



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

Matériaux adsorbants Résultats des tests de
capacité d'adsorption en
laboratoire et définition des
conditions opératoires de trois
matériaux à tester en pilote

ARMISTIQ – Action B

Rapport d'étape

Alexandre Tahar, Jean-Marc Choubert et Marina Coquery (Irstea / Cemagref), centre de Lyon)

Décembre 2011

Avec les partenaires : H. Budzinski (LPTC, Université Bordeaux 1), M. Esperanza (CIRSEE, Suez Environnement)









Contexte de programmation et de réalisation

Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'action 28 et de l'action 25, domaine Ecotechnologies et pollutions ; il fait partie du projet ARMISTIQ « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (ARMISTIQ) ».

Dans le projet ARMISTIQ, l'action B porte sur l'élimination de micropolluants par les procédés avancés de type extensif. La tâche B comprend d'une part l'évaluation de l'élimination de micropolluants par une sélection de zones de rejet végétalisées (ZRV), et d'autre part la recherche de matériaux adsorbants alternatifs au charbon actif.

Le présent rapport (<u>Livrable B3</u>) vise à présenter spécifiquement les résultats d'élimination de micropolluants obtenus pour les matériaux adsorbants alternatifs au charbon actif.

Le projet ARMISTIQ implique Irstea (Cemagref) Lyon (Marina Coquery, Jean-Marc Choubert, Cécile Miège, Maxime Pomies, Alexandre Tahar), CIRSEE Suez-Environnement (Sophie Besnault, Samuel Martin-Ruel, Mar Esperanza, Naike Noyon, Auguste Bruchet), et EPOC-LPTC, Université de Bordeaux 1 (Hélène Budzinski, Karyn Le Menach).

Les auteurs

Alexandre Tahar, doctorant, alexandre.tahar@cemagref.fr Irstea (Cemagref), centre de Lyon

Jean-Marc Choubert, Ingénieur de l'agriculture et environnement, jean-marc.choubert@cemagref.fr Irstea (Cemagref), centre de Lyon

Marina Coquery (coordination du projet), Directrice de recherche, marina.coquery@cemagref.fr Irstea (Cemagref), centre de Lyon

Avec la participation de :

- H. Budzinski, K. Le Menach (LPTC, Université Bordeaux 1),
- M. Esperanza, N. Noyon (CIRSEE, Suez Environnement),
- C. Miège, C. Crétollier, S. Schiavone (Irstea / Cemagref Lyon).
- C. Wisniewski (UMR Qualisud, Université Montpellier 1)

Les correspondants

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

<u>Cemagref</u>: Marina Coquery, Irstea (Cemagref), marina.coquery@irstea.fr

Référence du document: A. Tahar, J.-M. Choubert, M. Coquery (2011). Matériaux adsorbants - Résultats des tests de capacité d'adsorption en laboratoire et définition des conditions opératoires de trois matériaux à tester en pilote. Projet ARMISTIQ Action B, Rapport d'avancement, Irstea (Cemagref), 14 p.

Droits d'usage : Accès restreint

Couverture géographique : National Niveau géographique : National

Niveau de lecture : Professionnels, experts, chercheurs

Nature de la ressource : Rapport d'étape





Matériaux adsorbants - Résultats des tests de capacité d'adsorption en laboratoire et définition des conditions opératoires de trois matériaux à tester en pilote

Rapport d'étape - Projet ARMISTIQ, Action B

Alexandre Tahar, Jean-Marc Choubert et Marina Coquery

SOMMAIRE

| | Resume | 4 |
|------|--|--------|
| | Mots clés | 4 |
| I. | CONTEXTE ET OBJECTIFS | 5 |
| | RAPPEL DU CONTEXTEOBJECTIFS | |
| II. | METHODOLOGIES MISES EN PLACE | 6 |
| | MATERIAUX TESTES ANALYSES CHIMIQUES ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS EXPERIMENTATIONS EN REACTEURS FERMES, DOPES EN MICROPOLLUANTS TRAITEMENT DE DONNEES | 7 7 |
| III. | . RESULTATS | 9 |
| | AVANCEMENTPREMIERS RESULTATS | |
| I۷ | CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 12 |
| | CONCLUSIONPERSPECTIVES | |
| ٧. | BIBLIOGRAPHIE | 13 |





Matériaux adsorbants - Résultats des tests de capacité d'adsorption en laboratoire et définition des conditions opératoires de trois matériaux à tester en pilote

Rapport d'étape - Projet ARMISTIQ, Action B

Alexandre Tahar, Jean-Marc Choubert et Marina Coquery

RESUME

Le projet ARMISTIQ a pour objectif d'évaluer et d'améliorer la connaissance et la maîtrise de technologies de traitements secondaire et tertiaire des substances prioritaires et émergentes présentes dans les eaux usées et les boues urbaines. L'action B porte sur l'acquisition de connaissances sur les procédés tertiaires avancés de type extensif. Celle-ci comprend d'une part, l'évaluation de l'élimination de micropolluants par une sélection de zones de rejet végétalisées (ZRV), et d'autre part, la recherche de matériaux adsorbants alternatifs au charbon actif.

Dans la continuité du travail bibliographique réalisé en 2010, ce rapport présente la réalisation des travaux menés en 2011. Deux matériaux alternatifs au charbon actif (argile expansée et zéolite) ont été étudiés au laboratoire pour mesurer leur capacité d'adsorption d'une quinzaine de micropolluants réfractaires aux procédés de traitement conventionnels. Ces capacités sont comparées à celles du charbon actif.

MOTS CLES

Adsorption, mécanismes, substances pharmaceutiques et phytosanitaires, filtration immergée.





Matériaux adsorbants - Résultats des tests de capacité d'adsorption en laboratoire et définition des conditions opératoires de trois matériaux à tester en pilote

Rapport d'étape - Projet ARMISTIQ, Action B

Alexandre Tahar, Jean-Marc Choubert et Marina Coquery

I. Contexte et objectifs

La recherche de micropolluants dans les eaux usées et les boues est très récente à l'échelle de « l'histoire de l'épuration ». C'est principalement dû à un saut technologique important dans l'analyse chimique (techniques très sensibles issues de couplage de la chromatographie en phase gazeuse ou liquide et de la spectrométrie de masse). Les évolutions des méthodes d'échantillonnage ainsi que de la réglementation, notamment la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), ont également fortement contribué à l'intensification du nombre des travaux de recherches dans ce domaine. N'oublions pas les efforts importants réalisés pour équiper les stations de traitement des eaux usées (STEU) d'un traitement biologique, et qui conduit déjà à l'amélioration de la qualité des cours d'eau.

Rappel du contexte

Le présent travail s'inscrit dans la continuité du projet AMPERES (2006-2009) dont les principaux résultats ont été publiés dans quatre articles techniques [numéro 1-2 (2011) de la revue « Techniques Sciences et Méthodes »]. Il est inclus dans le contenu scientifique du projet ARMISTIQ, et plus précisément dans l'action B intitulée « Procédés tertiaires avancés de type extensif » comprenant d'une part, l'évaluation de l'élimination de micropolluants par une sélection de zones de rejet végétalisées (ZRV), et d'autre part, la recherche de matériaux adsorbants alternatifs au charbon actif.

La présente étude complète les travaux menés sur les techniques de traitement intensives comme l'oxydation (ozone et/ou UV/H₂O₂) ou la filtration (charbon actif), réalisés dans le cadre de la tache A du projet ARMISTIQ. La recherche de matériau adsorbant pérenne (Action B), moins noble et moins coûteux que le charbon actif, a fait l'objet d'une synthèse bibliographique réalisée en 2010 (Tahar *et al.*, 2010). Ce travail a démontré une variabilité importante des données de capacités maximum d'adsorption (notée CMA), et une rareté des données d'affinité (paramètre b) ; d'où un manque de données pour le dimensionnement d'une filière utilisant un matériau adsorbant alternatif au charbon actif. De plus, l'étude avait mis en évidence de fortes différences entre les protocoles de mesure des capacités d'adsorption (ratio adsorbat/adsorbant, niveau de concentration, vitesse, durée du test), ainsi que la réalisation quasi systématique de tests « substance par substance » et dans des eaux de synthèse dépourvues de matières organiques, conditions éloignées des conditions réelles (i.e., absence de conditions de cocktails, c'est-à-dire de mélange de plusieurs substances ; absence de compétition avec la matière organique).





L'étude bibliographique réalisée en 2010 avait conclu à la nécessité de réaliser des tests expérimentaux comparatifs à l'aide d'un même protocole expérimental mettant en jeu des conditions réalistes (eau de sortie de STEU, travail sur des mélanges de substances représentatifs des rejets en micropolluants de STEU), et des méthodes d'analyses chimiques réalisées par les mêmes laboratoires.

Objectifs

L'objectif du travail réalisé en 2011 a consisté, en premier lieu, à mesurer en laboratoire (réacteur fermé) les performances d'adsorption de micropolluants réfractaires aux traitements conventionnels, par deux matériaux alternatifs au charbon actif, en utilisant des protocoles de mesure et d'analyses identiques.

Le travail a conduit, dans un deuxième temps, à l'élaboration d'un protocole de test en réacteurs ouverts à l'échelle d'un pilote de taille semi-industrielle.

II. Méthodologies mises en place

Matériaux testés

Trois matériaux ont été considérés au cours de l'étude. Il s'agit d'un charbon actif en grains (Filtrasorb 400, Calgon Carbon), d'une argile expansée (Filtralite, Weber/Saint Gobain) et d'une zéolite de type Clinoptinolite (société Somez).

Les principales caractéristiques physiques de ces matériaux sont présentées dans le *Tableau 1*.

Tableau 1 : Principales caractéristiques physiques des matériaux adsorbants testés

| | Surface spécifique (m²/g) | Densité (kg/m³) | Taille des grains (mm) | Illustration |
|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------|---------------------------|--------------|
| CHARBON ACTIF GRAINS | 1050 | 425 | 0,6 – 0,7 | |
| Filtrasorb 400 (Calgon Carbon) | | | | |
| ARGILE EXPANSEE | | | | |
| Filtralite (Weber/Saint Gobain) | 100 – 300 | 800 | 2,5 – 5 | |
| ZEOLITE | | | | |
| Clinoptinolite (société Somez) | 100 – 300 | 580 – 840 | 2 – 4 | |





Analyses chimiques et traitement des échantillons

Dix sept micropolluants fréquemment quantifiées dans les sorties de STEU secondaires, et couvrant le domaine des substances phytosanitaires et pharmaceutiques, ont été étudiées dans le cadre de cette étude (*Tableau 2*). Ces substances ont en commun de n'être pas, ou trop peu, éliminées lors de leur passage en STEU même pour celles réalisant un traitement du carbone et de l'azote (traitement plus rigoureux).

Tableau 2 : Substances ciblées et laboratoires en charge de l'analyse

| Substances phytosanitaires | Substances pharmaceutiques | Laboratoire d'analyse |
|--|---|-----------------------|
| atrazine, simazine, diuron, isoproturon | sulfaméthoxazole, roxithromycine, iopromide | SUEZ-CIRSEE |
| glyphosate*, AMPA* | aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol | Cemagref |
| - | carbamazépine, ibuprofène, diclofénac, diazépam | EPOC-LPTC |

^{* :} sous-traitance (IPL)

Les concentrations en micropolluants ont été analysées dans les phases liquides d'échantillons d'eau, obtenues après filtration sur filtre GFF 0,7 µm (fibre de verre). Des méthodes analytiques précises ont été déployées, utilisant l'extraction SPE, puis analyse par chromatographie liquide couplée à spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS, UPLC-MS/MS) ou LC-ESI(+)-MS/MS).

Les paramètres conventionnels suivants ont été analysés : pH, conductivité, carbone organique dissous (COD) hydrogénocarbonates (HCO $_3$ ⁻), carbonates (CO $_3$ ²-), orthophosphates (PO $_4$ ³-), nitrate (NO $_3$ ⁻), sulphate (SO $_4$ ²-), ainsi qu'un certain nombre d'ions majeurs (Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻) afin de vérifier la balance ionique.

Expérimentations en réacteurs fermés, dopés en micropolluants

L'étude expérimentale a mis en œuvre 20 réacteurs fermés en verre, complètement mélangés à l'aide d'une pale en Téflon, placés à température du laboratoire (environ 20°C) et recouverts de papier d'aluminium. Un schéma des différents réacteurs utilisés est présenté dans la *Figure 1*.

Chaque réacteur a d'abord été rempli d'eau usée traitée nitrifiée, collectée en sortie de la station d'épuration de Valfleury (42). Cette installation (450 EH en nominal) mettait en œuvre une décantation/digestion et un traitement biologique par filtration sur sable (15 mg MES/L, 2 mg de N-NH₄/L et 100 mg N-NO₃/L environ).





Puis, par série de 4 réacteurs, des solutions chimiques fournies par les laboratoires ont été ajoutées en vue d'atteindre 5 niveaux de concentrations différents des 17 molécules ciblées : 0,1; 1,0; 10; 100; 100; 100 µg/L. Les 4 réacteurs ont été placés sous agitation pendant une heure. Le contenu d'un des 4 réacteurs est conditionné en flacons, puis envoyé immédiatement aux laboratoires pour filtration puis analyse. Les concentrations après dopage, et avant adsorption, sont ainsi déterminées (notées C_0).

Les trois autres réacteurs ont été complétés par 245 g (poids sec) des 3 matériaux adsorbants à l'étude (charbon actif, argile et zéolite) et maintenus sous agitation pendant 20 heures (temps nécessaire à l'atteinte de l'équilibre réactionnel). L'agitation est ensuite stoppée, puis les contenus ont ensuite été conditionnés en flacons, et envoyés au laboratoire pour filtration puis analyse. Pour chaque niveau de concentration, les concentrations à l'équilibre sont obtenues par matériau (notée $C_{eq, matériau, niveau conc.}$).

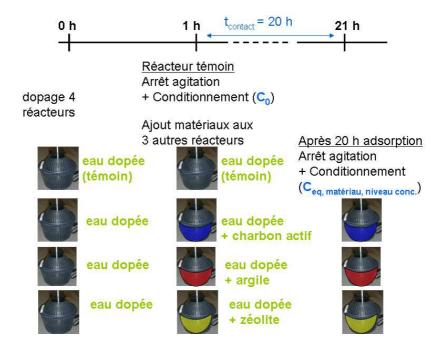


Figure 1 : Chronogramme des expérimentations en réacteurs fermés dopés à 5 niveaux de concentrations pour les 17 substances ciblées

Un essai préliminaire en l'absence matériau adsorbant avait préalablement montré la stabilité des concentrations des substances dopées pendant une durée de 24 heures ce qui permet d'attribuer, lors des tests, la diminution éventuelle des concentrations au processus d'adsorption sur les matériaux (pas d'adsorption sur les parois des réacteurs, de photodégradation ou de biodégradation des substances pendant la durée du test). Le matériel utilisé avait été préalablement nettoyés en machine, ou à la main, en appliquant le protocole adéquat (détergent, eau acidifiée, acétone) (Cf. protocoles développés dans le projet AMPERES).





Traitement des données

Deux critères de comparaison ont été retenus :

- la masse de substance adsorbée (M, exprimée en mg) ;
- le rendement d'élimination de la phase liquide (R, exprimé en %).

En tenant compte du volume du réacteur, la masse totale de substance adsorbée a également été calculée pour chaque matériau et chaque niveau de concentration initial selon l'équation 1 :

$$\mathbf{M}_{\text{matériau}}^{\text{niveau de conc.}} = \sum_{\text{substance 1 à n}} (C_{0, \text{ susbtance}} - C_{\text{eq, matériau, substance}}) \times V_{\text{réacteur}}$$
(Eq. 1)

Pour chaque substance, et chaque niveau de concentrations initiales, les rendements d'adsorption (note R) ont été calculés, selon l'équation 2 :

$$\mathbf{R}_{\text{matériau; substance}}^{\text{niveau de conc.}} = \frac{(\mathbf{C}_{0, \text{ substance}} - \mathbf{C}_{\text{eq, matériau, substance}})}{\mathbf{C}_{0}} \times 100$$
 (Eq. 2)

Deux classes de niveaux de concentration ont été définies. Les trois plus bas niveaux de dopage $(0,1;1;10 \,\mu\text{g/L})$ représentent les faibles niveaux de concentration, représentatifs des concentrations mesurées dans les rejets de STEU. Les deux plus hauts niveaux de dopage $(100 \,\text{et}\, 1\,000\,\mu\text{g/L})$ représentent les forts niveaux de concentrations.

III. Résultats

Avancement

A ce jour les résultats des laboratoires Irstea (Cemagref) Lyon et EPOC-LPTC ont été reçus. Un premier traitement de données a été appliqué et permettra une dernière validation avec les laboratoires d'analyses.

Le cas de l'ibuprofène doit être vérifié en collaboration avec EPOC-LPTC.

Les résultats du laboratoire SUEZ-CIRSEE n'ont pas été reçus [échantillons AMQ-234 à AMQ-253].

Les résultats du laboratoire IPL n'ont pas pu être exploités (données aberrantes).

Premiers résultats

L'adsorption a été caractérisée au bout de 20 heures sous conditions de mélange intégral. Des protocoles d'analyses identiques ont été appliqués. Notons que les résultats présentés ici ne concernent que les 8 substances pour lesquelles les résultats d'analyse ont été reçus à ce jour. Il s'agit de 4 bêta-bloquants (aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol) et de 4 autres pharmaceutiques (carbamazépine, ibuprofène, diclofénac, diazépam).





Masse totale adsorbée

La Figure 2 présente, pour chaque niveau de dopage (0,1) à 1 000 μ g/L), la masse de micropolluants adsorbée à l'équilibre, en fonction de la masse appliquée. Un focus a été réalisé pour les faibles niveaux de dopage, compris entre 0,1; 1,0 et 10μ g/L (Figure 3).

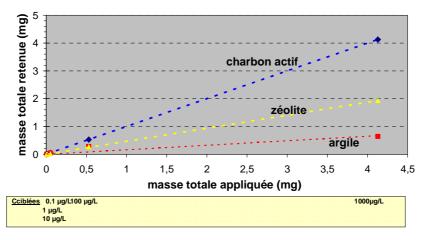


Figure 2 : Masses totales retenues (8 substances pharmaceutiques dopées) en fonction des masses totales appliquées (5 niveaux de dopage)

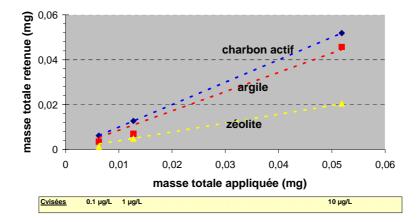


Figure 3 : Masses totales retenues (8 substances pharmaceutiques dopées) en fonction des masses totales appliquées (trois niveaux de dopage les plus faibles)

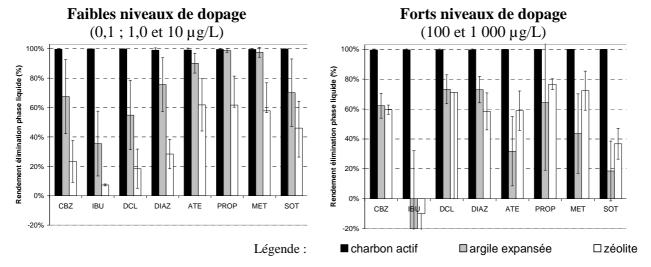
Nous avons observé que pour les trois premiers niveaux de dopage (0,1; 1,0 et $10~\mu g/L)$, la masse de substances retenue par l'argile expansée approche celle retenue par le charbon actif. En revanche, pour les deux derniers niveaux de dopage $(100~\text{et}~1~000~\mu g/L)$, il y a un écart important entre les matériaux alternatifs et le charbon actif.

Rendement d'élimination de la phase liquide

La *Figure 4* présente pour chaque classe de concentration (faibles / hautes) les moyennes des rendements obtenus ainsi que les écarts types associés pour chacune des substances sur les 3 matériaux étudiés.







CBA: Carbamazépine; IBU: Ibuprofène; DCL: Diclofénac; DIAZ: Diazépam; ATE: Aténolol; PROP: Propranolol; MET: Métoprolol; SOT: Sotalol

Figure 4 : Moyennes des rendements de rétention des substances visées (8 pharmaceutiques) sur les 3 matériaux (à gauche, aux faibles niveaux de concentration ; à droite aux forts niveaux de concentration

Le premier constat est que le charbon actif a engendré des rendements d'adsorption proche de 100% pour les substances visées, et à tous les niveaux de dopage testés. Pour les matériaux alternatifs au charbon actif, nous avons observé des rendements plus faibles que ceux mesurés pour le charbon actif, différenciés selon les niveaux de concentrations (dopage).

Aux **faibles niveaux** de dopage, l'argile expansée montre les rendements moyens d'adsorption les plus élevés (en comparaison avec la zéolite). Les rendements moyens sont supérieurs à 50 % pour toutes les substances, avec pour 3 d'entre elles (aténolol, propranolol, sotalol) des rendements supérieurs à 90 %.

Aux **forts niveaux** de dopage, nous avons observé des rendements d'adsorption moyens plus faibles qu'aux faibles niveaux de dopage, ce qui montre une saturation du matériau. La zéolite a eu les rendements d'adsorption les plus élevés pour une partie des substances. Des résultats équivalents à ceux obtenus avec l'argile expansée ont été obtenus pour le diclofénac, diazépam et carbamazépine (60 à 70 %). Nous constatons de meilleurs résultats pour la zéolite concernant les autres substances (aténolol, propranolol, métoprolol et sotalol).

A noter que le cas de l'ibuprofène doit être vérifié.





IV. Conclusion et perspectives

Conclusion

Le travail réalisé en 2011 a permis de mesurer les performances d'adsorption au laboratoire (réacteurs fermés, mélange intégral, 20°C, obscurité) de deux matériaux alternatifs au charbon actif. L'adsorption de plusieurs substances pharmaceutiques et phytosanitaires a été caractérisée au bout de 20 heures sous conditions de mélange intégral. Des protocoles d'analyses identiques ont été appliqués.

Les premiers résultats montrent que malgré des surfaces spécifiques dix fois inférieures à celles du charbon actif, les matériaux alternatifs ont des capacités d'adsorption importantes pour les substances pharmaceutiques étudiées, tout en restant inférieures à celle du charbon actif. L'argile expansée présente la capacité la plus importante aux niveaux de concentrations rencontrés dans les eaux de sortie de stations d'épuration conventionnelles (< $10 \mu g/L$). La zéolite a obtenu la performance d'adsorption la plus élevée aux concentrations élevées en micropolluants ($\geq 100 \mu g/L$).

Ces résultats obtenus doivent être confrontés aux résultats obtenus en réacteurs ouverts placés sous écoulement en lit filtrant garnis de matériau adsorbant, de façon à dégager des éléments de dimensionnement et approcher la durée de vie des matériaux.

Ces résultats ont fait l'objet d'une présentation orale à une conférence nationale (SFGP Nantes, 2 février 2012), et de deux propositions de communication à des conférences internationales (IWA), en cours d'évaluation.

Une publication scientifique est en cours de rédaction: *Tahar A., Choubert J.M., Miège C., Esperanza M., Le Menach K., Budzinski H., Wisniewski C., Coquery M. Removal of xenobiotics by adsorption on two mineral adsorbent materials as an alternative to activated carbon: a comparative batch approach.*

Perspectives

Afin de déterminer les capacités d'adsorption en conditions de filtration lente, une installation pilote de taille semi-industrielle a été construite et installée (octobre-novembre 2011) dans le hall expérimental de la Feyssine (Villeurbanne). Elle implique trois filtres à écoulement horizontal lent (temps de séjour environ 4 h) remplis de 100 litres des trois matériaux précités.

Ces filtres sont alimentés en continu par l'effluent de sortie de la station d'épuration de la Feyssine (boues activées aération prolongée réalisant un traitement du carbone et de l'azote).





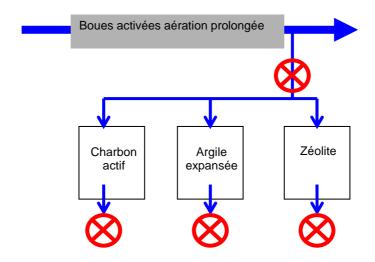


Figure 5 : Schématisation de l'installation pilote composée de trois filtres horizontaux à écoulement lent. (P1 = charbon actif, P2 = argile expansée, P3 = zéolite, les cercles rouges représentent les 4 points de prélèvement).

Deux campagnes d'échantillonnage (bilans 24 heures) ont été réalisées, l'une fin novembre et l'autre début décembre 2011 (4 échantillons par campagne : 1 sortie par filtre, 1 entrée commune). Les substances étudiées sont les mêmes que lors des manipulations en réacteur fermé. Les analyses chimiques de ces échantillons sont en cours.

L'expérimentation en pilote de taille semi-industrielle se poursuit en 2012 avec 5 campagnes de prélèvement. A l'issue de ce travail une publication technique et une publication scientifique seront rédigées.

L'expérimentation permettra de dégager des éléments de dimensionnement (en terme de m² nécessaire par équivalent habitant) et d'exploitation.

V. Bibliographie

Tahar A., Choubert J.-M., Molle P., Coquery M. (2010). Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires – Caractéristiques et éléments de choix, Rapport bibliographique. Cemagref, 42p.





Onema Hall C – Le Nadar 5 square Félix Nadar 94300 Vincennes 01 45 14 36 00 www.onema.fr Cemagref
Parc de Tourvoie
BP 44,
92163 Antony cedex
01 40 96 61 21
www.cemagref.fr