mm).

Les échantillons d'eau (reminéralisés ou non) conservés à 4°C sont d'abord réchauffés à l'eau chaude jusqu'à la température ambiante, soit $20^\circ\text{C} \pm 2$. Le pH des échantillons est ensuite ajusté (s'il y a lieu) à la valeur désirée avec une précision de $\pm 0,02$ par ajout de petites quantités de solutions concentrées d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium.

La coagulation est réalisée sous agitation rapide à 100 tours/min pendant 2 minutes. L'introduction du coagulant s'effectue pendant cette étape par injection, à l'aide d'une microseringue de 100 ou 250 mL, d'une solution-mère de sulfate d'alumine (environ 110 mg Al^{3+}/mL) ou de chlorure ferrique (environ 158 mg Fe^{3+}/mL) à la dose voulue. L'étape

Effets de la reminéralisation sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation

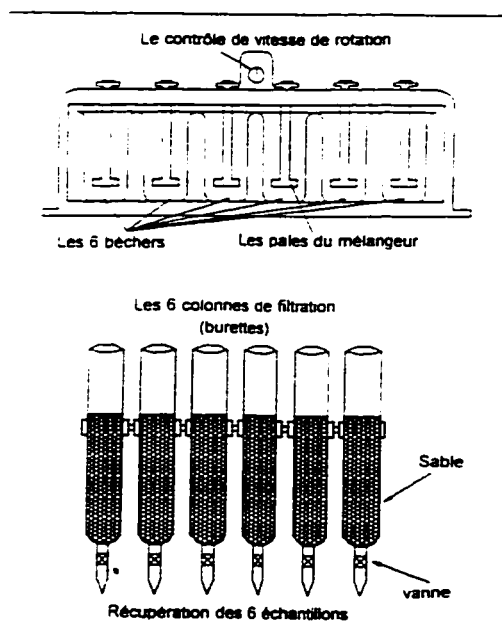


Figure 2. Schéma du montage de coagulation-floculation-clarification.

d'agitation lente (floculation) est effectuée à 30 tours/min pendant 20 minutes. Le temps de decantation qui suit la période de floculation a été fixé à 30 minutes.

Après decantation, l'eau surchargeante est siphonnée (volume prélevé = 600 mL) pour alimenter des colonnes de filtration. Leurs caractéristiques principales sont les suivantes:

- hauteur totale = 580 mm; diamètre interne = 30 mm;
- hauteur de matériau filtrant = 250 mm;
- matériau filtrant = sable 0,45-0,55 mm de diamètre.

Après avoir submergé le sable d'eau à filtrer, les vannes des colonnes sont ouvertes et réglées pour obtenir une vitesse de filtration d'environ 3 m/h. Les effluents correspondant aux 100 premiers millilitres d'eaux filtrées ne sont pas récupérés. Entre chaque manipulation, les colonnes sont rincées à l'eau demineralisée et la turbidité de cet effluent est mesurée afin de déterminer si le sable doit être lavé.

Techniques analytiques

Les paramètres d'évaluation de l'efficacité du traitement sont les suivants: carbone organique total (COT), aluminium, fer, turbidité, alcalinité et pH. Ces paramètres sont mesurés avant et après le traitement de coagulation-floculation-clarification.

- Le COT est analysé sur un analyseur DOHRMANN DC-180 par oxydation ultra-violet-persulfate et dosage du CO_2 libéré par détecteur infrarouge.
- L'aluminium et le fer sont mesurés par spectrométrie d'absorption atomique sur un appareil PERKIN ELMER 5000 avec combustion à la flamme acétylène-air oxydante ou au tour graphite.
- Les autres paramètres sont analysés suivant les méthodes APHA *et al.* (1989).

RESULTATS ET DISCUSSION

Coagulation de l'eau brute naturelle

Nous avons effectué des essais avec l'eau brute naturelle (eau brute n'ayant pas subi une reminéralisation) à pH fixe avec différentes doses de coagulant. Les figures 3 et 4 présentent les résultats observés respectivement avec le sulfate d'alumine et le chlorure ferrique. Le rapport COTe/COTi est le rapport matière organique après filtration sur matière organique avant coagulation-floculation-clarification (rapport effluent/affluent). Nous avons aussi indiqué, sur ces figures (sur la courbe représentant COTe/COTi), les pH mesurés sur les surchargeants prélevés après la période de decantation.

Les optimums d'élimination du COT sont obtenus pour des doses de 4,5 mg/L Al (cas du sulfate d'alumine) et 9 mg/L Fe (cas du chlorure ferrique). De plus, c'est au voisinage de ces doses que les concentrations résiduelles en métaux sont les moins importantes. On peut noter qu'en ce qui concerne l'élimination de la turbidité, le sulfate d'alumine donne de meilleurs résultats que le chlorure ferrique. Pour des doses de coagulants supérieures à celles des optimums, nous avons une dégradation de l'élimination de la matière organique. Cette dégradation peut s'expliquer par le fait que lorsque la coagulation s'opère suivant un mécanisme de neutralisation de charge, un «surdosage» des polymères cationiques des espèces hydroxo-métalliques par rapport aux polymères anioniques de la matière organique, peut entraîner une inversion de charge et par suite une restabilisation par repulsion mutuelle des charges (Chaïk et Amy, 1983). De

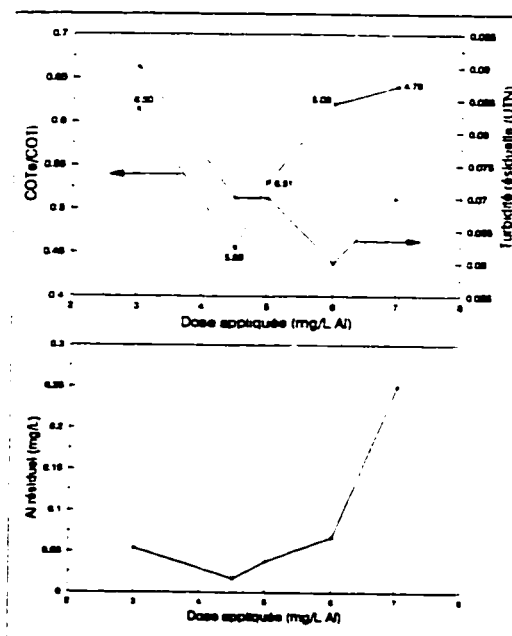


Figure 3. Coagulation de l'eau brute naturelle par le sulfate d'alumine.

Paramètres initiaux
 COT = 6,29 mg/L; Tb = 2,5 UTN
 Alc = 30 mg/L CaCO_3 ; pH = 6,94

Note: Pour les figures 3 à 10, les pH sont indiqués sur la courbe.

Charles Josephat Zoungana, Raymond Desjardins et Michèle Prevost

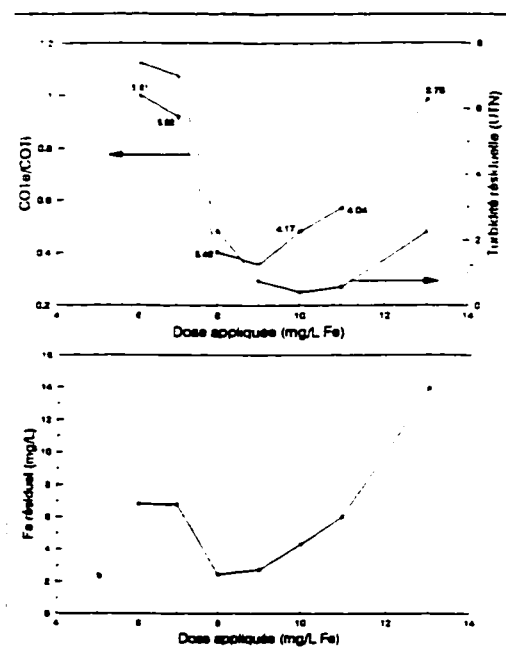


Figure 4. Coagulation de l'eau brute naturelle par le chlorure ferrique.

Paramètres initiaux
 COT = 6,41 mg/L; Tb = 2,25 UTN
 Alc = 26 mg/L CaCO₃; pH = 6,88

plus, aux doses élevées de coagulant, le pH résultant peut être si bas que l'hydrolyse du métal est inhibée, entraînant alors une diminution de la proportion des espèces polymérisées cationiques (Semmens et Field, 1980).

Si on détermine le rapport massique dose de coagulant/COT initial, on peut voir qu'aux optimums d'élimination du COT, ce rapport est de 0,72 mg Al/mg COT dans le cas de l'aluminium, et de 1,40 mg Fe/mg COT dans le cas du fer. Le tableau 2 présente une synthèse des résultats incluant les rendements d'élimination du COT.

Il apparaît que dans le cas de l'eau brute naturelle, l'alcalinité est un facteur limitant pour l'application de doses élevées de coagulant. En effet, il est connu que les multiples réactions d'hydrolyse des sels métalliques exigent la présence dans l'eau de substances de nature alcaline. Pour assurer de bonnes conditions de coagulation-floculation lors du traitement d'une eau brute, il faut donc que celle-ci possède suffisamment

d'alcalinité pour, en premier lieu, neutraliser le coagulant ajouté et, en second lieu, maintenir le pH final dans la plage optimale.

Il est intéressant de noter que les doses optimales d'aluminium et de fer sont dans les rapports de leurs masses molaires Al/Fe = 27/56. On peut également noter que pour l'enlèvement du COT, le rendement optimal obtenu avec le chlorure ferrique (64,4%) est plus élevé que celui obtenu avec le sulfate d'alumine (54,5%) à doses molaires égales, quoique le premier coagulant consomme plus d'alcalinité. Cela tient au fait que les réactions d'hydrolyse du fer sont plus vigoureuses et ont lieu même en l'absence d'alcalinité.

Coagulation des eaux reminéralisées

Nous avons étudié l'effet de la minéralisation de l'eau sur la coagulation en réalisant des essais sur des échantillons d'eau brute préalablement reminéralisés à divers degrés. La coagulation est effectuée à pH libre avec différentes doses de coagulants (5 à 8 mg/L Al et 10 à 15 mg/L Fe); cependant, comme après reminéralisation les échantillons n'ont pas le même pH (l'apport de bicarbonates ayant tendance à élever le pH), leur pH est ajusté à une valeur fixée (pH initial noté pH_i) et l'alcalinité est mesurée avant l'étape de coagulation. Ainsi, pour chaque type de coagulant, deux valeurs de pH_i ont été retenues: pH_i = 6,5 et 7,0 pour le sulfate d'alumine, et pH_i = 5,5 et 6,0 pour le chlorure ferrique. En nous basant sur la bibliographie, nous avons choisi des valeurs de pH_i plus basses dans le cas du chlorure ferrique. Les figures 5 à 10 montrent des résultats typiques des essais. Sur ces figures, le premier point, dans le cas de la coagulation par le sulfate d'alumine, représente une eau brute non reminéralisée, mais dont le pH a été ajusté au pH_i de l'essai. Dans le cas de la coagulation par le chlorure ferrique, cette procédure n'est pas appliquée car, aux pH_i des essais, l'alcalinité résultante de l'eau brute est trop faible.

Effet de la minéralisation de l'eau. De façon générale, on constate que la minéralisation de l'eau, mesurée par son alcalinité, a un effet similaire sur l'élimination de la matière organique quel que soit le pH initial. Lorsque les doses appliquées de coagulant sont relativement faibles, l'élimination du COT se fait mieux sur les échantillons ayant une faible alcalinité (Figures 5 et 8). Aux doses plus élevées, on observe un déplacement des optimums vers des échantillons ayant une alcalinité plus importante (Figures 6 et 9). Enfin, pour les échantillons d'alcalinité très élevée, l'élimination de la matière organique est médiocre pour toutes les doses appliquées. On peut avancer l'hypothèse que pour les échantillons faiblement minéralisés, l'hydrolyse d'une faible quantité de coagulant est suffisante pour provoquer une chute du pH et le conduire dans la zone (pH 4-6) où les complexes des espèces métalliques chargées positivement sont prédominants. Ces polymères cationiques peuvent destabiliser efficacement les macromolécules organiques chargées négativement par neutralisation de charge (Black et Willems, 1961). Avec l'augmentation des doses de coagulants, il y a re-stabilisation pour ces échantillons alors que le phénomène précédent est transposé sur des échantillons présentant une

Tableau 2. Synthèse des résultats obtenus sur l'eau brute naturelle.

Coagulant utilisé	COT _i (mg/L C)	pH naturel	Alcalinité naturelle (mg/L CaCO ₃)	Dose de coagulant (mg/L Al ou mg/L Fe)			Rapport massique Al/COT ou Fe/COT (mg/mg) (rendement)		
				dose inf.	optimum	dose sup.	dose inf.	optimum	dose sup.
Sulfate d'alumine	6,29	6,94	30	3	4,5	5	0,48 (38,6%)	0,72 (54,5%)	0,79 (46,9%)
Chlorure ferrique	6,41	6,88	26	8	9	10	1,25 (59,8%)	1,40 (64,4%)	1,56 (51,8%)

Effets de la reminéralisation sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation

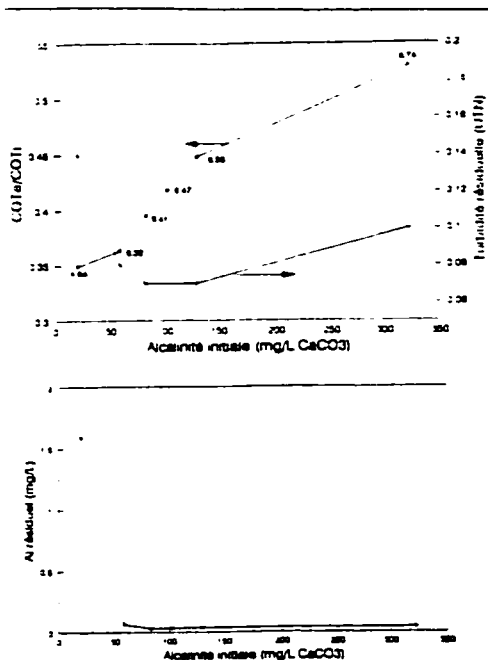


Figure 5. Coagulation des eaux reminéralisées à $\text{pH} = 6,50$ par 5 mg/L Al(III) .

Paramètres initiaux
COT = $6,81 \text{ mg/L}$; Tb = $2,65 \text{ UTN}$

alcalinité plus importante. Pour les très fortes minéralisations, l'effet tampon créé par l'alcalinité fait que les coagulants opèrent dans une zone de pH élevée (pH 6-7), où une coagulation effective nécessite des doses de coagulants très élevées. Dans ce cas, un autre mécanisme de réaction intervient: il y a précipitation d'hydroxyde d'aluminium ou d'hydroxyde ferrique avec précipitation simultanée des substances organiques qui y sont adsorbées (Randtke et Jepsen, 1981; Demosev *et al.*, 1984; Jekel, 1985; Edwards et Amirtharajan, 1985). Il apparaît que ce dernier mécanisme est moins efficace que le précédent mécanisme de neutralisation de charge pour l'élimination de la matière organique. D'autre part, lorsque l'alcalinité est très élevée et attribuable aux ions bicarbonates, les fonctions hydroxyles à la surface des oxydes métalliques polymériques peuvent réagir avec ces anions (Sigg et Stumm, 1981) et faire apparaître des charges négatives sur les sites de surface. Les complexes ainsi formés précipitent à un pH plus bas que les complexes hydroxyles correspondants et il s'ensuit une diminution du pH au point isoelectrique, phénomène qui a déjà été souligné par Bernhart *et al.* (1986).

L'élimination de la turbidité en fonction de l'alcalinité de l'eau semble évoluer en sens contraire de l'élimination du COT lorsque le sulfate d'alumine est utilisé. En effet, il y a une augmentation, par rapport à l'échantillon non reminéralisé, de l'efficacité d'élimination de la turbidité avec une augmentation de l'alcalinité, quelle que soit la dose appliquée. Une réstabilisation est certes observée, mais elle n'intervient qu'aux valeurs d'alcalinité très élevées (souvent supérieures à 150 mg/L CaCO_3) avec un effet moins marqué que dans le cas du COT, de sorte que l'inhibition due à une forte

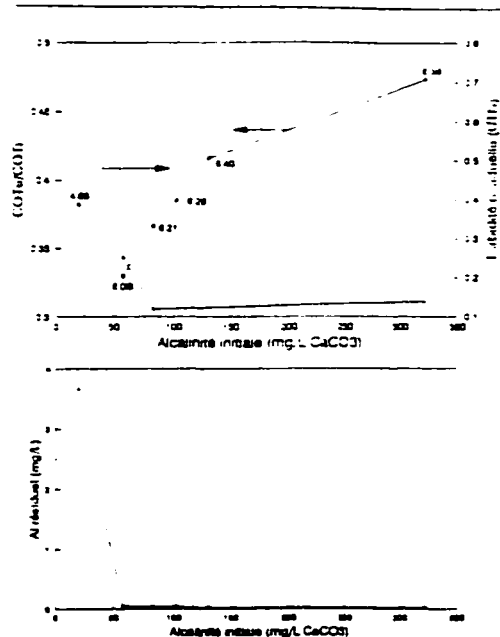


Figure 6. Coagulation des eaux reminéralisées à $\text{pH} = 6,50$ par 57 mg/L Al(III) .

Paramètres initiaux
COT = $6,81 \text{ mg/L}$; Tb = $2,65 \text{ UTN}$

minéralisation est toujours moindre que celle due à une faible minéralisation. Par exemple, la coagulation avec une dose de 7 mg/L Al à $\text{pH} = 7,0$ (Figure 7), conduit à une turbidité résiduelle de $0,82 \text{ UTN}$ pour une alcalinité initiale de 352 mg/L CaCO_3 , alors qu'elle est de $2,7 \text{ UTN}$ pour une alcalinité initiale de 24 mg/L CaCO_3 , la turbidité minimale ($0,30 \text{ UTN}$) étant obtenue pour une alcalinité initiale de 124 mg/L CaCO_3 . Cet effet positif de l'alcalinité vis-à-vis de l'élimination de la turbidité a déjà été souligné par quelques auteurs (Lewis, 1968; Rubin et Hanna, 1968; Letterman *et al.*, 1970; Manning, 1973; Cairo et Coyle, 1976; Ames, 1976; Letterman *et al.*, 1979). Il semble donc que dans le cas de la turbidité, l'«adsorption» ou attachement des colloïdes aux précipités d'hydroxydes métalliques, est le mécanisme prépondérant. Avec le chlorure ferrique, un tel phénomène n'a pu être observé. L'évolution de la turbidité est similaire à celle du COT et on note toujours une coïncidence entre les optimums relatifs aux deux paramètres. De plus, les turbidités résiduelles observées sont plus élevées comparativement aux résultats obtenus avec l'alun. Ainsi, on peut penser que l'élimination de la turbidité est moins effective avec le chlorure ferrique surtout aux pH utilisés. D'autre part, on peut faire l'hypothèse que la diminution du pH au point isoelectrique due à la présence d'ions bicarbonates est plus marquée dans le cas du fer puisque très souvent on a observé l'apparition d'une forte couleur ferrugineuse confirmée par des teneurs élevées en fer dissous résiduel dans l'eau clarifiée.

En ce qui concerne les concentrations résiduelles en métaux, l'effet bénéfique de l'alcalinité est encore observé pour l'alun, et l'aluminium résiduel dans les effluents provenant

Charles Josephat Zoungana, Raymond Desiardins et Michèle Prevost

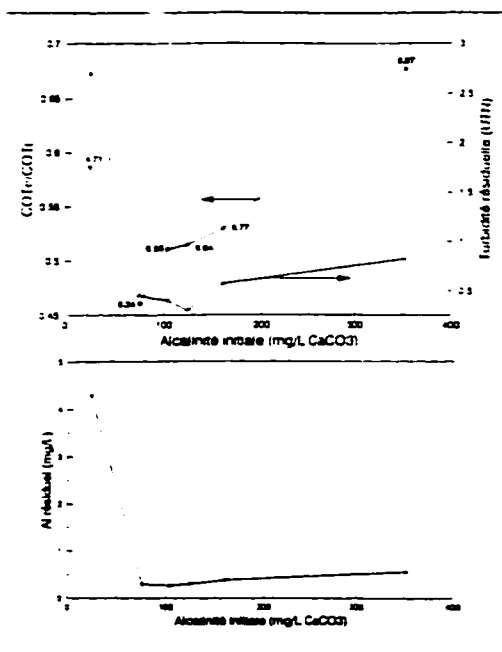


Figure 7. Coagulation des eaux reminéralisées à pH = 7,0 par 7 mg/L Al(III).
Paramètres initiaux
COT = 6,81 mg/L; Tb = 2,65 UTN

d'échantillons suffisamment minéralisées est demeuré sous le niveau guide (200 $\mu\text{g/L}$) sauf à pH = 7,0. Les teneurs en fer résiduel sont par contre très élevées (supérieures à 2 mg/L Fe) et une attention particulière devrait être accordée à ce fait. Rappelons que dans la plupart des normes, la concentration maximale acceptable de fer est de 0,3 mg/L.

Effet du pH. Le rendement optimal d'élimination de la matière organique par coagulation est généralement obtenu dans des conditions de pH légèrement acide comme l'ont montré plusieurs auteurs à partir d'eaux de surface (Semmens et Field, 1980; Dempsey *et al.*, 1984; Semmens et Ayers, 1985; Bourbigot *et al.*, 1986; Lefebvre, 1990) et à partir de solutions de substances humiques (Kavanaugh, 1978; Babcock et Singer, 1979; Reckhow et Singer, 1984; Dempsey *et al.*, 1984; Jekel, 1986; Lefebvre, 1990). Les valeurs optimales de pH les plus citées par ces auteurs, sont autour de 5 pour l'aluminium et de 4,5 pour le fer. Dans cette étude, il est difficile de dissocier l'effet du pH et celui de l'alcalinité car la coagulation s'effectue à pH libre. En effet, dans ce cas, c'est l'alcalinité qui contrôle le pH. De plus, on doit se souvenir que pour des pH différents, les échantillons étudiés présentent des minéralisations différentes. Toutefois, les résultats mettent en évidence le rôle important joué par le pH sur l'élimination de la matière organique en particulier. Un pH élevé, combiné à une alcalinité élevée, a pour effet d'inhiber la coagulation comme le montrent par exemple les rendements moins élevés obtenus à pH = 7,0 comparativement à ceux observés à pH = 6,5, pour la même dose d'alun (Figures 6 et 7). D'un autre côté, lorsque l'alcalinité est relativement peu élevée, un pH élevé peut présenter un avantage: c'est le cas particulier que l'on observe avec le chlorure ferrique où le rendement

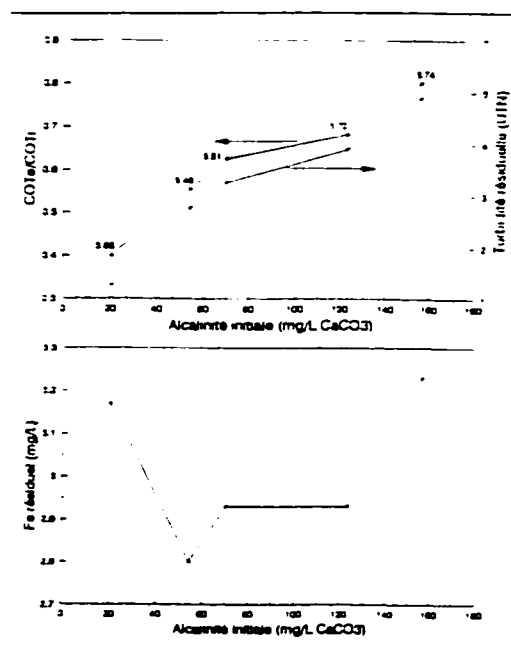


Figure 8. Coagulation des eaux reminéralisées à pH = 5,5 par 10 mg/L Fe(III).
Paramètres initiaux
COT = 6,41 mg/L; Tb = 2,25 UTN

à pH = 6,0 avec une alcalinité de 39 mg/L CaCO₃ est plus élevée que celui obtenu à pH = 5,5 avec une alcalinité de 54 mg/L CaCO₃ pour la même dose de 15 mg/L Fe (Figures 9 et 10). Compte tenu des valeurs de pH mesurées sur les effluents après décantation, on peut dire que le pH effectif de coagulation (aux optimums) est voisin de 6 dans le cas du sulfate d'alumine, tandis qu'il est voisin de 5 dans le cas du chlorure ferrique. Ces résultats sont tout à fait conformes à ceux déjà présentés dans la bibliographie. Le tableau 3 présente une synthèse des résultats obtenus pour les eaux reminéralisées.

Stoechiométrie

Quelques auteurs ont réussi à établir des corrélations entre la teneur initiale en matière organique (ou le pourcentage éliminé) et la dose de coagulant à appliquer au meilleur pH de coagulation (Black *et al.*, 1963; Chadik et Amy, 1983; Paillard *et al.*, 1988; Aguiar, 1989; Lefebvre, 1990). Ces relations stoechiométriques ont été observées par ces auteurs au cours d'expériences conduites à pH constant. Dans le cas de l'aluminium et du fer ferrique, la stoechiométrie observée est d'environ 1 mg Al/mg COTi et 2 mg Fe/mg COTi (Paillard *et al.*, 1988; Aguiar, 1989; Lefebvre, 1990).

Bien que dans cette étude le pH ne soit pas maintenu constant pendant la coagulation, on peut examiner la stoechiométrie entre le COT et la dose de coagulant. Le tableau 2 indique que le rapport massique correspondant à l'élimination maximale du COT est de 0,72 mg Al/mg COT dans le cas de l'aluminium et de 1,40 mg Fe/mg COT dans le cas du fer. Ces rapports sont plus faibles que ceux cités plus haut. Par contre, sur le tableau 3, on voit que les rapports

Effets de la reminéralisation sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation

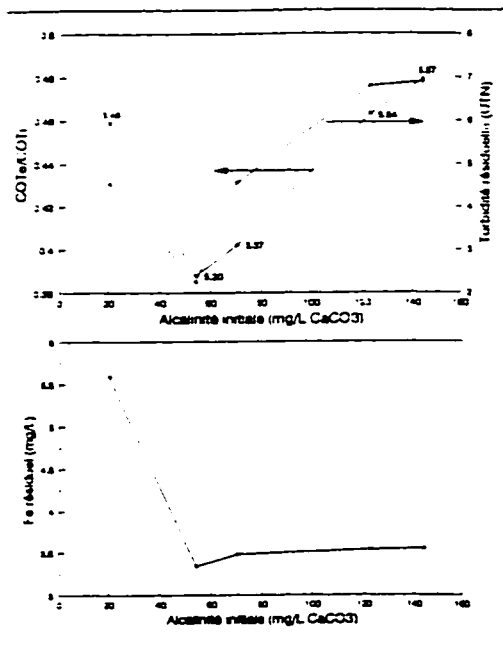


Figure 9. Coagulation des eaux reminéralisées à pH = 5,50 par 15 mg/L Fe(III).

Paramètres initiaux
COT = 6,41 mg/L; Tb = 2,25 UTN

massiques observées aux optimums sont très voisines de 1 dans le cas de l'aluminium, et situées au dessus de 2 dans le cas du fer. Sur ce même tableau, on peut constater que tous les échantillons ont une alcalinité supérieure à celle de l'eau brute naturelle quel que soit le pH initial. Ainsi, même s'il est difficile de se prononcer précisément sur l'existence d'une stoechiométrie générale compte tenu de la variabilité des conditions initiales (pH, alcalinité) et des plages de doses appliquées dans le cas des eaux reminéralisées, les résultats observés suggèrent qu'il est plus probable d'attendre des conditions optimales de coagulation-floculation avec une eau reminéralisée qu'avec l'eau brute naturelle.

Applications pratiques

La coagulation à pH libre réalisée sur des eaux de reminéralisations différentes a mis en évidence le rôle important joué

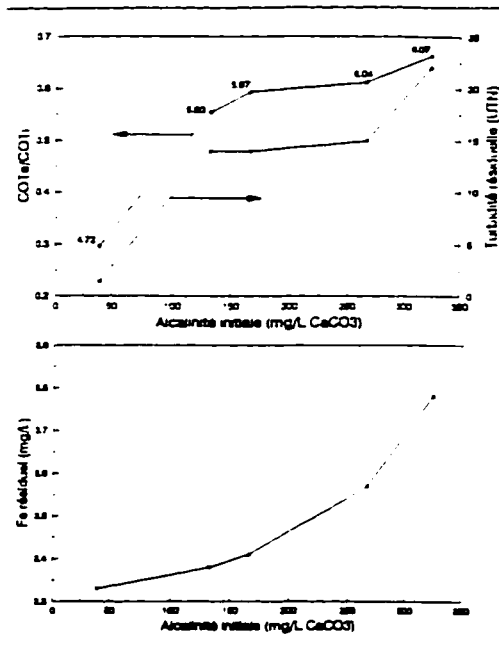


Figure 10. Coagulation des eaux reminéralisées à pH = 6,0 par 15 mg/L Fe(III).

Paramètres initiaux
COT = 6,41 mg/L; Tb = 2,25 UTN

par l'alcalinité dans le contrôle du pH. Les rendements d'élimination de la matière organique n'excèdent pas 54,5% (coagulation au sulfate d'alumine) et 64,4% (coagulation au chlorure ferrique) sur l'eau brute naturelle, alors qu'ils atteignent, dans les conditions optimales de pH et d'alcalinité, 67,1% (coagulation au sulfate d'alumine) et 70,4% (coagulation au chlorure ferrique) sur les eaux reminéralisées. Si l'on admet qu'il existe une relation stoechiométrique entre la dose de coagulant appliquée et la quantité de matière organique éliminée, le rôle déterminant de l'alcalinité serait de permettre l'application de doses suffisantes pour une élimination maximale de la matière organique tout en maintenant le pH dans sa plage optimale. L'effet de la reminéralisation pourrait d'ailleurs être mieux valorisé par la mesure du potentiel de formation des THM (PFTHM). En effet, des études de coagulation réalisées sur des eaux de surface (Chadik et

Tableau 3. Synthèse des résultats obtenus sur les eaux reminéralisées.

Coagulant utilisé	COTi (mg/L C)	pHi	Alcalinité optimale (mg/L CaCO ₃)	Dose de coagulant mg/L Al ou mg/L Fe			Rapport massique Al/COT ou Fe/COT (mg/mg)		
				dose inf.	optimum	dose sup.	dose inf.	optimum (rendement)	dose sup.
Sulfate d'alumine	6,81	6,5	58	6	7	8	0,88 (63,7%)	1,03 (67,1%)	1,17 (58,0%)
		7,0	76	6	7	8	0,88 (48,6%)	1,03 (53,9%)	1,17 (52,4%)
Chlorure ferrique	6,41	5,5	54	13	15	-	2,03 (53,5%)	2,34 (61,2%)	-
		6,0	39	13	15	-	2,03 (64,3%)	2,34 (70,4%)	-

Charles Josephat Zoungana, Raymond Desiardins et Michele Prevost

Amy (1983) ont montré qu'en terme de pourcentage éliminé, la réduction du PFTHM était toujours plus importante que la réduction correspondante du COT.

Sur le plan pratique, on observe qu'une reminéralisation des eaux brutes faiblement minéralisées permet des enlèvements supplémentaires de COT de 12,6 % avec le sulfate d'aluminium et de 6 % avec le chlorure ferrique. Quoique ces enlèvements soient peu élevés, ils peuvent avoir un effet important. En effet, l'enlèvement d'une faible fraction du carbone organique réfractaire et du carbone organique biodégradable peut conduire à une baisse importante de la demande en chlore, des THM formés ainsi que du potentiel de recroissance des microorganismes dans le réseau de distribution (Prevost *et al.*, 1991a; Prevost *et al.*, 1991b). Mais on devrait garder à l'esprit qu'une reminéralisation excessive limitera la diminution du pH lors de la coagulation et par suite l'élimination de la matière organique. Pour atteindre les objectifs désirés, deux stratégies peuvent donc être employées:

- si la reminéralisation a pour but d'améliorer uniquement la coagulation-floculation, celle-ci sera effectuée de façon à assurer une alcalinité juste suffisante pour obtenir de bonnes conditions de coagulation.
- si la reminéralisation a pour but d'améliorer à la fois la coagulation et de renforcer une ozonation en aval ou de protéger le réseau contre la corrosion, l'opération sera scindée en deux: avant floculation-décantation, additionner le CO_2 et une première partie de chaux (85 à 90% de la quantité totale) de manière à maintenir une acidité suffisante pour la coagulation; après la décantation, additionner à la position appropriée dans la chaîne une deuxième partie de chaux (15 à 10%) afin de neutraliser le CO_2 en excès. Dans ce cas, un soin particulier doit être apporté au profil hydraulique de la station pour limiter au maximum les pertes de CO_2 .

CONCLUSIONS

Les résultats de cette étude ont mis en évidence les éléments suivants:

- avec le sulfate d'alumine, la reminéralisation améliore sensiblement l'élimination de la turbidité et conduit à de faibles concentrations en aluminium résiduel; ces phénomènes n'ont pas pu être mis en évidence avec le chlorure ferrique.
- il semble y avoir une relation stoechiométrique entre la dose optimale de coagulant et la quantité de matière organique initiale: la valeur de cette «stoechiométrie» dépend du pH, de la minéralisation (alcalinité) de l'eau et du type de coagulant. Aux conditions optimales de minéralisation et de pH, cette relation pour les eaux de la Rivière-des-Prêtres se situe à 1 (Al/COT) ou 2,3 (Fe/COT).
- les rendements d'élimination de la matière organique n'excèdent pas 54,5% (coagulation au sulfate d'alumine) et 64,4% (coagulation au chlorure ferrique) sur l'eau brute naturelle, alors qu'ils atteignent 67,1% (coagulation au sulfate d'alumine) et 70,4% (coagulation au chlorure ferrique) sur les eaux reminéralisées.
- le chlorure ferrique s'est révélé plus efficace que le sulfate d'alumine en ce qui concerne l'abatement du COT et semble requérir une minéralisation moins élevée.
- les concentrations en fer résiduel sont restées élevées, par conséquent, une étude des possibilités d'élimination du fer résiduel doit être envisagée.

Afin de mieux apprécier les avantages de la reminéralisation en prétraitement, des études devraient être poursuivies dans le but de mesurer ses impacts sur des paramètres fondamentaux comme le carbone organique biodégradable (CODB), la demande en chlore, le PFTHM et la formation des sous-produits d'oxydation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aguiar, A. (1989) Élimination de la matière organique par coagulation avec du Fer(III) cas des eaux de surface faiblement minéralisées. DEA de Chimie et Microbiologie de l'Eau Université de Poitiers, Septembre 1989.
- Ames, R.S.JR. (1976) The Effect of Certain Anions on the Coagulation of Kaolin Clay with Aluminum Sulfate. Master's Thesis, Illinois Inst. of Technology, Chicago.
- Amirtharajan, A. et Mills, K.J. (1982) Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 74, 3-210.
- APHA Aw. Wat. Wks. Ass. WPCF. (1989) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 17^e Edition-Units 1527.
- Babcock, D.B. et Singer, P.C. (1979) Chlorination and Coagulation of Humic and Fulvic Acids. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 71, 149-152.
- Bernhardt, H., Scheil, H. et Lüsse, B. (1986) Criteria for the Control of Flocculation and Filtration Processes in the Water Treatment of Reservoir Water. *Water Supply*, 4, 99-116.
- Black, A.P., Singiev, J.E., Whittle, G.P. et Maulding, J.S. (1963) Stoichiometry of Coagulation of Color Causing Organic Compounds With Ferric Sulfate. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 55, 10, 1347-1366.
- Black, A.P. et Willems, D.G. (1961) Electrokinetic Studies of Coagulation for Removal of Organic Color. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 53, 5, 589-604.
- Bourbigot, M.M., Pailard, H., Legube, B., Saucuet, H. et Gouesbet, B. (1986). Traitement des eaux de barrage. Cas de l'usine de Moulin Papon. Séminaire GRUTEE «Substances humiques». Rennes, 15-16 octobre.
- Cairo, P.R. et Cove, J.T. (1976) Algorithm Control of Coagulant Addition. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 68, 7, 385.
- Chadik, P.A. et Amy, G.L. (1983). Removing Trihalomethane Precursors from Various Natural Waters by Metal Coagulants. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 75, 10, 532-536.
- Collienne, R. (1972). Reminéralisation d'une eau de surface en vue de corriger son caractère agressif. *Troune du Cebeveau*, 343-344, 296-312.
- Demosey, B.A., Ganno, R.M. et O'Melia, C.R. (1984) The Coagulation of Humic Substances by Means of Aluminum Salts. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 76, 4, 141-150.
- Edwards, G.A. et Amirtharajan, A. (1985). Removing Color Caused by Humic Acids. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 77, 3, 50-57.
- Jekel, M. (1985). Removal of Humic Substances in Groundwater Treatment. *Water Supply*, 3, 1, 61-66.
- Jekel, M. (1986). Interactions of Humic Acids and Aluminum Salts in the Flocculation Process. *Wat. Res.*, 20, 12, 1535-1542.
- Kavanaugh, M.C. (1978). Modified Coagulation for Improved Removal of Trihalomethane Precursors. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 70, 11, 613-620.
- Lefebvre, E. (1990). Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieux aqueux. Effet de la peroxydation. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 157.
- Legube, B., Lefebvre, E., Barbier, J., Pailard, H. et Bourbigot, M.M. (1988). Removal of Humic Substances and Manganese in Slightly Mineralized Water by Means of Iron Salts and Ozone. Conference of the Aw. Wat. Wks. Ass., Orlando, Fla.
- Letterman, R.D., Quon, J.E. et Gemmel, R.S. (1970). Coagulation of Activated Carbon Suspensions. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 62, 10, 652.
- Letterman, R.D., Tabatabaie, M. et Ames, R.S.JR. (1979). The Effect of the Bicarbonate Ion Concentration on Flocculation with Aluminum Sulfate. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 71, 467-472.
- Lewis, W.M. (1968). An Exercise Towards Water-works Automatic Coagulant Control. *Jour. IWE*, 137.

Effets de la reminéralisation sur l'élimination de la matière organique par coagulation-floculation

- Shinnick, A.W. (1973). Computer Control of Chemical Addition at a Water Treatment Plant. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 65, 7-498.
- D'Mello, D.P. et Stumm, W. (1967). Aggregation of Silica Dispersions by Iron(III). *Jour. Colloid Interface Sci.*, 23, 3, 437.
- Pailard, H., Gouesbet, G., Lerebvre, E. et Leguée, B. (1988). Coagulation par les sels de fer dans le traitement des eaux de surface riches en matières organiques: avantages et inconvénients. *J. E. Tome 2, Poitiers* 28-30 sept.
- Pailard, H., Leguée, B. et Gouesbet, G. (1989). Une nouvelle filière de traitement pour l'élimination poussée de la matière organique, les précurseurs de THM et du manganèse. *Gaz-Eaux-Eaux usées* 3, 577-585.
- Prevost, M., Desjardins, R. et Latrance, P. (1991a). Le bilan sur le traitement biologique de l'eau potable. *Sciences et techniques de l'eau*, vol. 24, no 4, novembre, pp. 311-319.
- Prevost, M., Desjardins, R., Duchesne, D. et Poirier, G. (1991b). Réduction de la demande en chlore dans une filière de traitement biologique en eaux froides. *Environmental Technology*, juillet, vol. 12, no 7, pp. 569-581.
- Ranotke, S.J. et Jeppsen, C.P. (1981). Chemical Pretreatment for Activated Carbon Adsorption. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 73, 8, 411-419.
- Recknow, D.A. et Singer, P.C. (1984). The Removal of Organic Halide Precursors by Preoxidation and Alum Coagulation. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 76, 4, 151-157.
- Rubin, A.J. et Hanna, G.P.J.R. (1968). Coagulation of the Bacterium *Escherichia coli* by Aluminum Nitrate. *Envir. Sci. Technol.*, 2, 355.
- Semmens, M.J. et Avers, G. (1985). Removal by Coagulation of Trace Organics from Mississippi River Water. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 77, 5, 79-84.
- Semmens, M.J. et Field, T.K. (1980). Coagulation: Experiences in Organics Removal. *J. Aw. Wat. Wks. Ass.*, 72, 3, 476-483.
- Sigg, L. et Stumm, W. (1981). The Interaction of Anions and Weak Acids with the Hydrated Goethite (α -Fe(OH)₃) Surface. *Colloids and Surfaces*, 2, 101-117.
- Villessot, D. (1990). Les filières de traitement des eaux douces. *Techniques Sciences et Methodes*, 4, 211-213.

NDLR - La discussion sur cet article est ouverte jusqu'au 1^{er} janvier 1994. Les commentaires devront être soumis au directeur scientifique de la revue. Le ou les auteurs seront alors invités à y répondre.




EXPERTS-CONSEILS

- TECHNIQUES DE L'EAU ET GENIE MUNICIPAL
- ETUDE, PLANIFICATION ET CONCEPTION
- GESTION DE RESEAUX
- GESTION DE LA CONSTRUCTION

**D'ESSAI
POUR UNE SAINTE GESTION
DE L'EAU**

Tél. : (514) 384-5660

UQAR
**AUX DIMENSIONS
D'AUJOURD'HUI**




**Une formation de chimiste
au service de l'environnement**

L'Université du Québec à Rimouski offre, dans le cadre de son baccalauréat en chimie, une formation en chimie de l'environnement pour les étudiantes et les étudiants qui visent une carrière professionnelle en contrôle de la pollution et en préservation de l'environnement.

Cette orientation regroupe des cours tels que Chimie des milieux aquatiques, Chimie des pesticides, Pollution de l'eau et des sols, Techniques de prévention et d'épuration et Eléments de toxicologie.

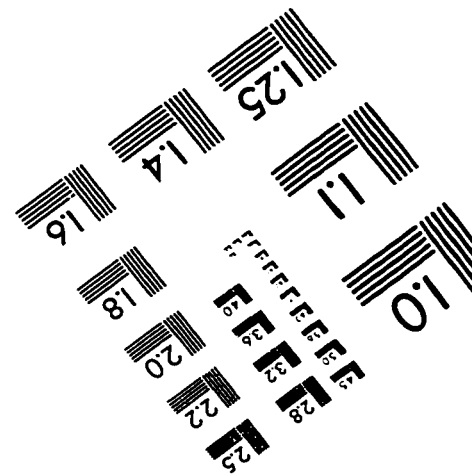
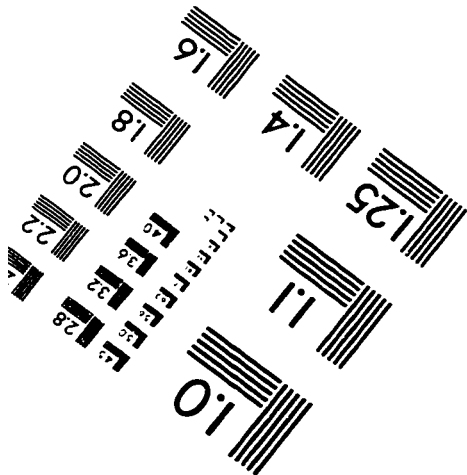
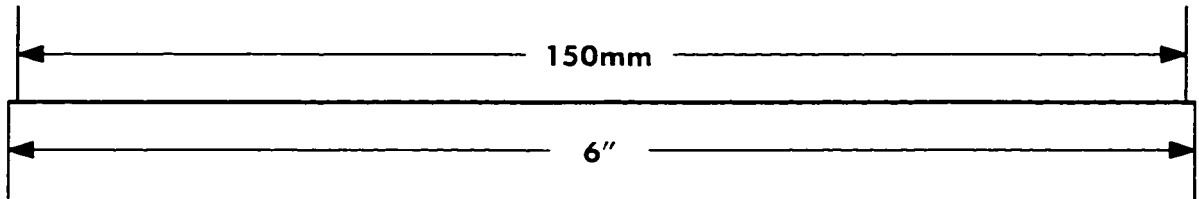
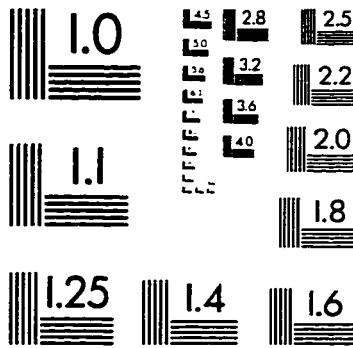
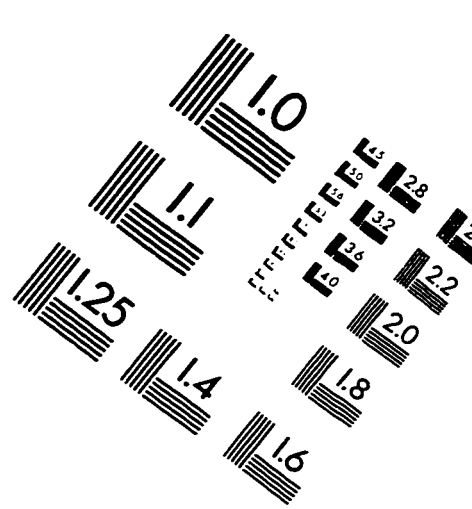
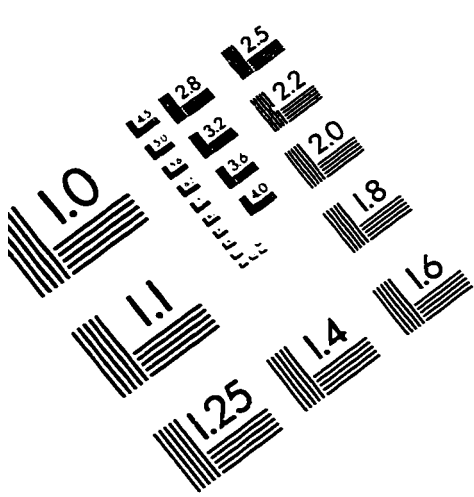
Pour plus de renseignements sur cette formation, communiquez avec le directeur du baccalauréat en chimie au numéro (418) 724-1757 ou avec le Service des communications, Université du Québec à Rimouski, 300, allée des Ursulines, Rimouski (Québec), G5L 3A1.

Téléphone : (418) 724-1446
Télécopieur : (418) 724-1525



Université du Québec à Rimouski

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE . Inc
1653 East Main Street
Rochester, NY 14609 USA
Phone: 716/482-0300
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved