

# PROJET ARMISTIQ

Amélioration de la réduction de micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques

## Matériaux adsorbants

### Action B : traitements avancés extensifs

---

A. Tahar, J.-M. Choubert, C. Wisniewski, M. Coquery

Réunion ARMISTIQ – 12 juillet 2012

Pour mieux  
affirmer  
ses missions,  
le Cemagref  
devient Irstea



[www.irstea.fr](http://www.irstea.fr)



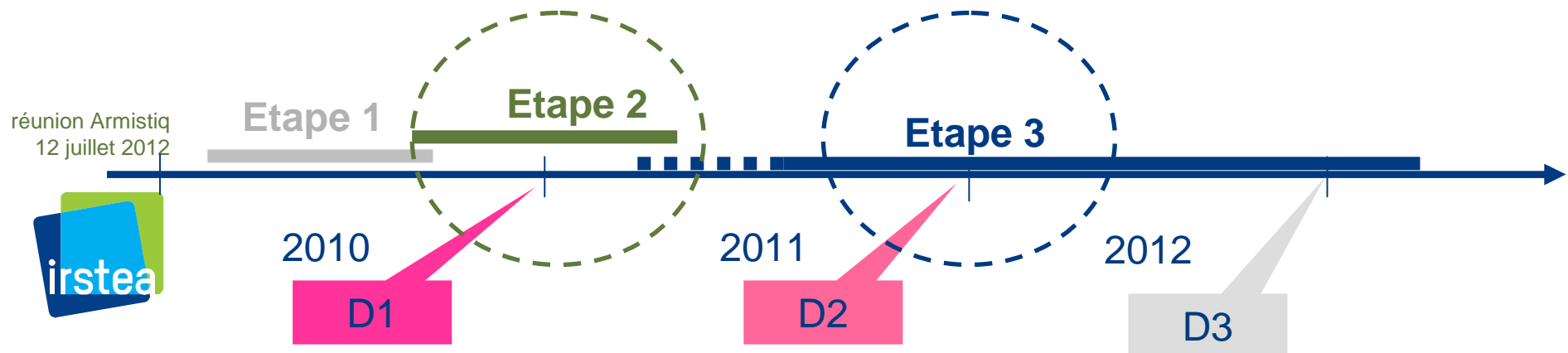
# Plan général

## FILTRE / MATERIAUX ADSORBANTS

1 : Recensement des données disponibles sur matériaux adsorbants alternatifs et C.A. (biblio) 2010

2 : Tests en laboratoire (court-terme) de la capacité d'adsorption des molécules pharmaceutiques et pesticides 2010 → 2011  
tests adsorption en réacteur fermé (batch)

3 : Évaluation sur long terme (12 mois) de matériaux adsorbants alternatifs  
→ réacteur ouvert (pilote) fin 2011 à fin 2012



## Étape 2

**2 : Tests en laboratoire (court-terme) de la capacité d'adsorption des molécules pharmaceutiques et pesticides par 3 matériaux**

**manips adsorption en réacteur fermé (batch)**

### Objectifs :

- détermination des capacités d'adsorption des matériaux
- étudier l'influence des niveaux de concentrations initiaux
- évaluer potentialité alternatifs et comparaison avec CA



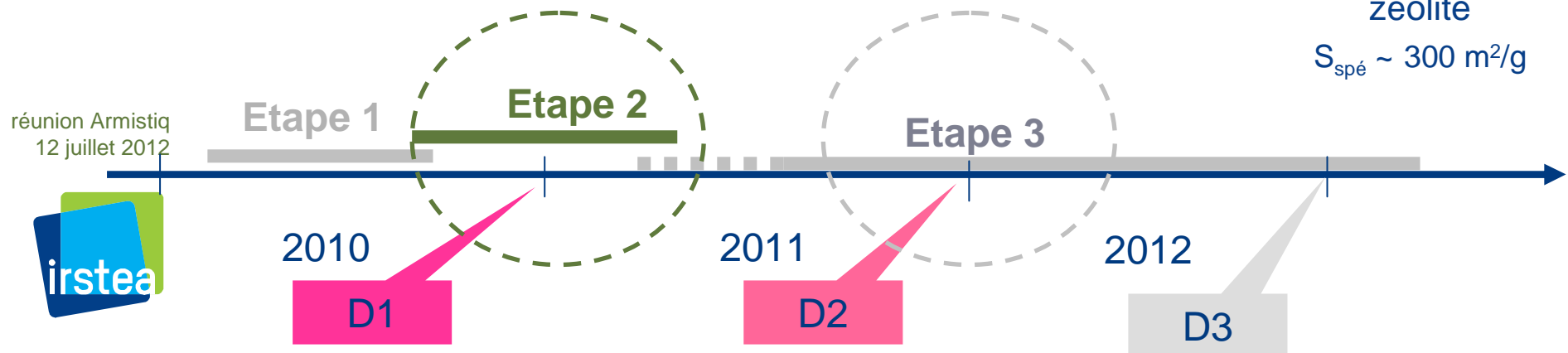
charbon actif (CA)  
 $S_{\text{spé}} \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$



argile expansée  
 $S_{\text{spé}} \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$

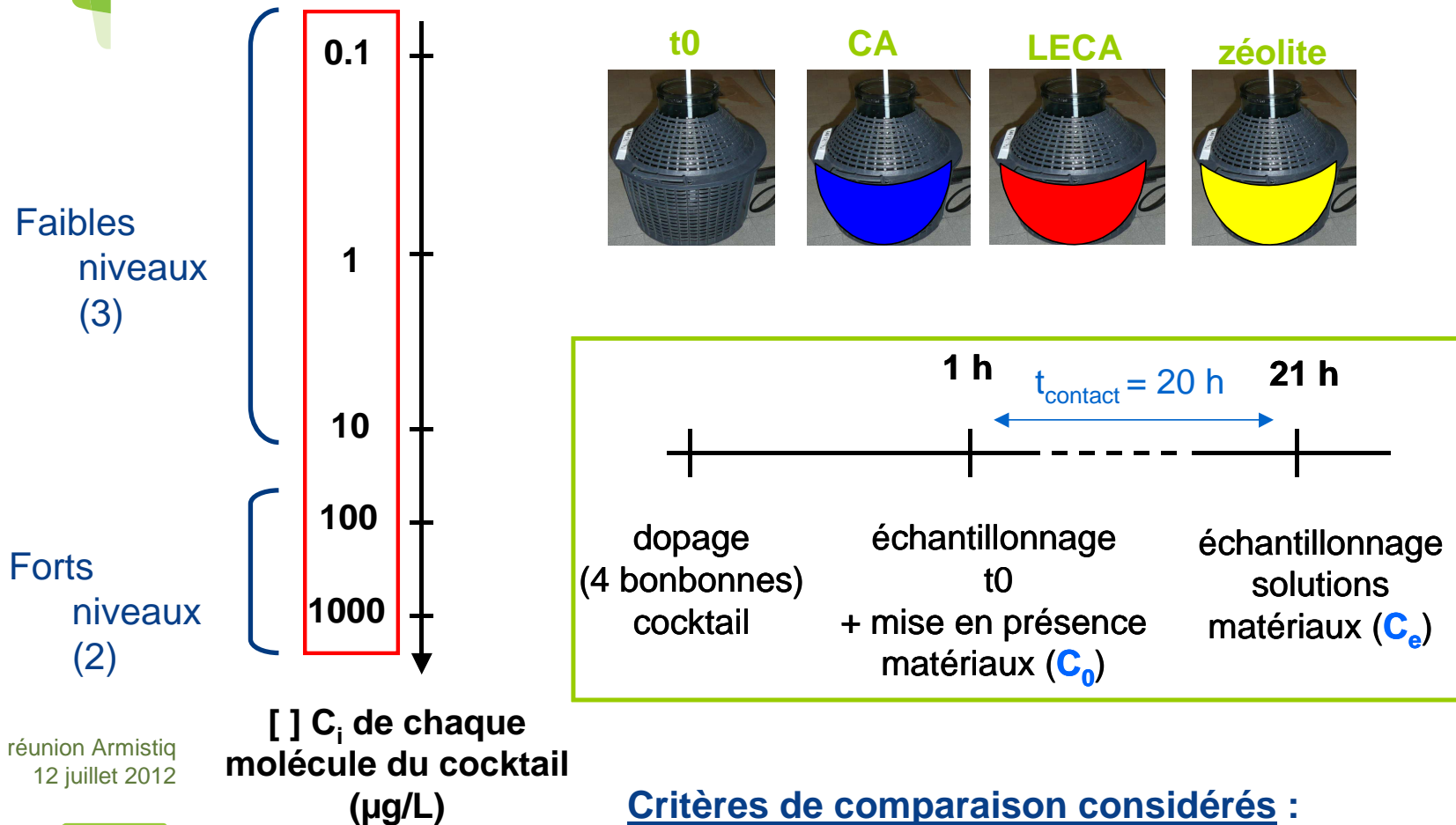


zéolite  
 $S_{\text{spé}} \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$



# Manips réacteur fermé

## PROTOCOLE



réunion Armistiq  
12 juillet 2012



### Critères de comparaison considérés :

- Ratio masse totale injectée / masse retenue
- Rendements (R)

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$



# Manips réacteur fermé

## POINT RESULTATS D'ANALYSE

5

- ce jour, tous les résultats d'analyse transmis par les labos

➤ infos sur adsorption obtenue pour toutes substances de la tâche B

NB : certains problèmes dans analyses de certaines substances (réglés après discussion avec les labos)

Obtention de **rendements négatifs** (concentrations finales supérieures aux concentrations initiales) car :

- Problèmes d'étalons internes
- Fortes incertitudes liées aux dilutions appliquées aux échantillons dopés
- Parfois aucune interprétation (pas une campagne ou une substance en particulier; souvent sur zeolite)

réunion Armistiq  
12 juillet 2012



→ résultats exploitables sur :

- 12 substances dopées (sur 13 que comptait la liste initiale)
- 10 substances non dopées



# Manips réacteur fermé

## POINT SUR LES PERFORMANCES

6

- $R_{CA} > R_{\text{alternatifs}}$  (tous niveaux, toutes substances)
- $R_{\text{argile}} \sim R_{CA}$  aux faibles niveaux de concentrations (quasi toutes les substances dopées + non dopées)  $\rightarrow R = 90-100\%$
- $R_{\text{zéolite}} > R_{\text{argile}}$  aux fortes concentrations  
NB : saturation possible de l'argile aux fortes concentrations  
( $R = 0 - 50\%$ )

réunion Armistiq  
12 juillet 2012



- $\rightarrow$  matériaux alternatifs ont un potentiel d'adsorption
- $\rightarrow$  expérimentations en pilote semi-industriel nécessaires

# Manips réacteur fermé

## CARACTERISATION DE L'ADSORPTION

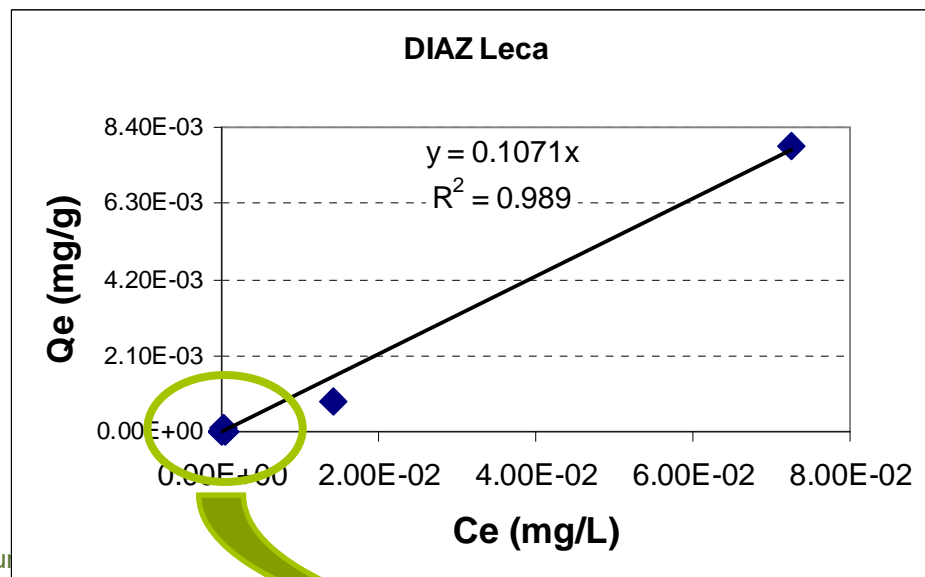
7

choix du modèle linéaire :  $Q_e = K_d * C_e$

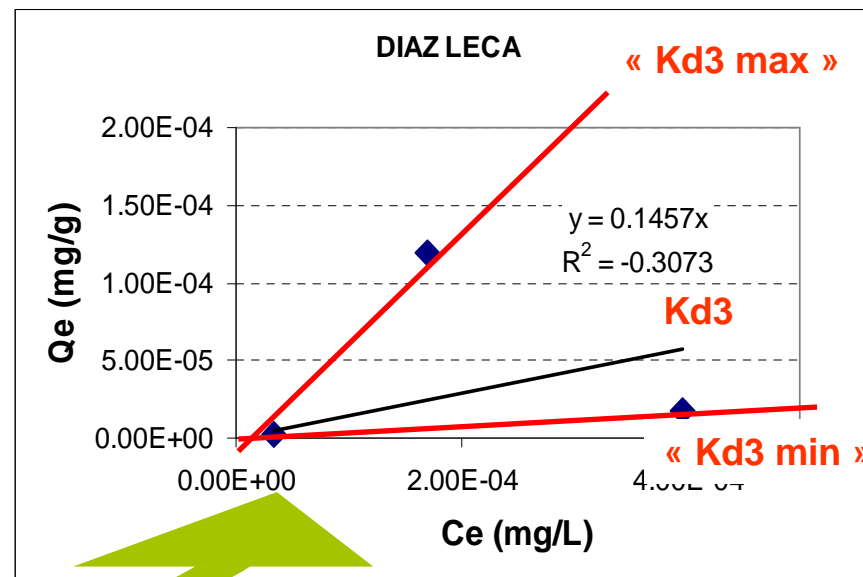
sur 5 points : **Kd5**

sur 3 points : **Kd3**

### FORTES CONCENTRATIONS



### FAIBLES CONCENTRATIONS



ZOOM

5 points  
**Kd5**

3 points  
**Kd3 min < Kd3 < Kd3 max**

→ fourchette de  $K_d$  à basses concentrations pour chaque substance

réu  
12 juillet 2012

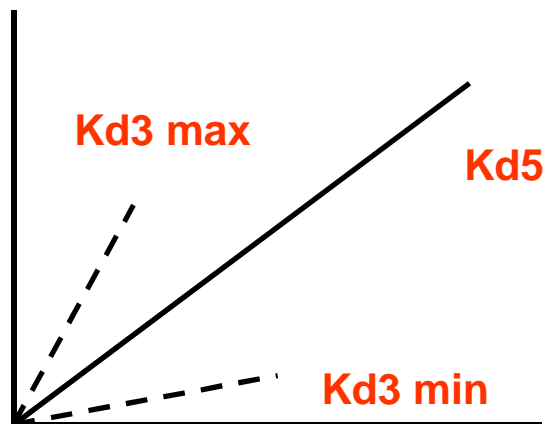


# Manips réacteur fermé

## CLASSIFICATION MATERIAUX

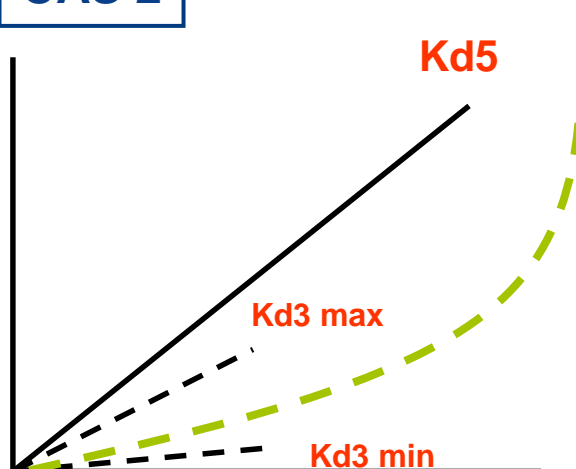
8  
formes supposées des isothermes  
correspondantes

CAS 1



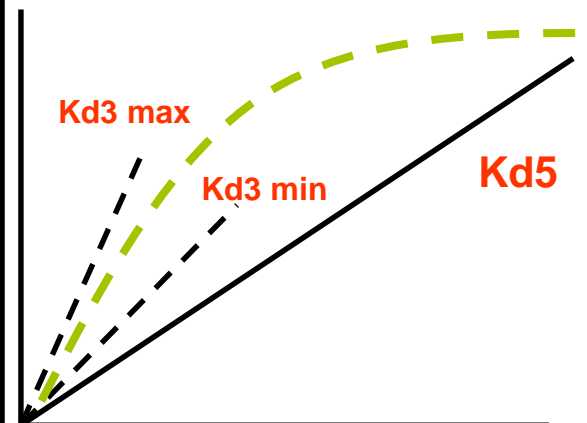
$Kd3_{min} < Kd5 < Kd3_{max}$   
→ isotherme globalement linéaire

CAS 2



$Kd5 > Kd3_{(min/max)}$   
→ adsorption défavorable  
à basse concentration

CAS 3



$Kd5 < Kd3_{(min/max)}$   
→ adsorption  
favorisée à basse  
concentration

réunion Armistiq  
12 juillet 2012



ARGILE / ZEOLITE

ZEOLITE

6 / 12 substances  
(CBZ, DIAZ, PROP,  
SOT, ROX, ATRA)

ARGILE

8/12 substances  
(4 BB, SIM, ISO,  
DIU, ATRA)



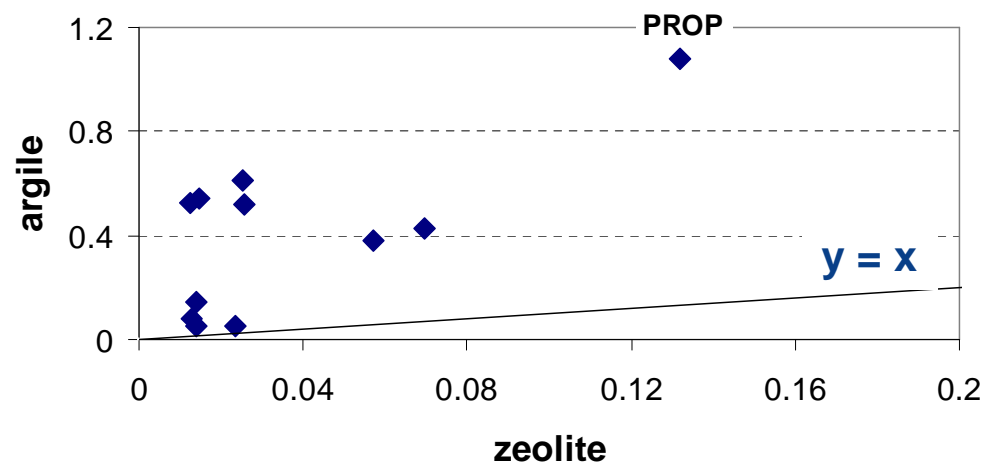
# Manips réacteur fermé

## COMPARAISON MATERIAUX

9

### FAIBLES CONCENTRATIONS

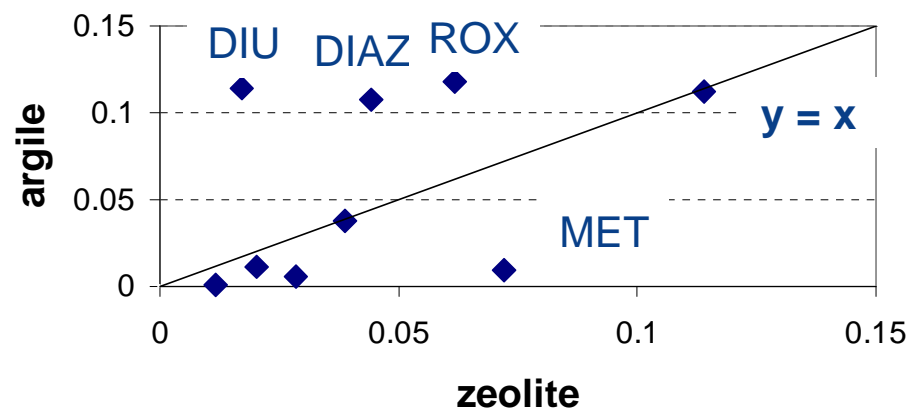
Kd3 moyen



Kd3 : argile >> zeolite sur toutes les substances

### FORTES CONCENTRATIONS

Kd5



Kd5 : argile et zeolite sensiblement équivalents

réunion Armistiq  
12 juillet 2012



# Manips réacteur fermé

## PERSPECTIVES

**Nécessité de réaliser une manip supplémentaire (ACA4-PA1bis)**

### OBJECTIF :

atteindre la saturation des 3 matériaux (notamment CA)

→ obtention d'un plateau sur l'isotherme (Ce augmente, Qe constant)

### METHODO :

1 mg/L de chaque substance, mais réduction quantités de matériaux (passage de 200g/L à quelques grammes voire dixièmes de g.)

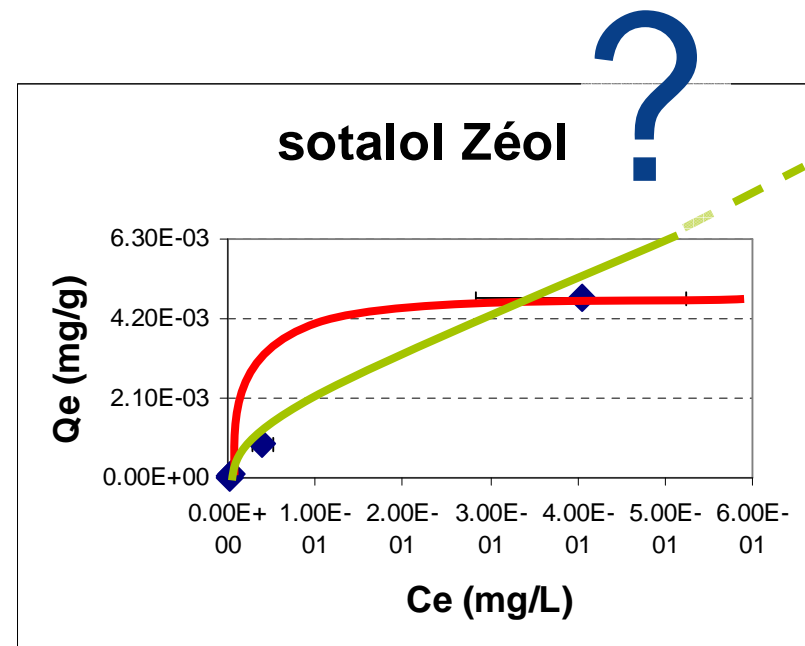
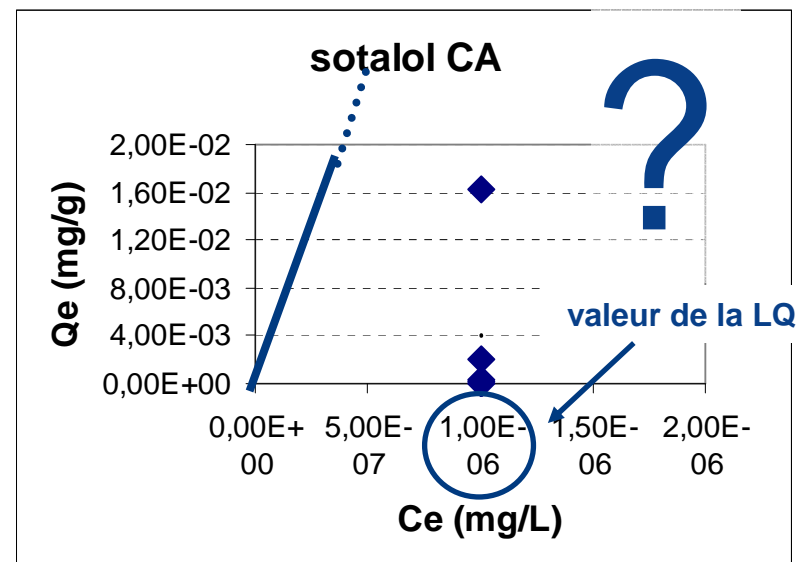
NB : 2 points pour viser le plateau

réunion Armistiq  
12 juillet 2012



### Objectif :

→ comparer masses spécifiques adsorbées (Qe) à saturation pour les 2 configuration (R ouvert / R fermé)



## Étape 3

11

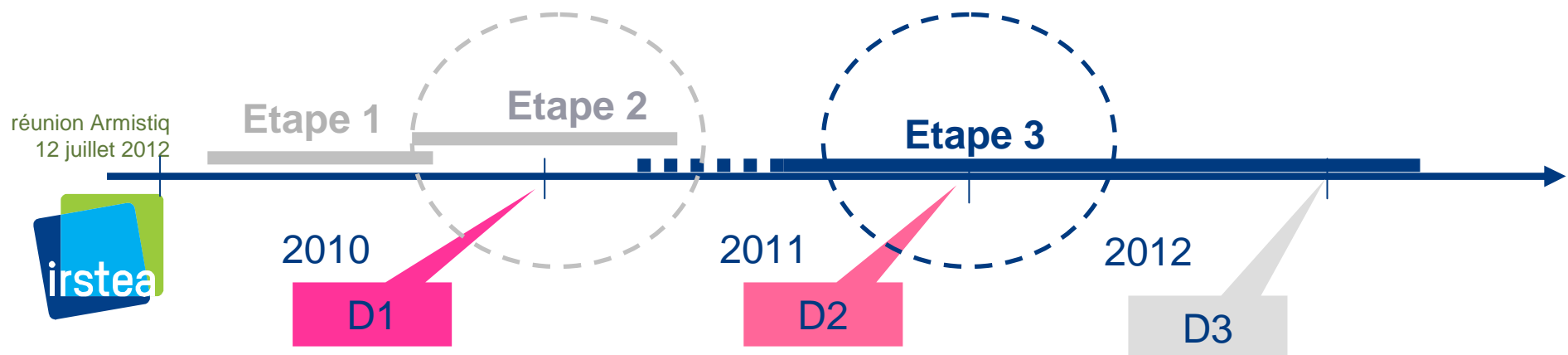
### 3 : Évaluation sur long terme (12 mois) de matériaux adsorbants alternatifs

→ réacteur ouvert (pilote)

fin 2011 à fin 2012

#### Objectifs :

- Étudier les capacités d'adsorption des 3 matériaux en condition réelle de filtration lente
- Atteindre la saturation en vue de pré-dimensionner les filtres
- Transposabilité des données issues des manip en réacteur fermé



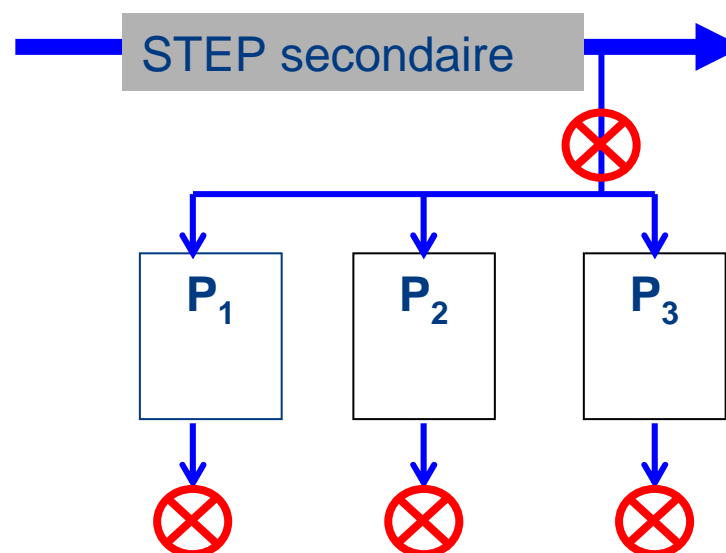


# Manips réacteur ouvert

## PROTOCOLE

12

- 3 filtres en parallèle (CA, argile, zéolite)
- hauteur filtre ~ 40 cm, longueur 80 cm, largeur 30 cm
- alimentation eau de sortie STEP secondaire (Feyssine) (30 L/h ~ 700L / j / filtre)
- temps séjour ~ 4 heures
- 9 campagnes prévues réparties sur 1 an
- analyses  $\mu$ polluants ~ tous les mois (entrée + 3 sorties  $\rightarrow$  bilans 24 heures)
- suivi chimie générale hebdomadaire



### Traitement des données :

- courbes de percées et  $R = f(t)$
- masses adsorbées à comparer aux  $Q_e$  des réacteurs fermés
- ➔ **lien réacteur fermé / réacteur ouvert**

réunion Armistiq  
12 juillet 2012



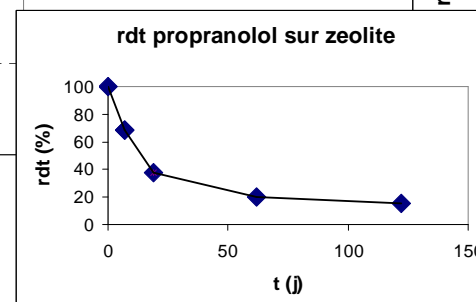
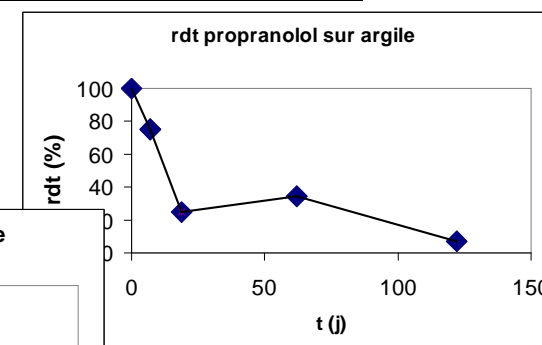
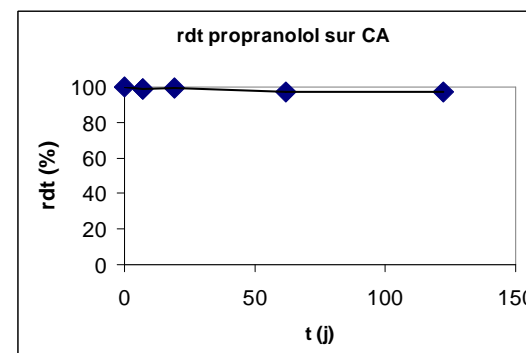
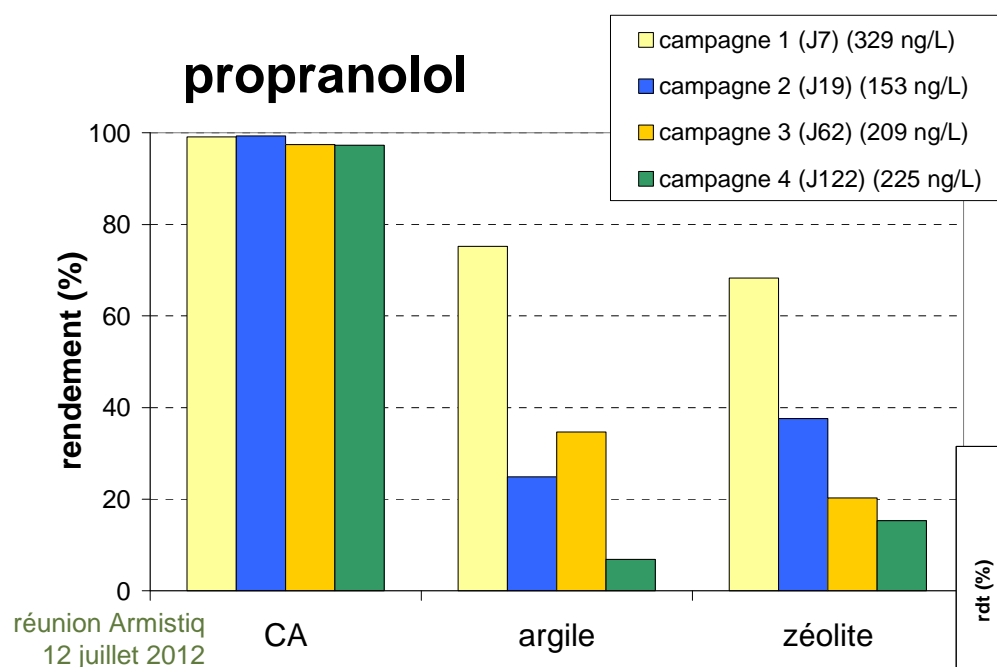
# Manips réacteur ouvert

## POINT SUR LES PERFORMANCES

13

- résultats d'analyses dispo pour 4 campagnes (substances Irstea et Cirsee, les 2 premières campagnes pour substances LPTC)

→ 7, 19, 62 et 122 jours de fonctionnement des 3 filtres



- performances stables pour le CA ( $R_{CA} = 95 - 100\%$ )
- chute des performances pour les 2 alternatifs → saturation entre J7 et J19

# Manips réacteur ouvert

## PERFORMANCES

14

	C entrée moyenne  ng/L	CA				argile				zeolite			
		J7	J19	J62	J122	J7	J19	J62	J122	J7	J19	J62	J122
Sulfadiazine (n=1, J7)	24	92%				81%				84%			
Trimethoprime	178	99%	97%	97%	99%	76%	43%	23%	14%	40%	26%	18%	-45%
Sulfamethoxazole	190	99%	97%	98%	99%	21%	27%	6%	5%	24%	26%	-5%	1%
Clindamicyne	262	98%	99%	99%	99%	83%	82%	51%	11%	17%	59%	36%	-36%
Erythromycine	718	100%	98%	96%	99%	90%	94%	61%	-5%	23%	3%	-3%	27%
simazine (n=1, J122)	16				88%				24%				6%
Roxythromicine (n=3)	436	99%		86%	97%	99%		79%	13%	25%		2%	68%
Atrazine (n=3)	11	84%		79%	83%	7%		-2%	6%	22%		-6%	-19%
Isoproturon	1800	99%	98%	98%	100%	41%	14%	9%	11%	52%	3%	5%	8%
Diuron	219	99%	99%	98%	99%	-1%	9%	-3%	20%	56%	36%	6%	0%
atéanolol	743	100%	100%	99%	100%	91%	-10%	43%	25%	37%	-4%	48%	9%
métoprolol	102	100%	98%	100%	100%	80%	2%	49%	-7%	46%	18%	-3%	21%
propranolol	229	99%	99%	97%	97%	75%	25%	35%	7%	68%	38%	20%	15%
sotalol	625	100%	100%	98%	100%	89%	-29%	22%	7%	36%	-1%	16%	23%
carbamazepine	1006	100%	100%			13%	23%			15%	26%		
ibuprofene	47	98%	97%			16%	21%			27%	27%		
diclofenac	1152	99%	100%			33%	29%			36%	36%		
diazepam	2	#####	#####			54%	18%			51%	-17%		

réu  
12 juillet 2012



NB : seulement substances ayant des **rendements calculables** selon la méthode d'Amperes

NB' : cas du diazépam à discuter (faiblement concentré en entrée mais probable reproductibilité des performances sur plusieurs campagnes)

→ doit-on prendre en compte cette substance ?

# Manips réacteur ouvert

## PREMIER BILAN ET INFLEXIONS

15

- **matériaux alternatifs saturés (toutes substances)**

→ décision de repartir sur matériaux neufs + allonger temps de séjour (4h → 32h)

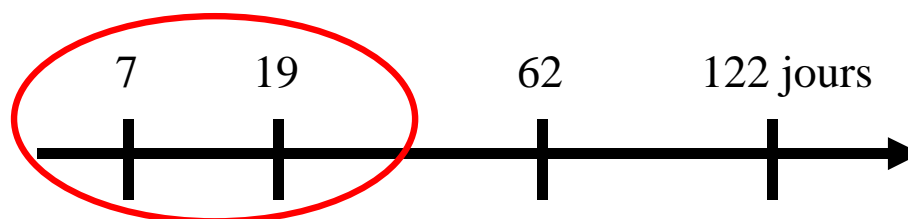
### OBJECTIFS :

- déterminer si limitation cinétique au processus d'adsorption
- être plus précis sur observations de la saturation progressive des filtres pendant les premiers jours

→ déterminer précisément volume d'eau de sortie station qui entraine la saturation des 2 alternatifs

### SERIE 1

(4 campagnes)



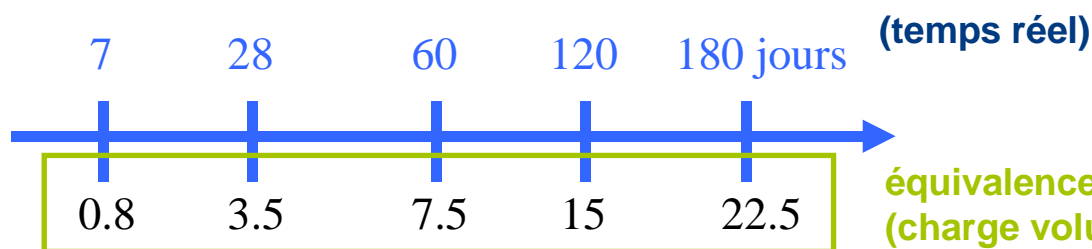
Saturation des alternatifs

réunion Armistiq  
12 juillet 2012



### SERIE 2

(5 campagnes)



équivalence série 1  
(charge volumique  
divisée par 8)



# Manips réacteur ouvert

## PREMIER BILAN ET INFLEXIONS

16

### **charbon actif non saturé (toutes substances)**

→ décision de garder le même matériau pour les prochaines campagnes

### **OBJECTIF :**

**calcul de  $Q_e$  max (à saturation du matériau)**

NB : diminution du temps de séjour (augmentation charge volumique) pour accélérer la saturation (passage à HRT = 2 h soient 1400 L/j)

NB' : matériau toujours pas saturé au 20 juin dernier → abattement COD stable (80%)

réunion Armistiq  
12 juillet 2012





# Planning des prévisionnel campagnes restantes

## campagnes restantes :

ACA4-PA7 bis : prélèvement début aout (semaine 31), filtration et congélation (Irstea), envoi aux labos en septembre (LPTC seulement)

ACA4-PA8 : début septembre (semaine 36)

ACA4-PA9 : début novembre (à définir)

## analyses restantes :

- ACA4-PA1bis (8 échantillons), début juillet semaine 17
  - ACA4-PA6 (4 échantillons), début juin
  - ACA4-PA7 (4 échantillons), début juillet semaine 18
  - ➔ 16 échantillons
- } nécessité de disposer des résultats d'analyses pour le 30 septembre

➤ ACA4-PA7bis (4 échantillons LPTC, IRSTEA), début septembre

➤ ACA4-PA8 (4 échantillons), début septembre

➤ ACA4-PA9 (4 échantillons), début novembre

➔ 8-12 échantillons

réunion Armisteq  
12 juillet 2012





# Livrables, articles, conférences

18

## 2012

livrable B3 (**rapport final** incluant les résultats des manip en réacteur ouvert)

Conférence IWA (Busan)

« Removal of xenobiotics by adsorption on two mineral adsorbent materials as an alternative to activated carbon: a comparative batch approach »

2 articles en cours de rédaction (réacteur fermé / réacteur ouvert)

réunion Armistiq  
12 juillet 2012





réunion Armistiq  
12 juillet 2012



# Merci

Contact : [alexandre.tahar@irstea.fr](mailto:alexandre.tahar@irstea.fr)