

Partenariat 2011 – Domaine Ecotechnologies et pollutions
Action 28 « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (ARMISTIQ) »



Acquisition de connaissances sur les points d'amélioration des traitements avancés intensifs pour la réduction de micropolluants ; évaluations économique et environnementale

ARMISTIQ – Action A

Rapport d'étape

Décembre 2011

*Sophie Besnault et Samuel Martin
CIRSEE, Suez Environnement*

*Avec les partenaires :
M. Coquery, J.M. Choubert, C. Miège (Irstea / Cemagref),
H. Budzinski (EPOC-LPTC, Université Bordeaux 1)*



Contexte de programmation et de réalisation

Ce document correspond à l'action 28 « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (ARMISTIQ) », domaine Ecotechnologies et pollutions.

Il s'agit du Livrable A2 : Acquisition de connaissances sur les points d'amélioration des traitements avancés intensifs pour la réduction de micropolluants ; évaluations économique et environnementale.)

Ces travaux sont réalisés en collaboration avec Irstea (Cemagref) Lyon (Marina Coquery, Jean-Marc Choubert, Cécile Miège, Maxime Pomies, Alexandre Tahar), le CIRSEE Suez-Environnement (Sophie Besnault, Samuel Martin-Ruel, Mar Esperanza, Auguste Bruchet), et l'ISM-LPTC, Université de Bordeaux 1 (Hélène Budzinski, Karyn Le Menach).

Les auteurs

Sophie Besnault
Sophie.Besnault@suez-env.com
CIRSEE, Suez Environnement

Samuel Martin
Samuel.Martin@suez-env.com
CIRSEE, Suez Environnement

Avec la participation de :

Marina Coquery (coordination du projet), marina.coquery@irstea.fr
(Irstea / Cemagref), centre de Lyon

Jean-Marc Choubert, jean-marc.choubert@irstea.fr
Irstea, centre de Lyon

H. Budzinski, K. Le Menach (LPTC, Université Bordeaux 1),

M. Esperanza, N. Noyon (CIRSEE, Suez Environnement),

C. Miège, S. Schiavone, L. Dherret, P. Bados (Irstea / Cemagref Lyon).

Les correspondants

Onema : Stéphane Garnaud, stephane.garnaud@onema.fr

Irstea : Marina Coquery, Irstea (Cemagref), marina.coquery@irstea.fr

Référence du document : S. Besnault, S. Martin (2011). Acquisition de connaissances sur les points d'amélioration des traitements avancés intensifs pour la réduction de micropolluants ; évaluations économique et environnementale, Rapport d'étape – Projet ARMISTIQ, Action A, 26p.

Droits d'usage :	Confidentiel
Couverture géographique :	National
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts, chercheurs
Nature de la ressource :	Rapport d'avancement

Acquisition de connaissances sur les points d'amélioration des traitements avancés intensifs pour la réduction de micropolluants ; évaluations économique et environnementale

Rapport d'étape – Projet ARMISTIQ, Action A

Sophie Besnault et Samuel Martin

SOMMAIRE

A.	Contexte.....	7
B.	Objectifs de l'étude et choix des filières étudiées	8
C.	Rappels théoriques sur les traitements tertiaires étudiés.....	10
	1. Charbon actif en grain.....	10
	2. Ozonation	10
	3. Procédés d'oxydation avancée.....	11
D.	Description des filières étudiées	13
	1. Site A (FAS + ozone + CAG)	13
	1.1. Objectifs	13
	1.2. Description du site.....	13
	1.3. Description du pilote	14
	1.4. Plan expérimental.....	16
	2. Site B (BRM + POA)	17
	2.1. Objectifs	17
	2.2. Description du site	17
	2.3. Description du pilote	18
	2.4. Plan expérimental.....	20
	3. Site C (FAS + POA).....	21
	3.1. Objectifs	21
	3.2. Description du site.....	21
	3.3. Description du pilote	21
	3.2. Plan expérimental.....	21
E.	Résultats	23
F.	Evaluation économique.....	23
G.	Evaluation environnementale.....	23
H.	Conclusions	23
I.	Bibliographie.....	24

TABLE DES ILLUSTRATIONS : TABLEAUX

Tableau 1 : Conditions de fonctionnement de la colonne de charbon actif	15
Tableau 2 : Plan d'expériences, colonne de charbon actif.....	16
Tableau 3 : Plan d'expériences, pilote POA, site B	20
Tableau 4 : Plan d'expériences, pilote POA, site C.....	22

TABLE DES ILLUSTRATIONS : FIGURES

Figure 1 : Schéma du site A et emplacement du pilote	13
Figure 2 : Schéma de fonctionnement de la colonne pilote	14
Figure 3 : Colonne de charbon actif avec sa panoplie sur le site A	15
Figure 4 : Points de prélèvements lors de la campagne pilote de charbon actif.....	17
Figure 5 : Schéma du site B	18
Figure 6 : Pilote POA	18
Figure 7 : Réacteurs du pilote POA.....	19
Figure 9 : Emplacement du pilote sur le site C.....	22

Acquisition de connaissances sur les points d'amélioration des traitements avancés intensifs pour la réduction de micropolluants ; évaluations économique et environnementale

Rapport d'étape – Projet ARMISTIQ, Action A

Sophie Besnault et Samuel Martin

Résumé

Les procédés conventionnels de traitement des eaux usées réalisent une élimination non négligeable des micropolluants. Néanmoins, certaines substances qualifiées de « réfractaires » sont partiellement ou pas du tout dégradées. Pour ramener les niveaux de concentrations des micropolluants à des valeurs compatibles avec le bon état du milieu récepteur des traitements complémentaires pourraient être envisagés pour les substances réfractaires. Les procédés les plus efficaces actuellement afin d'éliminer ces substances réfractaires des eaux traitées sont des technologies avancées telles que l'ozonation, l'adsorption sur charbon actif, les procédés d'oxydation avancée et les procédés membranaires.

Les procédés tertiaires sélectionnés pour cette étude sont l'adsorption sur charbon actif en grain (CAG), l'ozone et les procédés d'oxydation avancée (POA). En effet, cette étude a pour objectifs d'évaluer des procédés qui sont efficaces sur les micropolluants mais qui occasionnent un surcoût de traitement limité et un impact environnemental réduit ainsi que d'évaluer et d'optimiser des filières dans leur globalité. L'ozone et les POA ont été préférés aux procédés membranaires car ce sont des filières moins coûteuses et moins gourmandes en énergie. Le CAG a été préféré au charbon actif en poudre (CAP) car il présente l'avantage par rapport au CAP de pouvoir traiter les pics de pollution et de ne pas nécessiter de système complémentaire pour l'élimination des fines particules de charbon actif.

Ce livrable a pour but de présenter une évaluation technique, économique et environnementale de filières de traitement avancés intensifs pour la réduction des micropolluants réfractaires dans les eaux traitées.

Des rappels théoriques sur les procédés étudiés sont donnés puis les filières étudiées sont décrites : les objectifs des essais sont présentés, les sites des campagnes de prélèvements et les pilotes sont décrits et le plan expérimental est détaillé. Trois filières de traitement sont évaluées dans le cadre de ce projet, combinant des procédés à échelle réelle (filtre à sable, ozonation et bioréacteur à membrane) et des procédés à l'échelle pilote (adsorption sur charbon actif en grain et procédés d'oxydation avancée). Les campagnes d'échantillonnage ont été réalisées sur plusieurs mois pour les trois filières.

Les résultats d'analyses ainsi que l'évaluation économique et environnementale de ces procédés seront disponibles dans la version finale de ce rapport.

Mots clés

Micropolluants, traitements tertiaires, ozone, charbon actif, UV, procédés d'oxydation avancée.

Acquisition of knowledge on improvement points of advanced intensive treatments for micropollutants reduction; economical & environmental evaluation

Sophie Besnault and Samuel Martin

Abstract

Conventional wastewater treatments allow a significant reduction of micropollutants in water. Nevertheless, some substances called "refractory" are partially or not at all degraded. Complementary treatments can be used to reduce micropollutants concentrations levels to values compatible with a good state of the receiving environment. The most efficient processes nowadays to eliminate refractory substances from treated wastewater are advanced technologies such as ozonation, adsorption on activated carbon, advanced oxidation processes or membrane processes.

The tertiary treatment processes selected for this study are adsorption on granular activated carbon (GAC), ozone and advanced oxidation processes (AOP). The objectives of this study are indeed to evaluate processes efficient on micropollutants but with an additional cost limited and a reduced environmental footprint as well as to evaluate and optimise the overall treatment line. Ozone and AOP were selected rather than membrane processes because they are less costly and less energy consuming treatment lines. GAC was selected rather than powdered activated carbon (PAC) because it presents the advantages over PAC of being able to treat pollution overloads and to not require a complementary system for the removal of activated carbon fine particles.

The objective of this deliverable is to present a technical, economical and environmental evaluation of advanced tertiary treatment lines for the reduction of refractory micropollutants in treated water.

Theoretical reminders on the processes studied are given and then the treatment lines studied are described: the objectives of the tests are presented, the sampling campaign sites and the pilots are described and the experimental plan is detailed. Three treatment lines are evaluated in this project, combining full scale processes (sand filter, ozonation and membrane bioreactor) and pilots (adsorption on granular activated carbon, advanced oxidation processes). Sampling campaigns have been done during several months for each treatment line.

Analytical results as well as the economical and environmental evaluations will be available in the final version of this deliverable.

Key words

Micropollutants, tertiary treatments, ozone, activated carbon, AOP.

A. Contexte

Depuis plusieurs dizaines d'années, des études scientifiques ont démontré la contamination des eaux naturelles, la présence de micropolluants dans les rejets d'eaux usées (Pham *et al.*, 1999 ; Karvelas *et al.*, 2003 ; EU-Project POSEIDON, 2004) et l'impact des micropolluants sur le milieu et la faune aquatique (Gimeno *et al.*, 1997). Les procédés conventionnels de traitement des eaux usées, bien que n'ayant pas été conçus initialement pour cela, réalisent une élimination non négligeable des micropolluants essentiellement par adsorption sur les boues (substances hydrophobes), puis une dégradation par voie biologique, ou encore par dégradation directe pour certains composés. Ainsi, dans le cadre du projet ANR AMPERES, pour le procédé boues activées à aération prolongée par exemple, des rendements de dépollution de la phase liquide des effluents de l'ordre de 50 à 85 % pour les HAPs et pour certains métaux, de 75 à 85 % pour les alkylphénols et les diphénylétherbromés (PBDE), de 75 à 95 % pour les hormones oestrogéniques et les analgésiques/anti-inflammatoires, ont été mesurés (Coquery *et al.*, 2011).

Néanmoins, certaines substances sont partiellement ou pas du tout dégradées (par exemple certains pesticides et médicaments hydrophiles). Elles peuvent être qualifiées de « réfractaires » au traitement. Ainsi, un certain nombre de micropolluants (environ 15 % des substances prioritaires) est encore présent dans les rejets en sortie de stations conventionnelles de traitement des eaux usées à des concentrations significatives (> 0,1 µg/L) (Coquery *et al.*, 2011).

Pour ramener les niveaux de concentrations des micropolluants à des valeurs compatibles avec le bon état du milieu récepteur, notamment via le respect des normes de qualité environnementales, des traitements complémentaires pourraient être envisagés pour les substances réfractaires. Les procédés les plus efficaces actuellement afin d'éliminer ces substances réfractaires des eaux traitées sont des technologies avancées semblables à celles utilisées pour la production d'eau potable : ozonation ou rayonnement UV, adsorption sur charbon actif, filtration par membranes (en particulier osmose inverse). La plupart des résultats disponibles viennent d'études en laboratoire sur des eaux de surface. Néanmoins, l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de différentes classes de micro-polluants trouvées dans les effluents rejetés par les STEUs municipales a été démontrée (Huber *et al.*, 2005 ; Pereira *et al.*, 2007).

Ce livrable a pour but de présenter une évaluation technique, économique et environnementale de traitements tertiaires avancés pour la réduction des micropolluants dans les eaux usées traitées. Les procédés sélectionnés sont l'ozone, le charbon actif ainsi que les procédés d'oxydation avancée.

Des rappels théoriques sur les procédés étudiés sont donnés puis les filières étudiées sont décrites : les objectifs des essais sont présentés, les sites des campagnes de prélèvements et les pilotes sont décrits et le plan expérimental est détaillé. Les résultats des analyses, une étude économique et une étude environnementale seront présentés dans la version finale du rapport.

B. Objectifs de l'étude et choix des filières étudiées

Dans le cas des substances retrouvées en sortie de traitement secondaire, des traitements tertiaires peuvent être appliqués pour obtenir une élimination complémentaire des micropolluants.

Deux types de procédés situés en étage tertiaires sont possibles :

- Les procédés tertiaires d'affinage, dont l'objectif principal est de réduire la concentration en matières en suspension du rejet (ainsi que la DCO, l'azote et le phosphore liés aux particules) ; ils peuvent constituer un dernier étage de traitement avant rejet dans le milieu récepteur ou bien représenter un premier étage d'une filière de traitement tertiaire pour protéger des procédés plus avancés en aval ;
- Les procédés tertiaires avancés, qui conduisent à une désinfection et à une épuration plus poussée des eaux usées ; ils sont situés en fin de filière tertiaire après une ou plusieurs étapes d'affinage.

Seuls les procédés tertiaires avancés sont l'objet de ce rapport. Parmi les procédés tertiaires avancés, on distingue les procédés membranaires (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse), les procédés d'adsorption sur le charbon actif, l'ozonation, l'irradiation par UV et les procédés d'oxydation avancée (UV/H₂O₂, O₃/UV, Fenton, ...).

Les procédés sélectionnés pour cette étude sont l'adsorption sur charbon actif en grain, l'ozone et les procédés d'oxydation avancée. En effet, cette étude a pour objectifs d'évaluer des procédés qui sont efficaces sur les micropolluants mais qui occasionnent un surcoût de traitement limité et un impact environnemental réduit ainsi que d'évaluer et d'optimiser des filières dans leur globalité.

Les procédés membranaires (en particulier l'osmose inverse) sont très efficaces pour de nombreuses substances prioritaires mais ce sont aussi les solutions les plus coûteuses et les plus gourmandes en énergie. Le devenir des concentrats reste à étudier et est également une des limites de ces procédés.

Le charbon actif est efficace pour de nombreuses substances mais son implémentation pour le traitement des eaux usées n'est pas totalement maîtrisée. Deux solutions existent : le charbon actif en grains (CAG) et le charbon actif en poudre (CAP). Margot *et al* (2011) ont testé un traitement par CAP et ultrafiltration (UF) à la STEP de Vidy. Cette combinaison de procédés a permis d'éliminer à plus de 80 % la plupart des micropolluants étudiés avec un dosage de CAP compris entre 10 et 20 mg/L. Cependant, cette filière a posé problème car les membranes d'UF étaient fréquemment colmatées, entraînant un surcoût d'exploitation. Une des principales difficultés de l'application du CAP se situe dans la récupération de ces fines particules qui diffusent partout dans l'eau. En outre, le traitement par CAP ne garantit pas un traitement des micropolluants car les pics de pollution entraînent une baisse d'efficacité du traitement si le dosage du CAP n'est pas régulé très précisément en fonction d'une référence et grâce à une surveillance très fréquente de la qualité de l'eau à traiter.

L'utilisation de CAG mis en place dans des filtres permet de ne pas avoir de problèmes d'élimination des fines particules de charbon actif comme dans le cas du CAP. De surcroît, grâce à une filtration lente, une activité bactérienne peut transformer en partie les substances et serait même capable de s'adapter à des pollutions déjà rencontrées par le passé (« effet mémoire » semblable à ce qui est observé dans un réacteur biologique) (EAU DE PARIS, 2008). Cette théorie n'a cependant pas été caractérisée dans cette étude. Néanmoins, la durée de vie du CAG et les possibles colmatages des filtres pour le

traitement d'eaux usées tertiaires n'ont pas encore été complètement étudiés. C'est pourquoi, il a été décidé de mettre en place une colonne de charbon actif lors de cette étude avec un fonctionnement continu pendant une durée de 6 mois.

Le CAG a été étudié pour l'optimisation d'une filière déjà utilisée à pleine échelle pour la désinfection: un filtre à sable suivi d'une ozonation à 3 g O₃/m³.

L'ozone est également un procédé intéressant pour le traitement des micropolluants réfractaires mais les doses à mettre en place (5 à 13 g O₃/m³) pour le traitement des micropolluants impliquent un coût et une consommation d'énergie élevée. Les procédés d'oxydation avancés (POA) permettent de réduire les doses d'ozone utilisées. Des radicaux HO^o qui ont une constante de réaction plus élevée que celle de l'ozone, sont produits. Les réactions sont donc plus rapides, ce qui permet de réduire le temps de séjour dans les réacteurs et ainsi de réduire les volumes de réacteurs. Plusieurs procédés d'oxydation avancée existent, il a été décidé d'en étudier trois en comparaison avec un traitement à l'ozone seul : O₃/UV, O₃/H₂O₂, UV/ H₂O₂. Le procédé O₃/ H₂O₂/UV est considéré comme plus efficace que les trois autres POA mais c'est aussi la solution la plus coûteuse en comparaison avec les 4 technologies étudiées (O₃, O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV). De plus, peu de références existent dans la littérature pour le dosage optimal des deux oxydants. Ce procédé étant le plus coûteux et le plus compliqué à mettre en place, il a été décidé de ne pas l'étudier dans le cadre de ce projet.

Les POA ont été étudiés dans deux filières afin de comparer l'importance des traitements en amont : après un filtre à sable et après un bioréacteur à membranes.

C. Rappels théoriques sur les traitements tertiaires étudiés

1. Charbon actif en grain

Le charbon actif en grain (CAG) est utilisé en tant que traitement tertiaire de pointe car la porosité du charbon lui permet de retenir les composés organiques dissous, mais aussi certains micropolluants. Il est placé dans un filtre après d'autres systèmes ayant éliminé les MES (filtres à sable par exemple). De plus, les charbons actifs à longue durée de vie semblent le support de développement d'une flore bactérienne responsable de la biodégradation des composés retenus.

Conséquence directe de la rétention des composés, l'obstruction progressive du filtre provoque l'augmentation des pertes de charge, l'augmentation de la pression d'alimentation et/ou la baisse du débit filtré. On dit que le filtre est colmaté lorsque la perte de charge maximale prévue lors de la construction est atteinte. Le lavage permet de revenir à l'état initial, le lit de charbon actif étant mis en expansion par un débit d'eau traitée et/ou un débit d'air.

Des paramètres d'utilisation (pression, vitesse de filtration) sont contrôlés régulièrement afin de déterminer le déclenchement du prochain lavage. Généralement, la vitesse de filtration d'un filtre à charbon actif est de l'ordre de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Si la vitesse de filtration est trop élevée, le risque de lessivage des matières retenues est accru.

Les caractéristiques de dimensionnement des filtres se rapportent aux caractéristiques des matériaux filtrants qui les composent :

- granulométrie (de l'ordre de 1 à 2 mm en assainissement),
- densité des matériaux de 0,2 à 0,55 g/cm^3 et surface spécifique de 600 à 1 500 m^2/g , dans le cas du CAG.

Le filtre est d'autant plus efficace que le diamètre des grains est plus faible (seuil de criblage plus faible) et que le temps de séjour des particules dans le filtre sera long (vitesse lente ou hauteur de filtre grande). Cependant, un diamètre des grains faible augmente le risque de colmatage du filtre.

2. Ozonation

L'ozone est un oxydant puissant et donc chimiquement instable dans les mélanges gazeux et liquides. En solution aqueuse, la vitesse d'autodestruction de l'ozone dépend du pH, de la nature et de la concentration de sels dissous. Elle est très favorisée par la présence d' OH^- en solution. Il y a deux types de réactions :

- directes, avec la molécule d'ozone (très sélective),
- indirectes, du fait de l'action d'espèces secondaires comme les radicaux libres HO° formés par la décomposition de l'ozone au contact de l'eau.

L'ozone a une action efficace et rapide mais peu d'action rémanente. Son utilisation entraîne cependant la formation de sous-produits (dont les composés bromés).

La concentration d'ozone injectée varie de 2 à 20 mg/l d'eau à traiter, en fonction du polluant et de sa concentration. Le temps de contact de l'ozone est une grandeur très

variable, de 30 secondes à 40 minutes. On préfère à ces deux paramètres la définition de concentration totale reçue (CT) :

$$CT \text{ (mg*min/l)} = \text{dose (mg/l)} * \text{temps d'exposition (min).}$$

Elle est au minimum de 100 mg*min/l pour une désinfection.

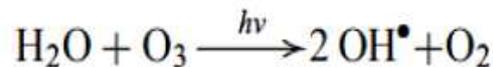
La température et le pH sont des paramètres qui influent sur la solubilité (concentration de l'ozone sous forme dissoute, à saturation) et la décomposition (oxydation) de l'ozone résiduel (DEGREMONT, 2005).

3. Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancés font appel à l'injection d'une solution oxydante dans l'eau et/ou à l'action des rayons ultraviolets pour former des radicaux OH°. Leur emploi est prôné en raison d'un rendement opératoire meilleur et d'une maintenance plus aisée (ZHOU & SMITH, 2001). Pour ces dispositifs, les paramètres d'études sont la dose et le temps de contact. Il existe une très large variété de procédés avancés. Les procédés étudiés dans ce projet sont détaillés ci-dessous.

Ozone/Ultraviolet (O₃/UV)

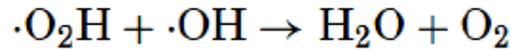
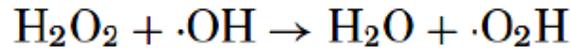
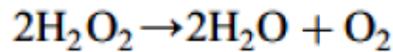
Le couplage de l'ozone avec ultraviolet permet la libération de radicaux libres HO° dans le système. La longueur d'onde pour déclencher la décomposition de l'ozone est de 253,7 nm :



Trois mécanismes peuvent intervenir dans cette technologie couplée : photolyse, oxydation directe et oxydation indirecte. Quelques groupes fonctionnels organiques sont susceptibles d'être décomposés directement par UV, et certains polluants peuvent être dégradés directement par l'ozone. Pour l'oxydation indirecte, les intermédiaires oxydants produits peuvent modifier les polluants. Les trois mécanismes associés rendent cette technologie plus efficace que les technologies simples telles que l'ozonation ou la photolyse. Cette combinaison est très efficace pour produire des radicaux HO° mais elle présente un coût énergétique relativement élevé.

Peroxyde d'hydrogène/Ultraviolet (H₂O₂/UV)

Les rayons ultraviolets peuvent décomposer du peroxyde d'hydrogène et ensuite permettre la libération du radical hydroxyle. La technologie H₂O₂/UV a l'avantage d'être simple à appliquer et de minéraliser complètement les polluants organiques. Il existe un dosage optimal pour le peroxyde d'hydrogène, en effet un excès peut provoquer l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène selon la première réaction ci-dessous, ainsi que la capture du radical hydroxyle selon les deuxième et troisième réactions suivantes (Minamidate *et al*, 2006).



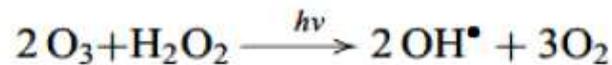
Cette combinaison est plus économique et plus pratique en terme de sécurité que les combinaisons impliquant de l'ozone mais elle présente un potentiel d'oxydation moins élevé.

Ozone/Peroxyde d'hydrogène ou peroxone (O₃/ H₂O₂)

L'addition de peroxyde d'hydrogène permet d'accélérer la décomposition de l'ozone est ainsi la formation de radicaux HO°. La production de radicaux nette est de 1 mole de radicaux par mole d'ozone. Les polluants peuvent être oxydés directement par l'ozone aqueux ou indirectement par les radicaux HO° formé par lors de la décomposition de l'ozone. La réaction avec les radicaux HO° est beaucoup plus rapide que la réaction avec l'ozone. Le traitement par peroxone peut donc être appliqué avec des temps de séjours beaucoup plus courts que pour l'ozonation. Comme pour H₂O₂/UV, un dosage optimal du H₂O₂ est nécessaire.

H₂O₂/O₃/UV

Cette technologie permet de combiner les avantages des technologies précédentes et est donc plus efficace. La décomposition des deux oxydants par UV permet de libérer un grand nombre de radicaux libres. Le mécanisme est présenté dans la formule suivante.



L'efficacité de cette technologie est indiscutable, mais le coût opératoire est un facteur qu'il faut toujours prendre en compte. YONAR *et al.* (2005) ont confirmé que H₂O₂/O₃/UV était la technologie la plus performante pour l'élimination de la DCO mais aussi la plus coûteuse parmi les 4 technologies étudiées (O₃, O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV). De plus, peu de références existent dans la littérature pour le dosage optimal des deux oxydants. Ce procédé étant le plus coûteux et le plus compliqué à mettre en place, il a été décidé de ne pas l'étudier dans le cadre de ce projet.

D. Description des filières étudiées

1. Site A (FAS + ozone + CAG)

1.1. Objectifs

L'objectif des essais sur le site A est d'évaluer une filière déjà utilisée à pleine échelle pour la désinfection (un filtre à sable suivi d'une ozonation à 3 g O₃/m³) complétée par un traitement des micropolluants sur un filtre à charbon actif en grain à l'échelle pilote. Le CAG présente l'avantage par rapport au CAP de pouvoir traiter les pics de pollution et de ne pas nécessiter de système complémentaire pour l'élimination des fines particules de charbon actif. Néanmoins, la durée de vie du CAG et les possibles colmatages des filtres pour le traitement d'eaux usées tertiaires n'ont pas encore été complètement étudiés. C'est pourquoi, il a été décidé de mettre en place une colonne de charbon actif lors de cette étude avec un fonctionnement continu pendant une durée de 6 mois.

1.2. Description du site

Le site A est une station d'épuration avec une capacité de 28 000 EH. La station dispose d'un traitement classique par boues activées mais également d'un traitement tertiaire pour la désinfection composé de 8 filtres à sable (FAS) de 20 m³ dans lesquels l'eau s'écoule à 3.6 m/h et de deux bassins d'ozone de 120 m³ avec une dose d'ozone de 3 g O₃/ m³, comme le montre la [Figure 1](#). Les eaux traitées sont ensuite rejetées dans un bassin à marée puis dans la mer lors des marées descendantes par l'intermédiaire d'un émissaire sous-marin.

Supprimé

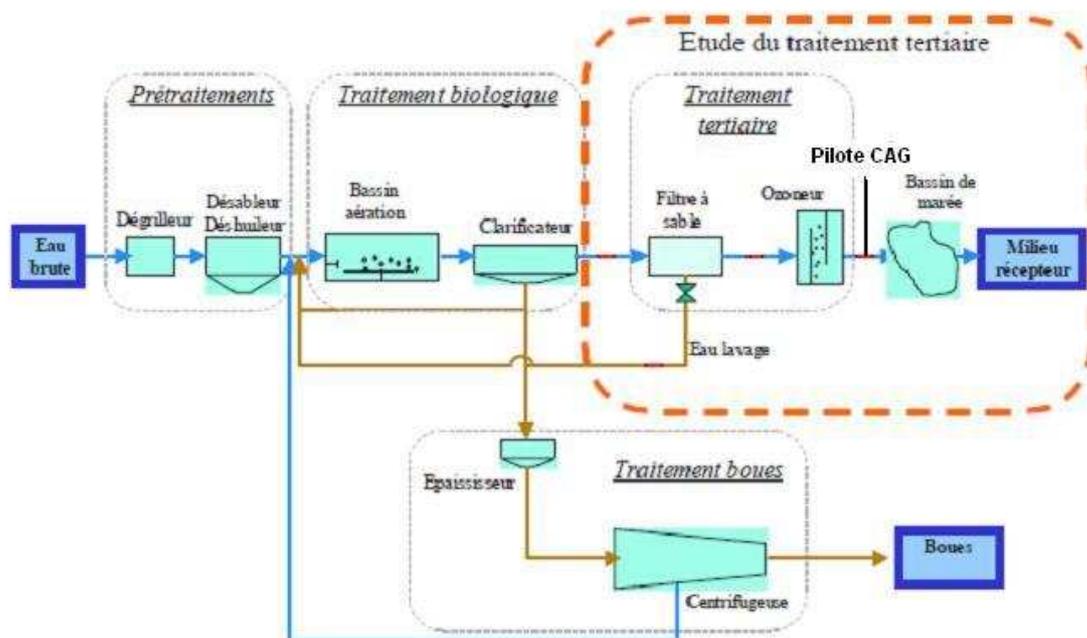


Figure 1 : Schéma du site A et emplacement du pilote

1.3. Description du pilote

Le pilote installé sur le site A est une colonne de charbon actif en grain (CAG). Elle a été installée sur le site A pendant une période de 6 mois afin d'évaluer l'efficacité du charbon actif lors d'un fonctionnement continu pendant une période relativement longue.

Les principales caractéristiques de la colonne pilote sont les suivantes :

- Colonne en PVC transparent de 120 mm de diamètre intérieur,
- Dégazage par évent,
- Régulation du débit par robinet à flotteur,
- Hauteur totale de 2 m hors socle,
- Plancher avec crépine,
- Gestion des alimentations et lavages par vannes et rotamètres regroupés sur un panneau frontal (panoplie),
- Possibilité de lavage à l'eau ou à l'air plus eau.

Le schéma de principe de fonctionnement de la colonne est présenté dans la Figure 2.

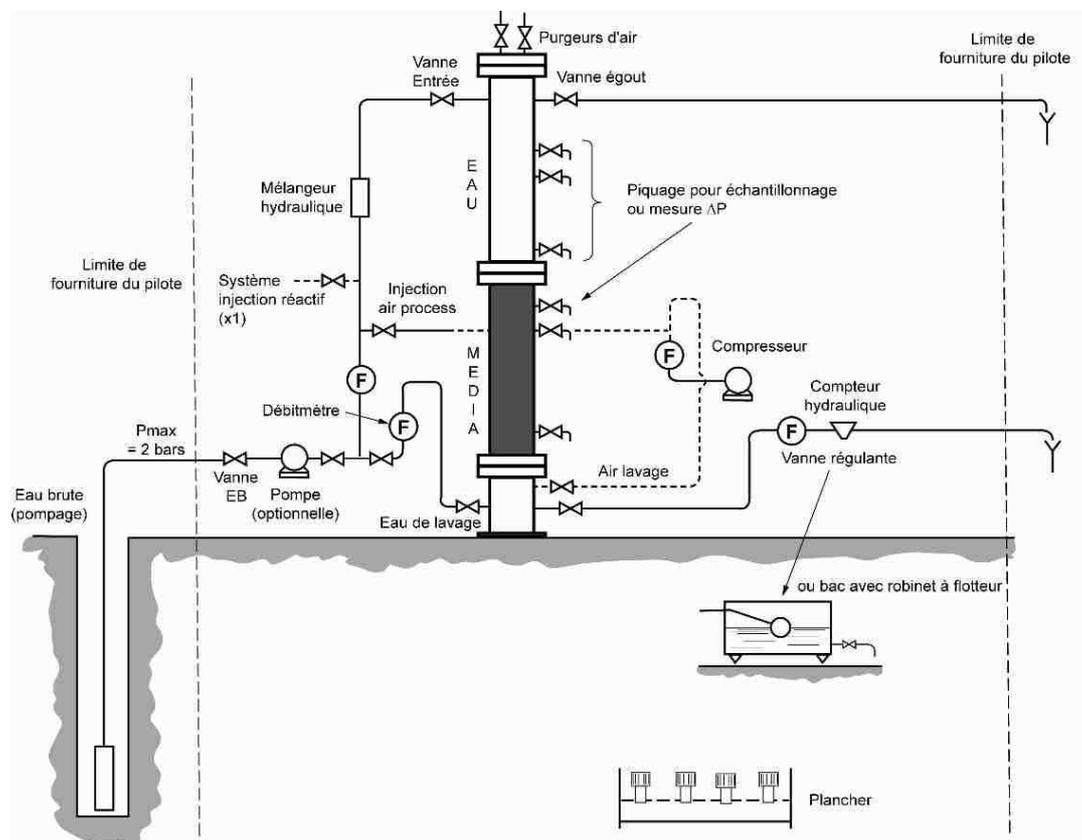


Figure 2 : Schéma de fonctionnement de la colonne pilote

Les conditions générales de fonctionnement de la colonne sont résumées dans le Tableau 1.

Filtration		
Condition	Gravitaire	
Matériau	Filtrisorb-400	
Hauteur colonne	2	m
Hauteur totale du matériau	0,80	m
Hauteur eau au dessus du CA	Adaptée par la poire	
Vitesse de filtration	5	m/h
Temps de contact	10	min
Diamètre colonne	0,125	m
Volume colonne	0,0245	m ³
Volume de matériau	19,63	L
Densité apparente CA	425	kg/m ³
Quantité de CA contenue dans la colonne	8,34	kg
Contrôle du débit	Bac avec robinet flotteur	
Contrôle du volume filtré	Compteur volumétrique	
Rétrolavages		
Fréquence	1 par semaine	
Lavage à l'air	Débit air (Nm ³ /m ² /h)	60
	Durée (min)	2
Rinçage à l'eau	Vitesse eau (m/h)	20
	Durée (min)	15

Tableau 1 : Conditions de fonctionnement de la colonne de charbon actif

La colonne est accompagnée d'une panoplie qui permet de régler les débits de fonctionnement ainsi que les débits d'air et d'eau lors des rétrolavages. La Figure 3 présente la colonne installée sur le site A.



Figure 3 : Colonne de charbon actif avec sa panoplie sur le site A

1.4. Plan expérimental

La colonne a été placée après la sortie de l'ozoneur pendant 6 mois (du 30/11/2010 au 30/05/2011) comme le montre la Figure 1. Lors de la troisième semaine d'essais, la colonne a été placée directement après le filtre à sable pendant deux jours afin d'évaluer l'efficacité du charbon actif seul sans traitement par ozone en amont.

Le plan d'expériences suivi lors des essais avec la colonne de charbon actif est détaillé dans le Tableau 2.

Essais	Objectifs	Analyses/mesures	Paramètres	Nombre d'échantillons (micropolluants)
1. Définage	Limiter les pertes de charge et les fuites de particules	Turbidité/pH	Fonctionnement de la colonne à l'eau potable	0
2. Variation de la dose d'ozone, semaine 1	Evaluer l'incidence de la dose d'ozone sur l'élimination des micropolluants et l'efficacité de la colonne avec un charbon actif neuf	Micropolluants, dose d'ozone	Doses : 5 et 10 gO ₃ /m ³ ; HRT colonne: 10 minutes	7
3. Variation de la dose d'ozone, semaine 3 + CA après filtre à sable	Evaluer l'incidence de la dose d'ozone sur l'élimination des micropolluants et l'efficacité de la colonne avec un charbon actif utilisé pendant 2 semaines	Micropolluants, dose d'ozone	Doses : 5 et 10 gO ₃ /m ³ ; HRT colonne: 10 minutes	8
4. Fonctionnement normal, mois 3 + eau de lavage	Evaluer l'incidence de l'utilisation de la colonne pendant trois mois sur l'efficacité de rétention des micropolluants, évaluer la concentration en micropolluants dans l'eau de lavage	Micropolluants	Dose : 5 gO ₃ /m ³ ; HRT colonne: 10 minutes	3
4. Fonctionnement normal, mois 6	Evaluer l'incidence de l'utilisation de la colonne pendant six mois sur l'efficacité de rétention des micropolluants	Micropolluants	Dose : 3 gO ₃ /m ³ ; HRT colonne: 10 minutes	2

Tableau 2 : Plan d'expériences, colonne de charbon actif

Trois doses d'ozone ont été utilisées lors des essais : la dose la plus faible de 3 gO₃/m³ correspond à la dose appliquée sur le site A pour la désinfection. C'est la dose de base qui a été utilisée pendant toute la durée des essais, excepté lors des campagnes de prélèvements des semaines 1 et 3 et du mois 3. Lors de ces campagnes, des doses plus élevées d'ozone (5 et 10 gO₃/m³) ont été appliquées afin d'évaluer l'efficacité de l'ozonation à des doses recommandées dans la littérature pour le traitement des micropolluants (Margot *et al.*, 2011; Chapman, 2003).

Les échantillons d'eau ont été reconstitués à partir de 10 prélèvements ponctuels réalisés sur des durées de 2 heures. La Figure 4 indique l'emplacement des points de prélèvement.

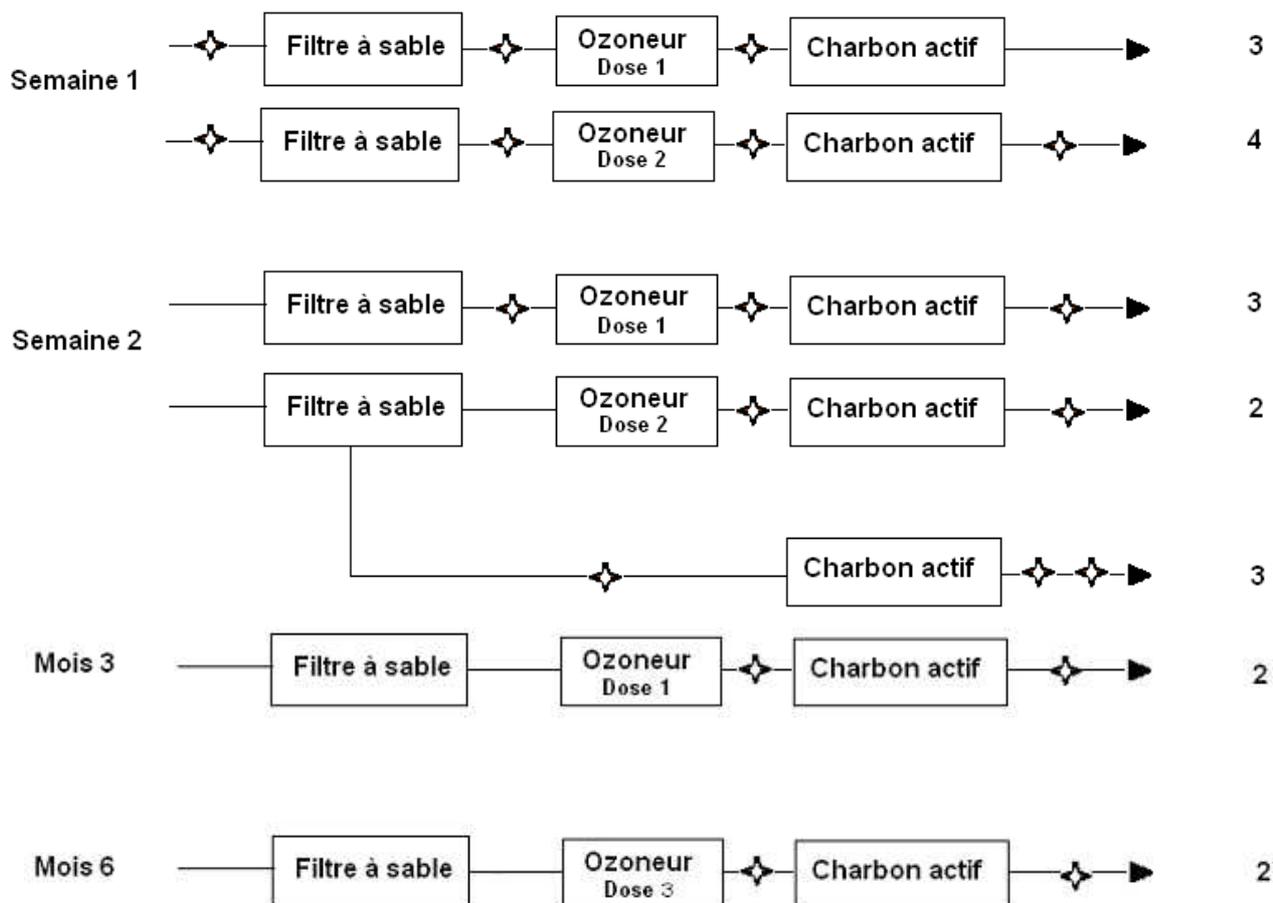


Figure 4 : Points de prélèvements lors de la campagne pilote de charbon actif

La dose 1 correspond à $5 \text{ g O}_3/\text{m}^3$, la dose 2 à $10 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ et la dose 3 à $3 \text{ g O}_3/\text{m}^3$. Lors du troisième mois de fonctionnement de la colonne de charbon actif, un prélèvement a également été réalisé sur l'eau de lavage de la colonne afin de mesurer la concentration des micropolluants dans l'eau de lavage. 20 prélèvements ont donc été réalisés sur une période de 6 mois.

2. Site B (BRM + POA)

2.1. Objectifs

L'objectif des essais sur le site B est d'évaluer une filière dans son ensemble avec un traitement à l'échelle réelle (bioréacteur à membrane) suivi d'un traitement spécifique des micropolluants (pilote procédés d'oxydation avancée). Différentes combinaisons de POA ont été testées afin de déterminer lesquelles sont les plus efficaces vis-à-vis des micropolluants tout en gardant un coût et une consommation énergétique les plus réduits possibles.

2.2. Description du site

Le site B est une station d'épuration avec une capacité de 60 000 EH. Les effluents du site B sont versés dans deux cours d'eau avec un faible débit et classés comme sensibles

à l'eutrophisation. C'est pourquoi le traitement du site B est réalisé dans des bio-réacteurs à membranes (BRM) qui permettent d'avoir une meilleure qualité d'eau en sortie de station. Le traitement biologique comprend deux bassins en parallèle avec une zone de contact, une zone anaérobie et une zone d'aération suivis de quatre bassins membranaires (Figure 5). Les membranes sont en fibres creuses. Le volume de chaque bassin biologique est de 7 550 m³ et le volume de chaque bassin membranaire de 70 m³.

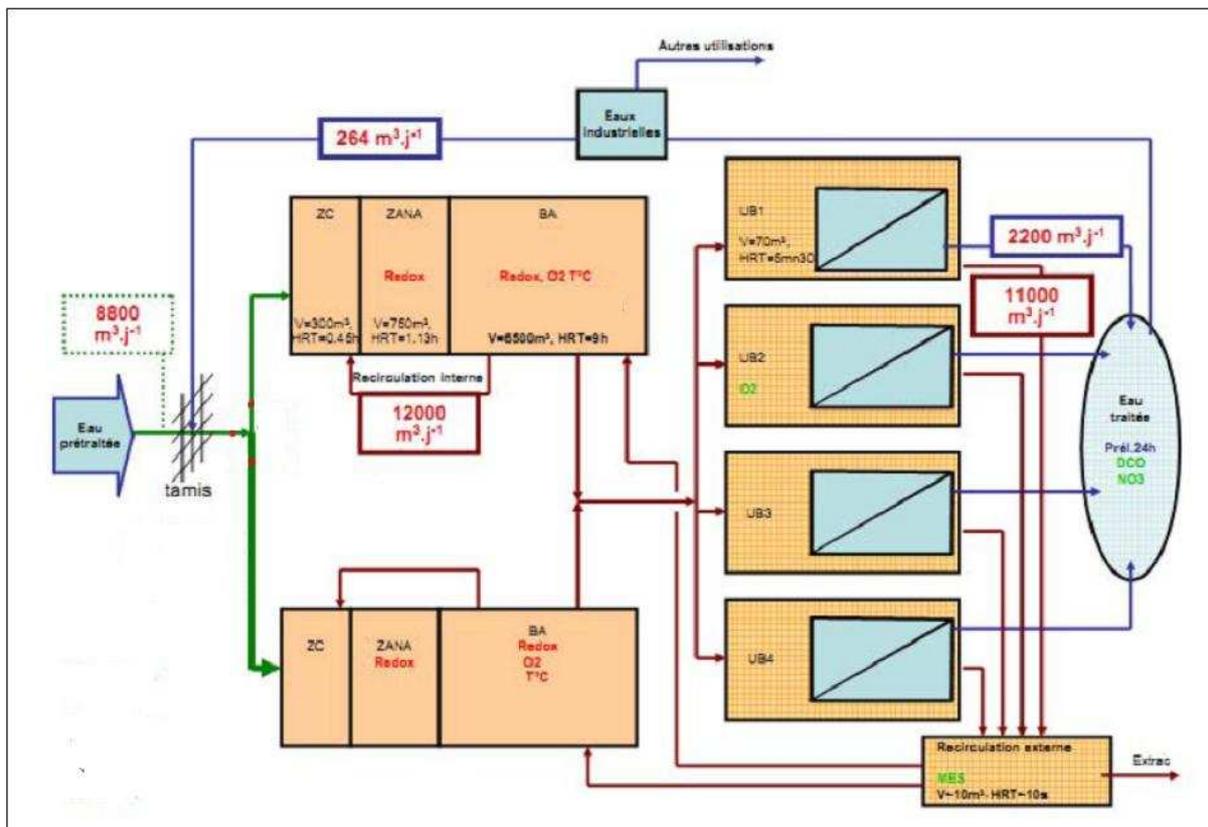


Figure 5 : Schéma du site B

2.3. Description du pilote

Le pilote installé sur le site B est un pilote de procédés d'oxydation avancée (POA). Il se présente sous la forme d'un conteneur de 2.4 m sur 6 m avec une hauteur de 2.6 m dans lequel tous les éléments sont intégrés (Figure 6).



Figure 6 : Pilote POA

Le pilote est équipé d'un générateur d'ozone, d'une lampe UV basse pression et de pompes permettant l'injection de peroxyde d'hydrogène afin de pouvoir combiner ces trois procédés permettant ainsi la production de radicaux hydroxyles HO^\bullet . Plusieurs combinaisons sont possibles : O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Deux réacteurs en parallèle permettent de traiter l'eau de manière chimique (ajout d' O_3 et/ou H_2O_2) ou photochimique (lampe UV à l'intérieur du réacteur) comme le montre le schéma de la Figure 7.

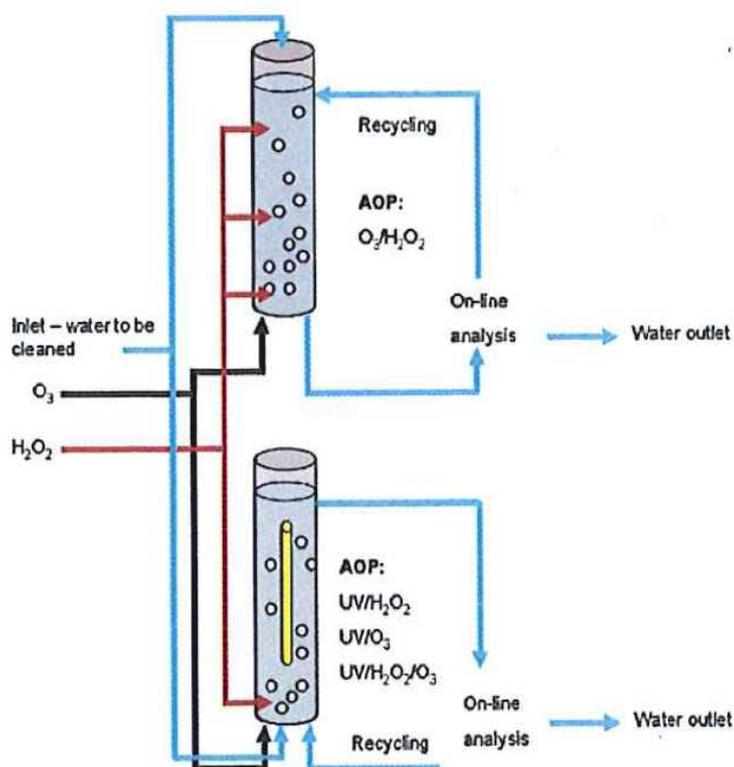


Figure 7 : Réacteurs du pilote POA

Les essais ont toujours été réalisés dans le réacteur photochimique, même quand la lampe UV n'était pas en fonctionnement, afin d'avoir des conditions semblables pour toutes les combinaisons testées pour et pouvoir les comparer. Des mesures de pH, potentiel d'oxydoréduction et de transmission UV ont été effectuées en continu lors des essais.

2.4. Plan expérimental

Le pilote a été placé à la sortie des membranes pendant quatre semaines. Le plan d'expériences suivi lors des essais avec le pilote POA sur le site B est détaillé dans le Tableau 3.

Essais	Objectifs	Analyses/mesures	Paramètres	Nombre d'échantillons (analyse micropolluants)
1. Mise en route	Effectuer les branchements et démarrer le pilote	Non	Fonctionnement du pilote	0
2. Optimisation des paramètres globaux	Optimiser le fonctionnement du pilote avant de démarrer la campagne	Absorbance UV, DCO, pH	DCO < 20 mg/L	0
3. Ozone seul	Comparer l'ozone avec les POA	Micropolluants, dose d'ozone	5 gO ₃ /m ³	2
4. Ozone/UV	Evaluer l'incidence de la dose d'ozone avec des UV sur l'élimination des micropolluants	Micropolluants, dose d'ozone	5 gO ₃ /m ³ ; UV 398 et 795 mJ/cm ²	3
5. Peroxyde/UV	Evaluer l'incidence de la dose de peroxyde avec des UV sur l'élimination des micropolluants	Micropolluants, dose d'H ₂ O ₂	UV 795 mJ/cm ² ; H ₂ O ₂ 5 et 10 mg/L	3
6. Ozone/peroxyde	Evaluer l'incidence de la dose d'ozone avec du peroxyde sur l'élimination des micropolluants	Micropolluants, dose d'O ₃ , dose de H ₂ O ₂	5 gO ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ Ratio 0,5/1; 1/1 et 1,5/1	5

Tableau 3 : Plan d'expériences, pilote POA, site B

Quatre types de traitements (ozone, ozone/UV, ozone/H₂O₂ et UV/ H₂O₂) ont été testés. Le traitement par ozone a été évalué à une dose peu élevée (5 gO₃/m³) avec un temps de séjour court afin d'évaluer l'optimisation possible grâce à l'ajout peroxyde ou d'UV transformant le traitement en procédé d'oxydation avancée. Les paramètres de fonctionnement, tels que les doses d'UV et les concentrations de H₂O₂ et d'ozone, ont été fixés sur les bases de l'étude bibliographique réalisés dans le livrable A1 (Rosario-Ortiz *et al.*, 2010; Rosal *et al.*, 2008; Esplugas *et al.*, 2007). Le procédé O₃/ H₂O₂/UV, considéré comme plus efficace que les trois autres POA, est aussi la solution la plus coûteuse en comparaison avec les 4 technologies étudiées (O₃, O₃/UV, H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV). De plus, peu de références existent dans la littérature pour le dosage optimal des deux oxydants. Ce procédé étant le plus coûteux et le plus compliqué à mettre en place, il a été décidé de ne pas l'étudier dans le cadre de ce projet.

Les quatre combinaisons ont été testées lors d'essais durant approximativement une journée pendant une durée de quatre semaines.

Les échantillons d'eau ont été reconstitués à partir de 10 prélèvements ponctuels réalisés sur des durées de 2 heures. Les points de prélèvement ont été identiques pour toutes les combinaisons testées : entrée du réacteur photochimique et sortie du réacteur photochimique.

Des prélèvements d'eau en entrée de station, en sortie des membranes ainsi que de boue biologique ont également été réalisés afin d'évaluer l'efficacité du bio-réacteur à membrane vis-à-vis des micropolluants analysés. 15 prélèvements ont donc été réalisés sur une période de 4 semaines.

3. Site C (FAS + POA)

Objectifs

L'objectif des essais sur le site C est d'évaluer une filière dans son ensemble avec un traitement à l'échelle réelle (filtre à sable) suivi d'un traitement spécifique des micropolluants (pilote procédés d'oxydation avancée). Différentes combinaisons de POA ont été testées afin de déterminer lesquelles sont les plus efficaces vis-à-vis des micropolluants tout en gardant un coût et une consommation énergétique les plus réduits possibles.

Les combinaisons testées sur le site C et le site B sont identiques afin de pouvoir comparer deux filières : FAS + POA et BRM + POA et de pouvoir déterminer l'impact du traitement en amont de procédés d'oxydation avancée. Le site C étant le même que le site A les procédés d'oxydation avancée pourront également être comparés à la filière ozone + charbon actif.

Description du site

Le site C est le même site que le site A: une STEU avec une capacité de 28 000 EH. La station dispose d'un traitement classique par boues activées mais également d'un traitement tertiaire composé de 8 filtres à sable (FAS) de 20 m³ dans lesquels l'eau s'écoule à 3.6 m/h et de deux bassins d'ozone de 120 m³ avec une dose d'ozone de 3 g O₃/ m³. Les eaux traitées sont ensuite rejetées dans un bassin à marée puis dans la mer lors des marées descendantes par l'intermédiaire d'un émissaire sous-marin.

Description du pilote

Le pilote installé sur le site C est le pilote de procédés d'oxydation avancée (POA) utilisé sur le site B. Le pilote est décrit dans le chapitre 2. Site B.

3.2. Plan expérimental

Le pilote a été placé à la sortie des filtres à sable pendant trois semaines, comme le montre la Figure 8.

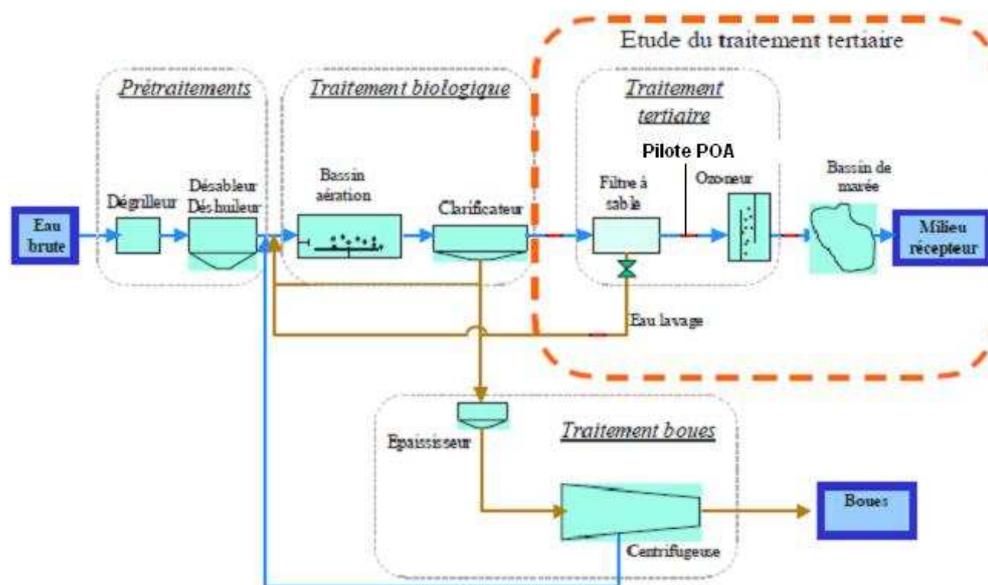


Figure 8 : Emplacement du pilote sur le site C

Le plan d'expériences suivi lors des essais avec le pilote POA sur le site C est détaillé dans le Tableau 4.

Essais	Objectifs	Analyses/mesures	Paramètres	Nombre d'échantillons (analyse micropolluants)
1. Mise en route	Effectuer les branchements et démarrer le pilote	Non	Fonctionnement du pilote	0
2. Optimisation des paramètres globaux	Optimiser le fonctionnement du pilote avant de démarrer la campagne	Absorbance UV, DCO, pH	DCO < 20 mg/L	0
3. Ozone seul	Comparer l'ozone avec les POA	Micropolluants, dose d'ozone	5 gO ₃ /m ³	2
4. Ozone/UV	Evaluer l'incidence de la dose d'ozone avec des UV sur l'élimination des micropolluants	Micropolluants, dose d'ozone	5 gO ₃ /m ³ ; UV 398 et 795 mJ/cm ²	4
5. Peroxyde/UV	Evaluer l'incidence de la dose de peroxyde avec des UV sur l'élimination des micropolluants	Micropolluants, dose d'H ₂ O ₂	UV 795 mJ/cm ² ; H ₂ O ₂ 5 et 10 mg/L	3
6. Ozone/peroxyde	Evaluer l'incidence de la dose d'ozone avec du peroxyde sur l'élimination des micropolluants	Micropolluants, dose d'O ₃ , dose de H ₂ O ₂	5 gO ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ Ratio 0,5/1; 1/1 et 1,5/1	5

Tableau 4 : Plan d'expériences, pilote POA, site C

Les combinaisons testées sur le site C sont identiques à celles testées sur le site B afin de pouvoir comparer deux filières : FAS + POA et BRM + POA et de pouvoir déterminer l'impact du traitement en amont de procédés d'oxydation avancée.

E. Résultats

Prévus pour 2012.

F. Evaluation économique

Prévue pour 2012.

G. Evaluation environnementale

Prévue pour 2012.

H. Conclusions

Trois filières de traitement sont évaluées dans le cadre de ce projet, combinant des procédés à échelle réelle (filtre à sable, ozonation et bioréacteur à membrane) et des procédés à l'échelle pilote (adsorption sur charbon actif en grain et procédés d'oxydation avancée). Les campagnes d'échantillonnage ont été réalisées sur plusieurs mois pour les trois filières.

Les résultats d'analyses ainsi que l'évaluation économique et environnementale de ces procédés seront disponibles dans la version finale de ce rapport.

I. Bibliographie

- CHAPMAN H. Removal of endocrine disruptors by tertiary treatments and constructed wetlands in subtropical Australia. *Water Science and Technology*, vol. 47, n°9, 2003. p. 151-156
- COQUERY M., POMIES M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIEGE C., ESPERANZA M., SOULIER C., CHOUBERT J-M. Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux, TSM n°1/2, Janvier/Février 2011, pp 25-43
- DEGREMONT, Mémento technique de l'eau, 10ème édition- Lavoisier, Cachan et Paris, 2005. nb de pages tome 1 et 2. 1751p.
- EAU DE PARIS, Traitement de potabilisation des eaux de surface – adsorption sur charbon actif. [en ligne] EAU DE PARIS [visité le 29/12/2010]
<http://step.ipgp.jussieu.fr/images/0/08/ADSORPTION_SUR_CHARBON_ACTIF.pdf>
- ESPLUGAS S., BILA D.M., KRAUSE L.G.T., DEZOTTI M. (2007) Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 149, 631-642.
- EU-Project POSEIDON, Detailed report related to the overall project duration : 1er janvier 2001 - 30 juin 2004. 2004. 58 pages
- GIMENO S., KOMEN H., VANDERBOSCH P. Disruption of sexual differentiation in genetic male common carp (*Cyprinus carpio*) exposed to an alkylphenol during different life stages. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, 1997. p. 2884-2890
- HUBER M., GÖBEL A., JOSS A. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents : a pilot study. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, 2005. p. 4290-4299
- KARVELAS M., KATSOYIANNIS A., SAMARA C. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere*, vol. 53, 2003. p. 1201-1210
- MARGOT J., MAGNET A., THONNEY D., CHÈVRE N., DE ALENCASTRO F., ROSSI L. Traitement des micropolluants dans les eaux usées-Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidé (Lausanne). Ed. Ville de Lausanne, 2011.
- MINAMIDATE WATARU, MASAHIRO TOKUMURA, HUSSEIN TAWFEEK ZNAD, YOSHINORI KAWASE.
Photodegradation of o-Cresol in Water by the H₂O₂/UV Process. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2006. 41: 1543–1558
- PEREIRA V.J., LINDEN K.G., WEINBERG H.S.
Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research*, vol. 41, 2007. p. 4413-4423
- PHAM T.T., PROULX S., BROCHU C. et al. Composition of PCBs and PAHs in the montreal urban community wastewater and in the surface water of the St. Lawrence river (Canada). *Wat., Air, and Soil Pol.*, vol. 111, n°1-4, 1999. p. 251-270

ROSAL R., RODRIGUEZ A., PERDIGON-MELON J.A., MEZCUA M., HERNANDO M.D., LETON P., GARCIA-CALVO E., AGUERA A., FERNANDEZ-ALBA A.R. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. *Water Research*, 2008. 42, 3719-3728.

ROSARIO-ORTIZ FERNANDO L., ERIC C. WERT, SHANE A. SNYDER. Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Research*, 2010. 44:1440-1448

YONAR T., G.K. YONAR, K. KESTIOGLU AND N. AZBAR. Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes. *Color Technology*, 2005. 121:258-264

ZHOU H., SMITH D.W. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 28, 2001. p. 49-66

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Irstea (Cemagref)
Parc de Tourvoie
BP 44,
92163 Antony cedex
01 40 96 61 21
www.irstea.fr