Document généré le 25 avr. 2024 09:14

Revue des sciences de l'eau
Journal of Water Science

Performance de la nanofiltration pour l'élimination de la matière organique naturelle: essais sur l'usine de Méry/Oise

Nanofiltration performance for the removal of natural organic matter: the Méry/Oise case

K. Agbekodo, B. Legube, P. Côté et M.M. M. Bourbigot

Volume 7, numéro 2, 1994

URI : https://id.erudit.org/iderudit/705196ar
DOI : https://doi.org/10.7202/705196ar

Aller au sommaire du numéro

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (imprimé)
1718-8598 (numérique)

Découvrir la revue

Citer cet article

Agbekodo, K., Legube, B., Côté, P. & Bourbigot, M. M. (1994). Performance de la nanofiltration pour l'élimination de la matière organique naturelle: essais sur l'usine de Méry/Oise. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, *7*(2), 183–200. https://doi.org/10.7202/705196ar

Résumé de l'article

L'intérêt croissant que les traiteurs d'eaux portent à l'élimination de la matière organique naturelle (MON) a abouti au développement de nouvelles technologies de traitement. Dans ce but, un prototype de nanofiltration à l'échelle industrielle (2 x 1400 m 3 j^{-1}) est installé à l'usine de Méry sur Oise depuis juillet 1992. Utilisé en traitement de finition après clarification et filtration sur sable, il alimente depuis février 1993 un réseau test de la commune d'Auvers sur Oise (6 000 hbts) en région parisienne.

L'objectif de cette publication est de présenter quelques uns des résultats de caractérisation de la MON obtenus pendant 9 mois d'expérimentation (octobre 1992 à juillet 1993), et en particulier ceux concernant les rendements d'élimination de la matière organique naturelle et par voie de conséquence de la demande en chlore.

Ces rendements sont généralement supérieurs à 90 % en termes de COD,CODB et d'absorbance UV à 254 et 270 nm éliminés. L'analyse des potentiels de réactivité avec le chlore (taux de chloration: 2,5 mg Cl^2/mg C, temps de réaction: 72 heures, pH = 7,5, 20 °C) montre que le perméat est peu consommateur de chlore (demande en chlore < 0,2 mg l^{-1} Cl^2) et peu précurseur de chloroforme et de trihalométhanes (PFCHC13 < 3 µg l^{-1}, PFTHM < 11 µg l^{-1}). Les rendements d'élimination des PFTHM et PFTOX sont généralement supérieurs à 90 %.

L'analyse spécifique des constituants majoritaires du perméat montre que les acides aminés totaux (hydrolyse acide puis dérivation à l'OPA/HPLC) constituent une proportion importante du COD (25 à 60 % selon les saisons). Ces composés représentent la quasi totalité de la demande en chlore du perméat si l'on se réfère aux données bibliographiques.

Compte tenu de ces résultats, la nanofiltration apparaît comme un excellent procédé de traitement de finition des eaux à potabiliser. En effet, bien qu'elle constitue une barrière de sécurité contre les germes pathogènes, la très faible charge organique du perméat obtenu par nanofiltration (COD~0,15 à 0,3 mg l^{-1} C, CODB<0,1 mg l^{-1} C) rend plus aisée la maîtrise du résiduel de chlore (lorsqu'une chloration est nécessaire pour maintenir la qualité de l'eau dans les réseaux) et constitue une limitation importante de la formation des sous-produits de chloration.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 1994

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter en ligne.

https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/

Cet article est diffusé et préservé par Érudit.

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche.

https://www.erudit.org/fr/

REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, 7(1994) 183-200

Performance de la nanofiltration pour l'élimination de la matière organique naturelle : essais sur l'usine de Méry/Oise

Nanofiltration performance for the removal of natural organic matter : the Méry/Oise case

K. AGBEKODO[1,2], B. LEGUBE[2*], P. COTÉ[1] et M.-M. BOURBIGOT[1]

Reçu le 20 décembre 1993, accepté le 3 mars 1994**.

SUMMARY

Increasing interest in removing natural organic matter (NOM) has lead to the development of new drinking water treatment technologies. Since July 1992, a nanofiltration demonstration plant (2 x 1400 m^3 d^{-1}) has been used to treat sand-filtered water from the Oise river. The permeate has been distributed since February 1993 to the 6000 inhabitants of Auvers/Oise in the Paris suburb. The purpose of this paper is to present and discuss some of the results obtained over nine months of operation of this full scale plant, particularly yields of NOM removal and consequently the decreasing of chlorine reactivity (chlorine demand, THM and TOX formation potentials).

Dissolved organic carbon (DOC) and UV-absorbance were determined using DOC analyser and a spectrophotometer. Biodegradable dissolved organic carbon (BDOC), which represents the biologically assimilable portion of DOC, was determined using the method of JORET et LEVI (1986). Chlorine demand, trihalomethane and total organohalide formation potentials (THMFP and TOXFP) were carried out under the following experimental conditions: applied chlorine dose of 2.5 mg Cl_2/mg DOC, pH = 7.5, 72 h-contact time and 20°C. Ultrafiltration experiments involved the use of a laboratory ultrafiltration cell. Total amino-acids were analysed by HPLC after hydrolysis and ortho-phtaldialdehyde (OPA) derivatization. Aldehyde and ketone determination was based on the method developed by GLAZE *et al.* (1989) involving pentafluorobenzyl hydroxyl amine (PFBHA) derivatization.

1. Anjou Recherche, Centre de Recherche de la Compagnie Générale des Eaux, Chemin de la Digue, BP 76, 78603 Maisons Laffitte Cedex, France.
2. Laboratoire de Chimie de l'eau et des Nuisances (URA CNRS 1468), Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, Université de Poitiers, 40 av. du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cédex, France.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 janvier 1995.

Characterization of sand-filtered water (SFW): The sand-filtered water (SFW) upstream of the nanofiltration membranes has a DOC between 2.4 and 4.1 mg l^{-1} C, depending on the season *(table 1)*. Its BDOC ranges from 0.7 to 1.1 mg l^{-1} C. In fact, a BDOC value higher than 0.3 mg l^{-1} C has been mentioned by several authors as the limit above which possible bacterial regrowth can take place in the distribution network.

The chlorine consumption curves, shown in figure 2 for five sampling campaigns, indicate that the chlorine demand of the SFW can reach 3.4 to 5.2 mg l^{-1} depending on the season *(table 2)*. The THMFP and the TOXFP are 108-149 µg l^{-1} and 344-446 µg l^{-1} Cl^- respectively. Note that the ratio of chlorine demand over DOC varies from 1.0 to 1.7 mg Cl_2/mg DOC while the THMFP/DOC and TOXFP/DOC ratios present average values of 47.5 µg/mg DOC and 160 µg Cl^-/mg DOC respectively.

The distribution of the SFW *(table 3)* indicates that the fraction with apparent molecular weight less than 3 kilodatons contains the major compounds at this stage of the water treatment. This fraction presents the highest chlorine consumption. Specific total amino acids (TAA) analyses demonstrate that TAA represent 3 to 8 % of the DOC of the sand-filtered water. The most abundant amino acids are glycine, aspartic acid, glutamic acid, serine and alanine. The chlorine consumption attributed to these amino acids is evaluated as 1 mg l^{-1} Cl_2, that is to say 1/5 to 1/3 of the SFW chlorine demand. Formaldehyde and acetaldehyde seem to be the major aldehydes present in the SFW with a level of 7 µg l^{-1} and 20 µg l^{-1} of formaldehyde and acetaldehyde respectively. They represent only about 0.5 to 0.6 % of the SFW DOC.

Characterization of the permeate: The nanofiltration permeate presents a very low NOM level in terms of DOC, BDOC and UV absorbance at 270 nm, that is to say 0.14 to 0.34 mg l^{-1} C, < 0.1 mg l^{-1} C and < 0.006 cm^{-1} respectively *(table 6)*.

The chlorine consumption curves, shown in figure 4 for five sampling campaigns, demonstrate the low permeate reactivity with chlorine. The chlorine demands *(table 7)* after 72 hours are between 0.12 and 0.32 mg l^{-1}. Moreover chlorine demand/DOC ratios have a value from 0.46 to 0.93 mg Cl_2/mg DOC, i.e. half the values measured for SFW. The THMFP and TOXFP (72 hours) range from 7 to 11 µg l^{-1} and 26 to 31 µg l^{-1} Cl^- respectively.

Total amino acid (TAA) analyses showed that TAA represent 35 to 60% of the permeate DOC and can account almost entirely for the chlorine consumption. Formaldehyde and acetaldehyde (the major aldehydes analysed) represent 7 to 8% of the permeate DOC.

According to the results presented in this paper, nanofiltration appears to be an excellent technology as a polishing step in surface water treatment. Whereas the level of sand-filtered water (SFW) DOC varies from 2.4 to 4.1 mg l^{-1} C (depending on the season), the permeate DOC is consistently lower than 0.3 mg l^{-1} C. The efficiency of nanofiltration is about 90% for DOC, BDOC and consequently for chlorine demand, THMFP and TOXFP. The high retention of NOM is probably in relation with the percentage (75%) of compounds with apparent molecular weight above 500 daltons in the SFW. In fact, the low values of BDOC and chlorine demand justify the use of nanofiltration for the production of a water which represents a very low risk of bacterial regrowth and a low risk of formation of disinfection byproduct in the network when distributed with a low concentration of residual chlorine.

Key-words : *nanofiltration, natural organic matter, DOC, BDOC, organohalides, trihalomethanes, aminoacids.*

RÉSUMÉ

L'intérêt croissant que les traiteurs d'eaux portent à l'élimination de la matière organique naturelle (MON) a abouti au développement de nouvelles technologies de traitement. Dans ce but, un prototype de nanofiltration à l'échelle industrielle (2 x 1 400 m 3 j^{-1}) est installé à l'usine de Méry sur Oise depuis juillet 1992. Utilisé en traitement de finition après clarification et filtration sur sable, il alimente depuis février 1993, un réseau test de la commune d'Auvers sur Oise (6 000 hbts) en région parisienne.

L'objectif de cette publication est de présenter quelques uns des résultats de caractérisation de la MON obtenus pendant 9 mois d'expérimentation (octobre 1992 à juillet 1993), et en particulier ceux concernant les rendements d'élimination de la matière organique naturelle et par voie de conséquence de la demande en chlore.

Ces rendements sont généralement supérieurs à 90 % en termes de COD, CODB et d'absorbance UV à 254 et 270 nm éliminés. L'analyse des potentiels de réactivité avec le chlore (taux de chloration : 2,5 mg Cl_2/mg C, temps de réaction : 72 heures, pH = 7,5, 20° C) montre que le perméat est peu consommateur de chlore (demande en chlore < 0,2 mg l^{-1} Cl_2) et peu précurseur de chloroforme et de trihalométhanes (PFCHCl3 < 3 µg l^{-1}, PFTHM < 11 µg l^{-1}). Les rendements d'élimination des PFTHM et PFTOX sont généralement supérieurs à 90 %.

L'analyse spécifique des constituants majoritaires du perméat montre que les acides aminés totaux (hydrolyse acide puis dérivation à l'OPA/HPLC) constituent une proportion importante du COD (25 à 60 % selon les saisons). Ces composés représentent la quasi totalité de la demande en chlore du perméat si l'on se réfère aux données bibliographiques.

Compte tenu de ces résultats, la nanofiltration apparaît comme un excellent procédé de traitement de finition des eaux à potabiliser. En effet, bien qu'elle constitue une barrière de sécurité contre les germes pathogènes, la très faible charge organique du perméat obtenu par nanofiltration (COD ≈ 0,15 à 0,3 mg l^{-1} C, CODB < 0,1 mg l^{-1} C) rend plus aisée la maîtrise du résiduel de chlore (lorsqu'une chloration est nécessaire pour maintenir la qualité de l'eau dans les réseaux) et constitue une limitation importante de la formation des sous-produits de chloration.

Mots clés : *nanofiltration, matière organique naturelle, COD, CODB, organohalogénés, trihalométhanes, acides aminés.*

INTRODUCTION

Développés depuis les années 60 à partir des travaux de LOEB et SOURIRAJAN (1961), les membranes d'osmose inverse ont été mises en application, tant dans le domaine des eaux à potabiliser que dans celui des effluents industriels. Dans les années 80, un procédé à membranes à moindre

coût énergétique et d'important pouvoir de coupure a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche : il s'agit de la nanofiltration (NF).

Le principe de la nanofiltration est comparable à celui de l'osmose inverse puisqu'il repose sur le transfert de l'eau pure à travers une membrane semi-perméable sous l'effet d'un gradient de pression. Utilisée à l'origine pour l'adoucissement des eaux dures, la nanofiltration connaît à l'heure actuelle des applications dans le domaine des effluents industriels pour l'élimination de polluants organiques tels que les polychlorobiphényls, les hydrocarbures chlorés et certains métaux lourds (WILLIAMS *et al.*, 1990). En ce qui concerne le domaine de l'eau potable quelques applications de la nanofiltration sont citées pour l'élimination de la matière organique naturelle (MON) et des précurseurs de trihalométhanes ou THM (TAYLOR *et al.*, 1987 ; AMY *et al.*, 1990 ; TAN et AMY, 1991) ainsi que pour l'élimination de solvants chlorés (DURANCEAU *et al.*, 1992).

La MON a d'ailleurs souvent retenu l'attention des chercheurs et traiteurs d'eau car elle est reconnue comme responsable de la coloration des eaux et précurseur de sous-produits de désinfection, en particulier les composés organohalogénés ou TOX (ex. : LEGUBE *et al.*, 1990). De plus, elle constitue la base nutritive des bactéries hétérotrophes et de ce fait, son élimination permet de prévenir la reviviscence de germes pathogènes dans les réseaux de distribution (ex. : JORET et LEVI, 1986 ; CAPELLIER *et al.*, 1992).

C'est dans ce schéma général de la recherche sur l'élimination de la MON que s'inscrit cette étude, dont l'objectif principal est de définir les performances du procédé de nanofiltration par la caractérisation de la charge organique d'une eau en amont (eau d'alimentation) et en aval (eau produite ou perméat) des membranes de nanofiltration. Nos résultats concernent plusieurs mois d'expérimentation à l'échelle industrielle (débit d'eau produite = 1 400 m^3 J^{-1}, d'octobre 1992 à juillet 1993). L'eau d'alimentation des membranes est de l'eau de l'Oise coagulée, décantée et filtrée sur sable (EFS) à l'usine de Méry-sur-Oise. Le procédé de nanofiltration est donc utilisé ici en traitement de finition pour produire une eau de très faible charge organique, peu consommatrice de chlore et faiblement précurseur de THM et de TOX.

MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Schéma du prototype

La figure 1 représente le schéma de principe du prototype de nanofiltration avec un débit d'alimentation de 70 m^3/h. Il comprend 84 membranes NF 70 réparties sur 3 étages, de longueur 1 m et de diamètre 20,32 cm (ou 8 pouces). L'eau d'alimentation du prototype est de l'eau filtrée sur sable de Méry-sur-Oise. Le taux de conversion du système est de 85 %. Le perméat global subit un post-traitement avant son refoulement dans un réseau test de

la commune d'Auvers-sur-Oise en banlieue parisienne (6 000 habitants). La pression en entrée des membranes varie dans une gamme de 6 à 15 bars selon la température de l'eau et l'état de colmatage des membranes. Deux filières identiques fonctionnent en alternance.

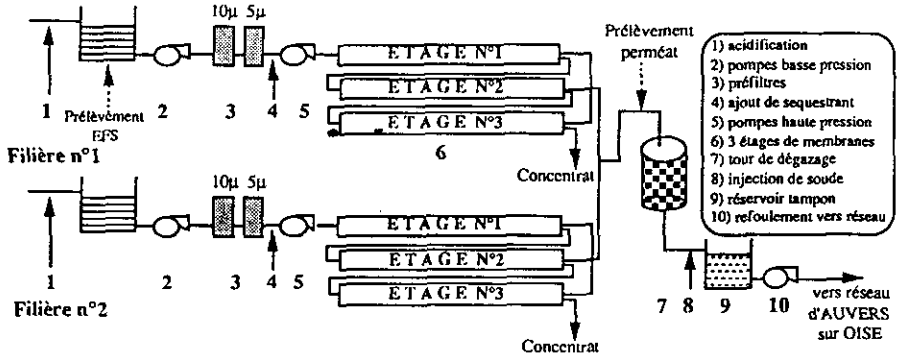

Figure 1 Représentation du prototype de nanofiltration de l'usine de Méry-sur-Oise.

Schema of the nanofiltration pilot plant at the Méry-sur-Oise waterworks.

Méthodes expérimentales

L'eau utilisée pour préparer les différentes solutions est produite par une unité Millipore (milli RO puis milli Q). Tous les réactifs utilisés sont de pureté analytique. Toute la verrerie est lavée avec un ensemble de détergents puis abondamment rincée à l'eau milli Q avant d'être passée (si besoin) au four à 525 °C.

Mesure de l'absorbance UV

L'absorbance UV est déterminée au moyen d'un spectrophotomètre Varian DMS 90 à double faisceaux, dans des cuves en quartz de trajet optique 1 cm.

Analyse du carbone organique

Les mesures de carbone organique sont effectuées sur un appareil Dohrmann DC 80. Le COD correspond au carbone organique après filtration préalable de l'eau à analyser sur des membranes de porosité 0,45 ou 0,22 µm. Le CODB est dosé par la méthode de JORET et LEVI (1986) basée sur la mesure de la diminution du carbone organique au contact de bactéries fixées sur du sable. L'erreur sur la mesure de carbone organique peut être estimée à 0,1 mg l^{-1} C.

Potentiels de réactivité avec le chlore

Ils sont déterminés par chloration des eaux dans les conditions suivantes : taux de chloration de 2,5 mg Cl_2/mg COD ; pH de chloration de 7,5 (ajusté

avec l'acide chlorhydrique ou un tampon phosphate) ; temps de chloration variable ou de 72 heures ; obscurité à 20 °C. Les eaux sont chlorées dans des flacons de 1 ou 2 litres puis réparties dans des flacons bruns bouchés émeri de 125 millilitres. Il est à noter que ces flacons après passage au four à 525 °C, sont préalablement conditionnées pendant 24 heures à l'eau de chlore (environ 100 mg l^{-1} Cl_2) pour annuler la demande en chlore de la verrerie. Le blanc de chloration est fait avec l'eau Milli Q, tamponnée dans les mêmes conditions que les perméats.

Chlore résiduel libre et chlore total

Le chlore est dosé par la méthode colorimétrique à la N, N-diéthylphénylène-1,4 diamine (DPD) à une longueur d'onde de 510 nm (AFNOR T 90-038).

Dosage des trihalométhanes ou THM

Les THM sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (chromatographe Varian 3300) suivant la technique dite de « Head space » (ou espace de tête statique) avec un injecteur type DANI 3950 dont la température du bain est de 40 °C. L'incertitude sur la mesure des THM totaux peut être estimée à 2 µg l^{-1}.

Dosage des organohalogénés totaux ou TOX

Les TOX sont analysés sur un appareil DX-20 Dohrmann/Xertex. Le principe est basé sur une minéralisation par pyrolyse à 800 °C des composés organohalogénés préalablement adsorbés à pH acide sur des microcolonnes de charbon actif et un dosage des halogénures totaux libérés par microcoulométrie. Les erreurs relatives sur l'analyse des TOX peuvent être estimées à 10 %.

Méthode d'ultrafiltration

Les essais d'ultrafiltration sont réalisés en cellule Amicon de capacité 50 ou 400 ml sous une pression d'azote pur (azote C) de 3 bars afin d'éviter toute contamination des échantillons par le gaz. Les membranes utilisées de diamètre 43 ou 76 mm sont de type YM100, YM30, YM10, YM3, YM2, YM05 correspondant respectivement à des pouvoirs de coupure en masse moléculaire apparente (MMA) de 100, 30, 10, 3, 1, 0,5 kilodaltons (kD). Avant leur utilisation les membranes subissent des lavages abondants et répétés en bécher pour éliminer leur couche de glycérine protectrice, puis elles sont placées dans la cellule où elles sont encore abondamment rincées avec de l'eau milli Q jusqu'à l'obtention d'un COD voisin de 100 µg l^{-1} C correspondant au COD de l'eau milli Q. Les eaux à étudier sont ultrafiltrées sur chaque type de membranes après préfiltration sur 0,22 µm ou 0,45 µm. Seul un volume déterminé d'ultrafiltrat (70 % environ de la capacité de la cellule) est recueilli en vue de s'affranchir des phénomènes de polarisation de concentration qui peuvent autoriser le passage progressif des composés de hautes masses moléculaires apparentes à travers les membranes.

Dosage des acides aminés

La méthode utilisée pour le dosage des acides aminés est basée sur la réaction de dérivation de l'orthophtaldialdéhyde (OPA), avec les acides aminés primaires en présence de mercapto-2 éthanol. Les dérivés isoindoliques ainsi obtenus sont analysés par chromatographie liquide haute performance (colonne C18 Delta Pack Waters, gradient d'élution) munie d'un injecteur automatique et couplé à un détecteur spectrofluorimétrique

(F1050 MERCK). La teneur en acides aminés des échantillons d'eau a été déterminée après hydrolyse (acides aminés totaux ou AAT) ou sans hydrolyse (acides aminés libres ou AAL). L'hydrolyse réalisée en milieu acide (HCl 6N) et en présence de cristal de phénol est précédée d'un séchage sous vide à l'aide d'une station Picotag (Waters). La mise au point de cette technique analytique (conditions d'hydrolyse, choix de colonne, conditions d'élution) a été réalisée par DOSSIER BERNE *et al.* (1993).

Dosage des aldéhydes

Les aldéhydes sont analysés à l'aide de la méthode de dérivation à l'ortho-(2,3,4,5,6 - pentafluorobenzyle) hydroxylamine (PFBHA). Elle est inspirée de celle établie par YAMADA et SOMIYA (1988) puis développée par GLAZE *et al.*, (1989). Dans le cadre de nos travaux, cette technique analytique a été optimisée et quelques modifications y ont été apportées (choix des conditions de température et du solvant d'extraction, optimisation du blanc, etc.) Ces modifications ainsi que la méthode complète sont en cours de publication.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Caractérisation de l'Eau Filtrée Sable (EFS) en Amont des Membranes de Nanofiltration

Absorbance UV, COD et CODB

Le tableau 1 montre quelques analyses de EFS au cours du temps. Notons que le COD varie de 2,4 à 4,1 mg l^{-1} C, dans un rapport similaire à l'absorbance UV à 270 nm qui varie entre 0,043 cm^{-1} et 0,083 cm^{-1}. Quelle que soit la saison, pour la période étudiée, le CODB est compris entre 0,7 et 1,1 mg l^{-1} C, c'est-à-dire à des valeurs trop élevées pour limiter la reviviscence bactérienne dans les réseaux de distribution d'eau (0,3 mg l^{-1} d'après JORET et LEVI, 1989). Notons que l'oxydabilité au $KMnO_4$ en milieu acide a une valeur moyenne de 2,4 mg l^{-1} O_2.

Consommation en chlore, PFTHM et PFTOX

Les courbes de consommation en chlore mesurées dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus sont présentées sur la figure 2. Elles montrent que la consommation de chlore par les matières organiques dissoutes

est une réaction, qui bien qu'elle soit en partie très rapide dans sa première phase, peut se poursuivre sur plusieurs centaines d'heures en phase terminale. Par suite, il est évident que l'expression de la demande en chlore d'une eau sera fonction du temps de chloration. L'exploitation idéale de ce type de données passe en fait par l'utilisation de modèles cinétiques, comme montré par plusieurs auteurs (JADAS-HECART, 1989 ; EL MORER, 1992 ; JADAS-HECART *et al.*, 1992). Dans cette publication, les résultats de chloration des eaux ont été exploités simplement en termes de demande en chlore, de potentiels de formation de trihalométhanes (PFTHM) et de potentiel de formation de composés organohalogénés totaux (PFTOX) après 72 heures de chloration, temps généralement choisi pour ce type d'études (LEGUBE *et al.*, 1990 ; RECKHOW *et al.*, 1990).

Tableau 1 Analyse de quelques paramètres de l'eau filtrée sable de Méry-sur-Oise.

Table 1 *Some characteristics of sand-filtered water of Méry-sur-Oise.*

Paramètres étudiés	Unités	Date de prélèvem. 16/10/92	27/11/92	19/01/93	21/04/93	09/06/93	07/07/93
pH initial	–	8,0	nd	7,5	7,5	6,5	6,5
COT	$mg\,l^{-1}$ C	2,6	4,1	3,9	2,4	2,6	3,0
COD	$mg\,l^{-1}$ C	2,6	4,1	3,9	2,4	2,6	3,0
CODB	$mg\,l^{-1}$ C	nd	nd	0,8	0,7	nd	1,1
Absorbance (254 nm)	–	0,061	0,099	0,099	0,050	0,058	0,068
Absorbance (270 nm)	–	0,054	0,083	0,083	0,043	0,050	0,058

nd : non déterminé.

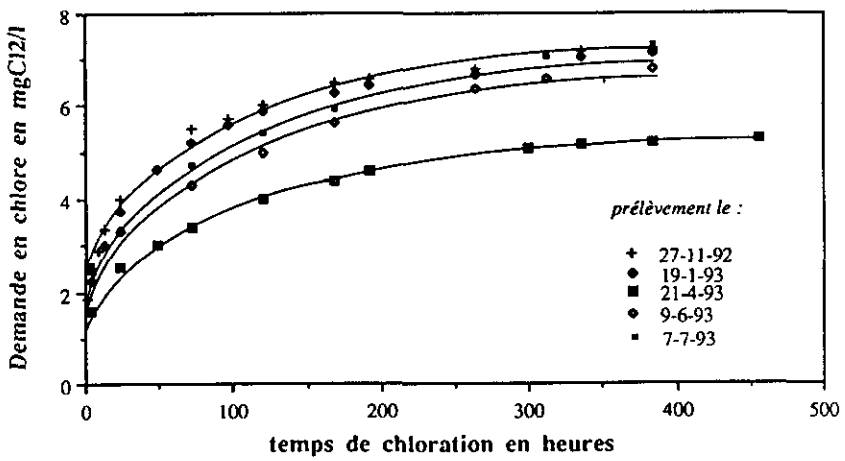

Figure 2 Cinétique de consommation en chlore de l'eau filtrée sur sable pour cinq campagnes de prélèvement (2,5 mg Cl_2/mg COD, 20 °C).

Chlorine consumption vs chlorination time of Sand Filtered Water for five sampling campaigns (2.5 mg Cl_2/ mg DOC, 20 °C).

Le tableau 2 regroupe les différentes valeurs de consommations en chlore de EFS après 72 heures de chloration ainsi que les valeurs de PFTHM et de PFTOX mesurées lors des mêmes expérimentations. Il est à noter que la demande en chlore rapportée au COD varie avec les saisons entre 1,0 et 1,7 mg Cl_2/mg COD. Les PFTHM et PFTOX rapportés au COD, varient également avec les saisons entre respectivement 45 et 50 µg THM totaux / mg COD et 143 et 174 µg Cl-/mg COD. On peut constater également que, (1) les dérivés mixtes ($CHBrCl_2$ et $CHBr_2Cl$) représentent une forte proportion des THM totaux (41-44 % en µg/µg) qui eux mêmes constituent en moyenne 24,5 % (en équivalent chlorure) des TOX, (2) le chlore incorporé dans les TOX constitue environ 10 % du chlore consommé (3) les PFTOX rapportés au COD évoluent dans le même sens que la demande en chlore rapportée au COD, ce qui suggère qu'il existe une relation entre les PFTOX et la demande en chlore, relation déjà constatée par d'autres auteurs dans le cas d'eaux de surface (RECKHOW *et al.*, 1990) ou de solutions d'acides fulviques (LEGUBE *et al.*, 1990).

Tableau 2 Potentiels de réactivité avec le chlore de l'eau filtrée sur sable (2,5 mg Cl_2/mg COD, 72 heures, 20 °C).

Table 2 *Chlorine reactivity potentials of sand-filtered water (2.5 mg Cl_2/mg COD, 72 hours, 20°C).*

Paramètres étudiés	Date de prélèvement 27/11/92	19/01/93	21/04/93	09/06/93	07/07/93
Demande de chlore (mg/l Cl_2)	5,0	5,2	3,4	4,3	4,7
$PFCHCl_3$ (µg/l)	nd	nd	59,8	73,9	86,4
$PFCHBrCl_2$ (µg/l)	nd	nd	32,1	37,9	43,9
$PFCHBr_2Cl$ (µg/l)	nd	nd	15,7	15,1	17,5
$PFCHBr_3$ (µg/l)	nd	nd	1,2	1,0	1,2
PFTHM (µg/l)	nd	nd	108,9	127,9	149,1
$PFCHCl_3$/PFTHM (% µg/µg)	nd	nd	54,9	57,8	57,9
PFTOX (µg/l Cl^-)	nd	nd	343,8	416,8	446
PFTHM/PFTOX (% Cl^-/Cl^-)*	nd	nd	24,0	23,7	25,8
PFTOX/Cl_2cons (% Cl^-/Cl^-)*	nd	nd	10,1	9,7	9,45

nd : non déterminé, * : en équivalent Cl^- pour les composés organobromés.

Résultats d'ultrafiltration (UF)

Les résultats concernant les valeurs moyennes des masses moléculaires apparentes (MMA) sont présentés dans le tableau 3, pour plusieurs prélèvements de EFS. L'essentiel de la MON (en COD comme en absorbances UV à 270 nm et à 254 nm) présente une masse moléculaire apparente (MMA) inférieure à 3 kD. Il en est de même pour ce qui concerne la répartition du CODB.

La consommation en chlore de l'eau filtrée sur sable est majoritairement due aux composés de MMA < 3 kD comme le montre la figure 3 qui présente les valeurs de demande en chlore (cumulées) des ultrafiltrats ainsi que celle de EFS. Notons que la participation à la réactivité avec le chlore des MMA < 0,5 kD reste encore élevée (40 % de demande en chlore-72 heures). Par suite, et dans l'hypothèse que les membranes sont de structure voisine, on peut conclure qu'une « nanofiltration » à 0,5 kD sera insuffisante pour supprimer totalement la réactivité de l'eau avec le chlore alors qu'elle semble suffisante pour diminuer la valeur du CODB aux environs de 0,2-0,3 mg l^{-1} *(tableau 3).*

Tableau 3 Bilan d'ultrafiltration sur l'eau filtrée sur sable pour quelques campagnes de prélèvement (de mars 1992 à janvier 1993).

Table 3 *Ultrafiltration data of sand filtered water for three campaigns (from March 1992 to January 1993).*

Paramètres étudiés	EFS 0,22 ou 0,45 µm	< 0,5 kD	< 1 kD	< 3 kD	< 10 kD	< 30 kD
COD (mgC/l)	3,6 à 4,1	0,9 à 1,06	1,4 à 2,05	3,0 à 3,8	3,1 à 4,1	3,2 à 4,1
Absorbance (270 nm)	0,072 à 0,083	0,012 à 0,028	0,027 à 0,032	0,055 à 0,064	0,067 à 0,083	0,070 à 0,083
Absorbance (254 nm)	0,081 à 0,105	0,020 à 0,023	0,025 à 0,045	0,068 à 0,089	0,079 à 0,105	0,081 à 0,105
CODB (mgC/l)	0,8	0,2-0,3	0,4	0,7	0,8	nd

nd : non déterminé.

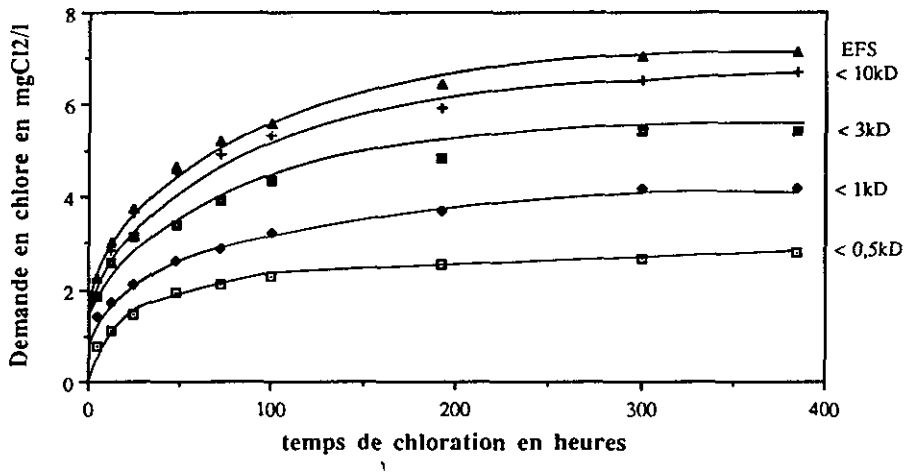

Figure 3 Répartition de la consommation en chlore de l'eau filtrée sur sable, dans les masses moléculaires apparentes (19/01/93 ; 2,5 mg Cl_2/ mg COD, 20 °C).

Molecular weight distribution of chlorine demand of sand-filtered water (19/01/93, 2.5 mg Cl_2/ mg COD, 20 °C).

Acides aminés totaux

L'analyse des acides aminés totaux (AAT) après hydrolyse acide montre que les AAT représentent une proportion non négligeable du COD de EFS soit 3 à 8 % selon les saisons *(tableau 4)*. Les acides aminés les plus représentées sont la glycine, l'acide aspartique, l'acide glutamique, la sérine et l'alanine. Au regard des valeurs de consommations en chlore (72 heures) et de PFTOX d'acides aminés annoncées par HUREIKI (1993), la participation des acides aminés totaux à la demande en chlore de EFS peut être évaluée de l'ordre de 1 mg l^{-1} (soit 1/5 à 1/3 de la demande en chlore de EFS), alors que la participation au PFTOX est plus faible (de l'ordre de 10 %).

Tableau 4 Teneur en acides aminés totaux de l'eau filtrée sur sable et de quelques ultrafiltrats.

Table 4 *Total amino acids levels in sand-filtered water and some ultrafiltrates.*

Paramètres étudiés	Prélèvements des 16/10/92, 27/11/92 et 21/04/93	Prélèvement du 19/01/93	< 0,5 kD 19/01/93	< 1 kD 19/01/93	< 3 kD 19/01/93	< 10 kD 19/01/93
Acide aspartique (nmole/l)	247 à 448	334	200	191	267	333
Acide glutamique	182 à 411	282	247	265	303	282
Alanine	254 à 298	307	155	143	310	320
Arginine	64 à 165	111	55	50	70	80
Asparagine	< ld à 112	112	53	89	52	38
Glycine	436 à 600	524	334	377	523	515
Histidine	< ld à 43	67	69	68	70	71
Isoleucine	42 à 91	64	42	51	77	87
Leucine	104 à 246	104	80	65	100	105
Lysine	46 à 200	180	60	75	83	117
Méthionine	< ld	20	< ld	< ld	< ld	< ld
Ornithine	< ld à 188	128	69	167	130	127
Phénylalanine	64 à 97	81	43	35	70	70
Sérine	168 à 482	466	274	334	500	500
Thréonine	146 à 262	228	121	107	205	230
Tyrosine	42 à 130	400	145	197	130	179
Valine	117 à 312	285	74	76	136	175
Acides aminés totaux (µgC/l)	112,4 à 198,1	205,6	107,2	122,6	151,4	165,9
% COD acid. amin. par rapport à EFS	2,7 à 8,2	5,3	2,7	3,1	3,9	4,2
Acides aminés totaux (µgN/l)	38,9 à 72,5	68,1	44,4	69,5	72,8	
Demande en chlore calculée* (µg/l Cl_2)	0,46 à 0,99	1,12	0,45	0,57	0,70	0,85
PFTOX calculé* (µg/l Cl^-)	20,7 à 40,4	54,2	27,5	31,9	32,1	38,0

* Demande en chlore calculée à partir des travaux de HUREIKI (1993) ; ld : limite de détection.

L'étude de la distribution des AAT dans les différentes fractions de masses moléculaires apparentes *(tableau 4)* traduit qu'ils sont en majorité dans la fraction de MMA < 0,5 kD. La participation des AAT aux fractions de MMA > 0,5 kD démontre que ces composés sont en partie impliqués dans des structures de type polypeptidiques ou protéiniques ou encore dans les substances humiques (THURMAN, 1985).

Aldéhydes et cétones

Le dosage des aldéhydes et des cétones en CG/ECD après dérivation au PFBHA et extraction au MTBE, montre que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont les oxo-composés majoritairement présents dans ce type d'eau. Toutefois, ils ne représentent que 0,5 à 0,6 % du COD de EFS *(tableau 5)* puisque leurs teneurs moyennes sont de l'ordre de 7 µg l^{-1} et de 20 µg l^{-1} respectivement pour le formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. La présence d'acétone et de propanal dans ce type d'eau (non montrée ici) peut être le fait d'une pollution lors de l'analyse, ce qu'il est impossible de vérifier compte tenu du développement actuel de la technique analytique dans notre laboratoire.

Tableau 5 Teneur en formaldéhyde et en acétaldéhyde de l'eau filtrée sur sable.

Table 5 *Formaldehyde and acetaldehyde concentrations in sand-filtered water.*

Paramètres étudiés	Prélèvement du 16/10/92	Prélèvement du 21/04/93
Formaldéhyde (µg/l)	7,5 ± 20 %	7,0 ± 20 %
Acétaldéhyde (µg/l)	19,0 ± 10 %	19,9 ± 10 %
Aldéhydes totaux (µg/l COD)	13,4	13,7
% COD de EFS	0,5	0,6

Caractérisation du Perméat (global) de Nanofiltration

Absorbance UV, COD et CODB

L'évolution des paramètres globaux au cours de la période des essais *(tableau 6)* traduit bien la faible charge organique du perméat produit par nanofiltration. Le COD du perméat global issu des trois étages (taux de conversion = 85 %) est compris entre 0,14 et 0,34 mg l^{-1} C alors que l'absorbance-UV (à 270 et 254 nm) est inférieure à 0,006 cm^{-1}. La teneur en CODB est inférieure à 0,1 mg l^{-1} C en toute période de l'année. Notons que l'oxydabilité au $KMnO_4$ en milieu acide a une valeur moyenne de 0,15 ± 0,05 mg l^{-1} O_2.

Consommation en chlore, PFTHM et PFTOX

La demande en chlore (72 heures) du perméat de nanofiltration est généralement comprise entre 0,13 et 0,30 mg l^{-1} Cl_2 *(fig. 4)*. L'évolution de la consommation en chlore est lente et elle peut atteindre une valeur comprise entre 0,2 et 0,55 mg l^{-1} Cl_2, après 400 heures de chloration, soit des valeurs très nettement inférieures à celles trouvées sur les eaux filtrées sur sable des mêmes campagnes de prélèvements (5 à 7 mg l^{-1} Cl_2).

Tableau 6 Analyse de quelques paramètres du perméat de nanofiltration.

Table 6 *Some characteristics of the nanofiltration permeate.*

Paramètres étudiés	Unités	Date de prélèvem. 16/10/92	27/11/92	19/01/93	21/04/93	09/06/93	07/07/93
pH initial	–	5,7	nd	5,7	5,6	5,65	5,6
COT	mg l^{-1} C	0,14	0,27	0,32	0,15	0,34	0,32
COD	mg l^{-1} C	0,14	0,27	0,32	0,15	0,34	0,32
CODB	mg l^{-1} C	nd	nd	< 0,1	< 0,1	nd	< 0,1
Absorbance (254 nm)	–	0,002	0,004	0,006	0,001	0,003	0,002
Absorbance (270 nm)	–	0,002	0,003	0,005	< 0,001	0,002	0,001

nd : non déterminé.

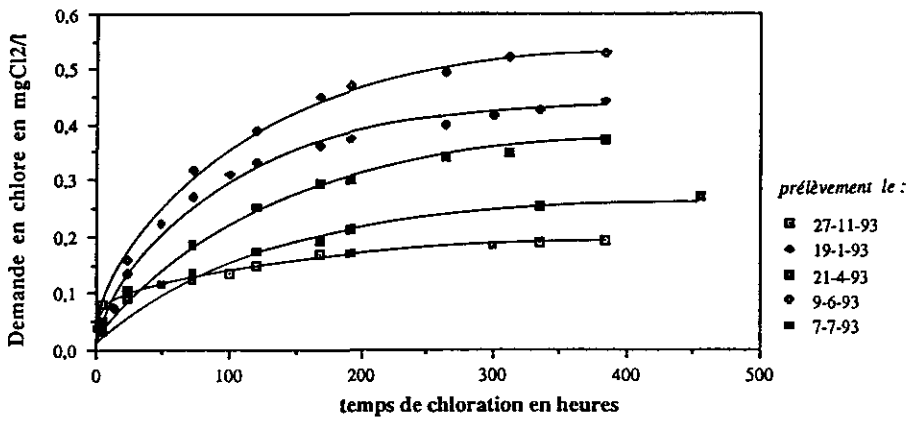

Figure 4 Cinétique de consommation en chlore du perméat pour cinq campagnes de prélèvement (2,5 mg Cl_2/mg COD, 20 °C).

Chlorine consumption vs chlorination time of permeate for five sampling campaigns (2.5 mg Cl_2/mg COD, 20 °C).

Le tableau 7 regroupe les valeurs de demande en chlore en 72 heures du perméat ainsi que celles des PFTHM et PFTOX déterminées lors des mêmes expérimentations. Ces résultats montrent que la consommation en chlore rapportée au COD varie entre 0,46 et 0,93 mg Cl_2/mg COD, ce qui est en moyenne deux fois plus faible que celle obtenue sur EFS. Les potentiels de formation de $CHCl_3$ au bout de 72 heures sont très faibles, de l'ordre de 2 µg l^{-1} pour l'ensemble des essais. Les PFTHM sont également très faibles puisqu'ils varient entre 7 et 11 µg l^{-1} (4 et 6,5 µg l^{-1} Cl^-), ainsi que les PFTOX qui ont des valeurs comprises entre 26 et 31 µg l^{-1} Cl^-. Notons que la proportion de THM bromés, par rapport aux THM totaux, dans le perméat (57-79 %) est plus élevée que dans EFS (42-45 %), du fait de l'augmentation évidente (mais non mesurée) du ratio bromure/matière organique lors de la nanofiltration.

Tableau 7 Potentiels de réactivité avec le chlore du perméat (2,5 mg Cl_2/mg COD, 72 heures, 20 °C).

Table 7 *Chlorine reactivity potentials of the nanofiltration permeate (2.5 mg Cl_2/mg COD, 72 hours, 20 °C).*

Paramètres étudiés	Date de prélèvement 27/11/93	19/01/93	21/04/93	06/06/93	07/07/93
Demande de chlore (mg/l Cl_2)	0,12	0,27	0,14	0,32	0,19
$PFCHCl_3$ (µg/l)	nd	nd	2,2	2,4	2,1
$PFCHBrCl_2$ (µg/l)	nd	nd	1,5	2,8	3,1
$PFCHBr_2Cl$ (µg/l)	nd	nd	1,9	3,3	4,0
$PFCHBr_3$ (µg/l)	nd	nd	0,7	1,0	1,4
PFTHM (µg/l)	nd	nd	7,2	10,1	10,7
PFTOX (µg/l Cl^-)	nd	nd	31,2	26,3	28,8
$PFCHCl_3$/PFTHM (% µg/µg)	nd	nd	30	23,4	20,1
PFTHM/PFTOX (% Cl^-/Cl^-)	nd	nd	13,5	23,1	22,6
PFTOX/Cl_2 cons (% Cl^-/Cl^-)*	nd	nd	2,3	8,3	15,3

nd : non déterminé, * : en équivalent Cl^- pour les composés organobromés.

Acides aminés totaux

Les acides aminés totaux ont une forte participation au COD du perméat, 25 à 60 % selon les saisons. Leur participation à la demande en chlore du perméat (calculée à partir des données de HUREIKI, 1993) est proche de 100 %, tandis que leur participation au PFTOX est d'environ 53 % (*tableau 8)*. Les acides aminés majoritaires sont globalement les mêmes que ceux de l'eau filtrée sur sable.

Aldéhydes

Comme pour l'eau filtrée sur sable, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont les aldéhydes majoritaires. Leurs teneurs moyennes sont de 3,4 µg l^{-1} pour le formaldéhyde et de 18 µg l^{-1} pour l'acétaldéhyde, ce qui représente 7 à 8 % du COD du perméat *(tableau 9)*.

Tableau 8 Teneur en acides aminés totaux du perméat.

Table 8 *Total amino acids levels in the nanofiltration permeate.*

Paramètres étudiés	Prélèvements des 16/10/92, 27/11/92 et 21/04/93	Prélèvement du 19/01/93
Acide aspartique (nmole/l)	57 à 187	181
Acide glutamique	93 à 200	103
Alanine	49 à 100	143
Arginine	68 à 92	74
Asparagine	< ld à 11	< ld
Glycine	176 à 350	382
Histidine	< ld à 17	58
Isoleucine	22 à 57	51
Leucine	48 à 121	49
Lysine	22 à 97	35
Méthionine	< ld	< ld
Ornithine	< ld	< ld
Phénylalanine	18 à 47	20
Sérine	108 à 195	161
Thréonine	28 à 60	70
Tyrosine	30 à 68	98
Valine	38 à 58	133
Acides aminés totaux (µgC/l)	38,8 à 89,6	75,8
% COD par rapport au perméat	25,7 à 59,7	23,7
Acides aminés totaux (µgN/l)	15,1 à 34,0	27,5
Demande en chlore calculée* (mg/l Cl_2)	0,18 à 0,29	0,30
PFTOX calcul* (µg/l Cl^-)	5,7 à 16,6	19,4

* Demande en chlore calculée à partir des travaux de HUREIKI (1993) ; ld : limite de détection.

Tableau 9 Teneur en formaldéhyde et en acétaldéhyde dans le perméat.

Table 9 *Formaldehyde and acetaldehyde concentrations in the nanofiltration permeate.*

Paramètres étudiés	Prélèvement du 16/10/92	Prélèvement du 21/04/93
Formaldéhyde (µg/l)	3,6 ± 20 %	3,2 ± 20 %
Acétaldéhyde (µg/l)	18,0 ± 10 %	17,8 ± 10 %
Aldéhydes totaux (µg/l COD)	11,2	11,0
% COD de EFS	8,0	7,3

DISCUSSION – CONCLUSION

La figure 5 résume les principaux résultats obtenus, sous forme d'histogrammes. L'étude comparée de la caractérisation de l'eau filtrée sur sable (EFS) en amont des membranes de nanofiltration et du perméat, montre que la nanofiltration est un procédé de choix pour l'élimination de la matière organique naturelle des eaux à potabiliser. Alors que le COD de EFS a une valeur moyenne de 3,2 mg l^{-1} C, le perméat a un COD qui avoisine 0,2 ± 0,1 mg l^{-1} C en moyenne. Cette faible charge organique du perméat se traduit également par des teneurs très faibles en CODB (< 0,1 mg l^{-1} C, soit inférieures au seuil de détection), en toute période de l'année, ce qui constitue probablement une limitation au développement de biofilm dans les réseaux de distribution d'eau.

La consommation en chlore du perméat est généralement inférieure à 0,3 mg l^{-1} Cl_2 (après 72 heures) et à 0,6 mg l^{-1} Cl_2 après 400 heures. Par suite, compte tenu de la relation évidente entre la demande en chlore et les potentiels de formation de composés organohalogénés, le perméat est peu précurseur de THM et de TOX. Pour les précurseurs de TOX, les valeurs mesurées sur le perméat sont en moyenne de 29 µg l^{-1} Cl^- contre une moyenne de 400 µg l^{-1} Cl^- pour EFS.

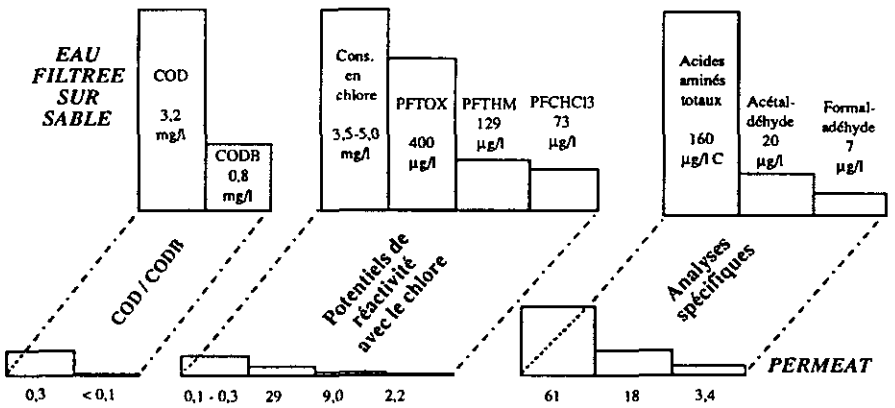

Figure 5 Performances de la nanofiltration pour l'élimination de la matière organique naturelle.

Nanofiltration performances for the removal of natural organic matter.

La forte élimination de la charge organique de EFS peut s'expliquer par le fait qu'une grande proportion des composés organiques dissous dans cette eau, présentent une masse moléculaire apparente (MMA) supérieures à 500 daltons alors que le seuil de coupure des nanofiltres est généralement compris entre 200 et 300 daltons. Les composés de MMA supérieure à

500 daltons, constituent en effet plus de 75 % du COD de EFS. Ce sont également eux qui absorbent en UV. Toutefois, ils ne représentent qu'en moyenne 60 % de la consommation en chlore de EFS, démontrant la nécessité d'utiliser des membranes de seuil de coupure inférieures à 500 daltons pour éliminer la demande en chlore des eaux.

D'après les résultats présentés ci-dessus, le perméat produit est essentiellement constitué d'acides aminés (libres et combinés) qui représentent 25 à 60 % de son COD, alors que la participation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde ne représentent que 7 à 8 % du COD. Les acides aminés libres et combinés représentent également l'essentiel de la consommation en chlore du perméat. Ce résultat est en accord avec les données bibliographiques selon lesquelles les acides aminés, comme la plupart des composés azotés, sont fortement consommateurs de chlore comparés aux sucres, aux acides carboxyliques et aux aldéhydes.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AMY G.L., ALLEMAN B.C., CLUFF B., 1990. Removal of Dissolved Organic Matter by Nanofiltration. *Journal of Environ. Eng., 116*, 1, 200-205.

CAPELLIER M., PICOCHE C., DEGUIN A., 1992. Devenir du CODB dans les réseaux de distribution. Etude de 2 cas. *Revue des Sci. de l'Eau, 5*, n° spécial, 51-67.

DURANCEAU S.J., TAYLOR J.S., MULFORD L.A., 1992. SOC Removal in a Membrane Softening Process. *Journal of AWWA, 84*, 1, 68-78.

DOSSIER BERNE F., PANAIS B., MERLET N., CAUCHI B., LEGUBE B., 1993. Analyse des acides aminés dissous totaux dans les eaux à potabiliser en cours de traitement. *Environ. Technol.*, soumis pour publication

EL MORER, 1992. Contribution à l'étude cinétique de la chloration des acides aminés libres et combinés. *Thèse de 3e cycle*, Université de Tétouan, Maroc.

GLAZE W.H., KOZA M., CANCILLA D., 1989. Ozonation By-Products. 2- Improvement of an Aqueous-Phase Derivatization Method for the Detection of Formaldehyde and other Carbonyl Compounds Formed by Ozonation of Drinking Water. *Environ. Sci. Technol., 23*, 838-847.

HUREIKI L., 1993. Etude de la chloration et de l'ozonation d'acides aminés libres et combinés en milieu aqueux dilué. *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, n° d'ordre 463

JADAS-HECART A., 1989. Contribution à l'étude de la demande en chlore à long terme d'une eau potable. Modélisation et identification de précurseurs organiques. *Thèse de Doctorat*, Université de Poitiers, n° d'ordre 282.

JADAS-HECART A., EL MORER A., STITOU M., BOUILLOT P., LEGUBE B., 1992. Modélisation de la demande en chlore d'une eau traitée. *Wat. Res. 26*, 8, 1073-1084.

JORET J.C., LEVI Y., 1986. Méthode rapide d'évaluation du carbone éliminable des eaux par voie biologique. *Trib. Cebedeau, 39*, 510, 3-9.

JORET J.C., LEVI Y., GILBERT M., 1989. The Measurement of Bioeliminable Dissolved Organic Carbon (BDOC) : a tool in water treatment. *Wat. Supply, 7*, 1-5.

LEGUBE B., XIONG F., CROUE J.P., DORE M., 1990. Etude sur les acides fulviques extraites d'eaux superficielles françaises. Extraction, caractérisation et réactivité avec le chlore. *Revue des Sci. de l'Eau, 3*, 4, 399-424.

LOEB S., SOURIRAJAN S., 1961. Sea Water Demineralization by Means of a Semi-Permeable Membranes. University of California, *Report n° 6060.*

RECKHOW D.A., SINGER P.C., MALCOLM R.L., 1990. Chlorination of Humic Materials : By-Products Formation and Chemical Interpretations. *Environ. Sci. Technol., 24,* 1655-1664.

TAN L., AMY G.L., 1991. Comparing Ozonation and Membranes Separation for Color Removal and Disinfection By-Product Control. *Journal of AWWA, 83,* 8, 74-79.

TAYLOR J.S., THOMPSON D.M., CARSWELL J.K., 1987. Applying Membrane Processes to Ground Water Sources for Trihalomethane Precursor Control. *Journal of AWWA, 79,* 8, 72-82.

THURMAN E.M., 1985. Developments in Biochemistry : Organic Geochemistry of Natural Waters. *Nijhoff M. and Junk W. Publishers,* Dordrecht.

WILLIAMS M., DESHMUKH R., BHATTACHARYYA D., 1990. Separation of Hazardous Organics by Reverse Osmosis Membranes. *Environ. Progress, 9,* 2, 118-125.

YAMADA H., SOMIYA I., 1988. The Determination of Cabonyl Compound in Ozonated Water by the PFBOA Method. *Ozone Sci. Eng., 11,* 127-141.