



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 – 15 janvier 2013

Pour mieux
affirmer
ses missions,
le Cemagref
devient Irstea



www.irstea.fr



PLAN GÉNÉRAL

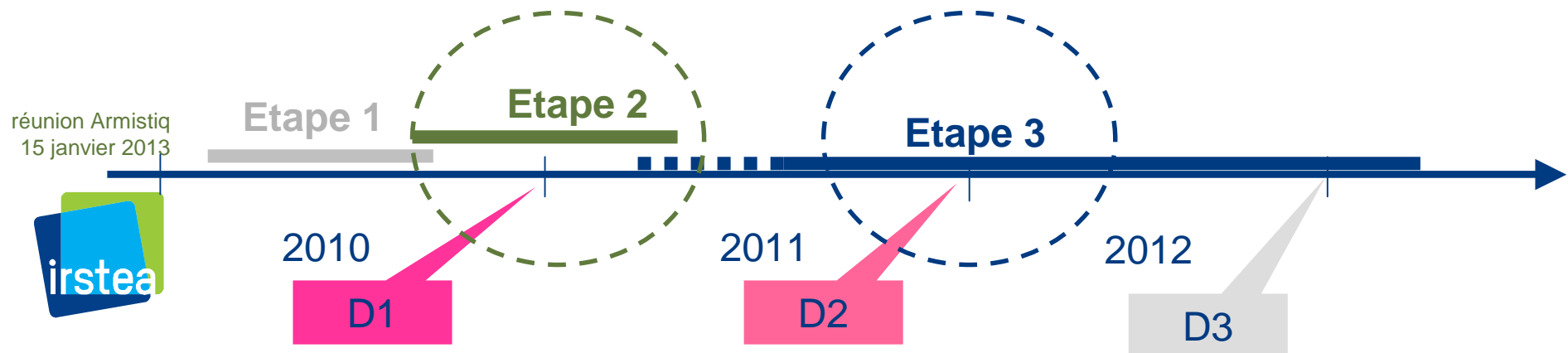
FILTRE / MATERIAUX ADSORBANTS

2

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 : MANIPS RÉACTEUR FERMÉ

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)

$S_{\text{spé}} \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$



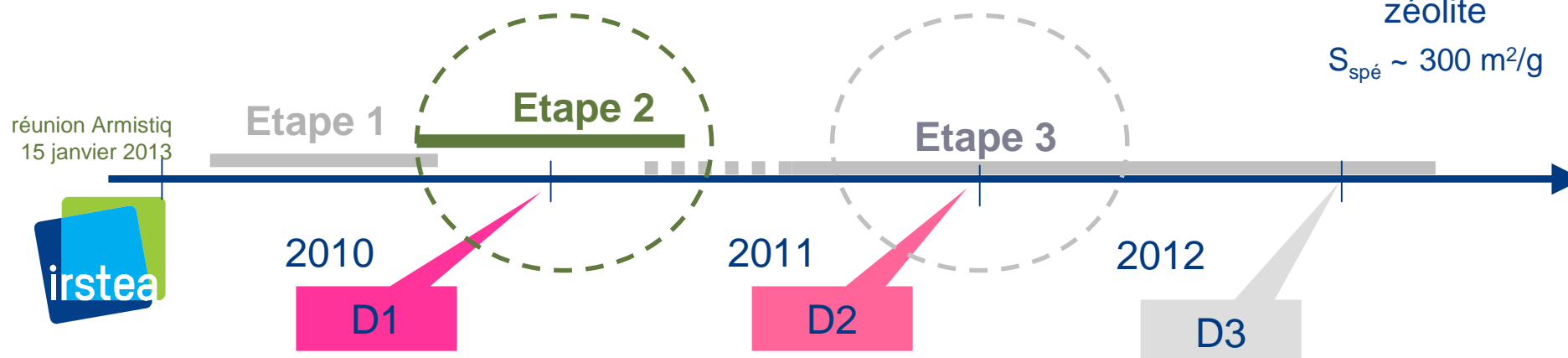
argile expansée

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



zéolite

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



MANIPS RÉACTEUR FERMÉ

DESIGN EXPERIMENTAL

Protocole:

Design expérimental pour 1 niveau de concentration :

$$V_{\text{eau}} = 7\text{L}$$

$$M \text{ matériaux} = 35 \text{ gDM L}^{-1}$$

$$T = 20^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Agitation} = 100 \text{ rpm}$$

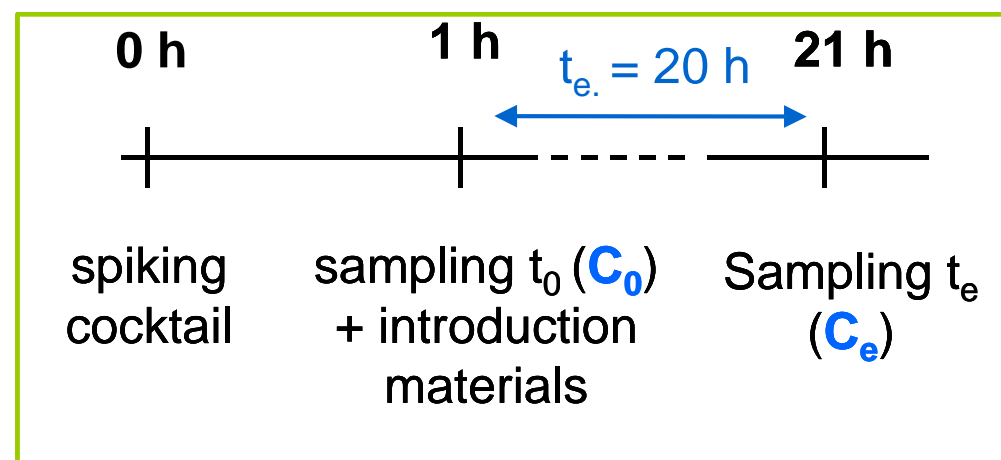
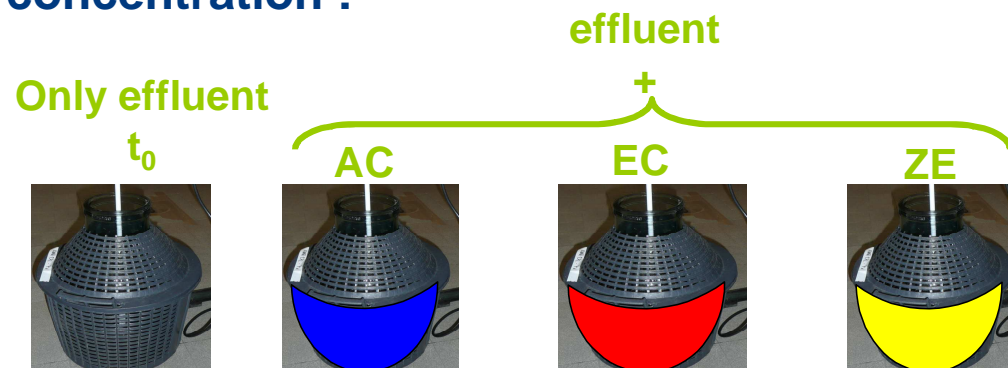
$$\text{pH} = 8$$

3 faibles concentrations
(environnementales)

2 fortes concentrations

réunion Armistiq
15 janvier 2013

($\mu\text{g L}^{-1}$ de chaque xenob.)



MATERIELS ET METHODES

TRAITEMENT DES DONNEES

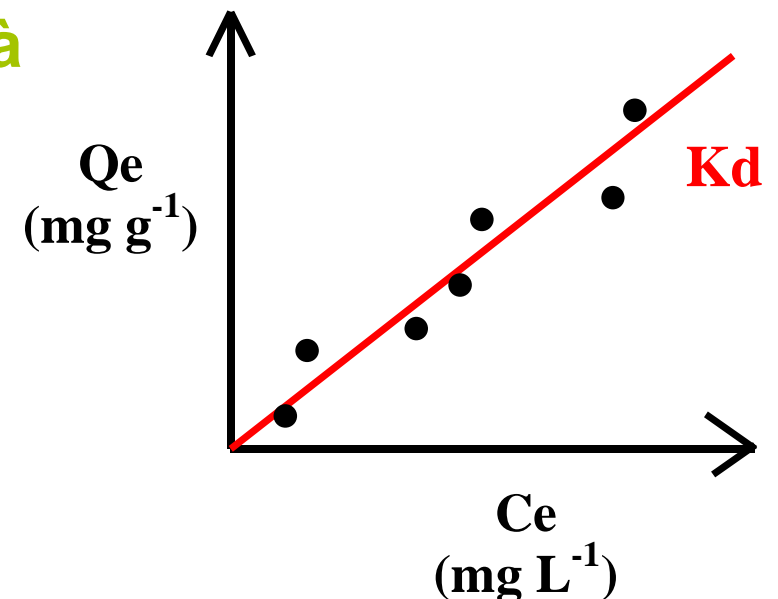
5

Rendements :

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

valeurs moyennes calculées
pour **fortes et faibles**
concentrations

➤ **isothermes linéaires généralement employés pour décrire adsorption à basse concentration**



réunion Armistiq
15 janvier 2013

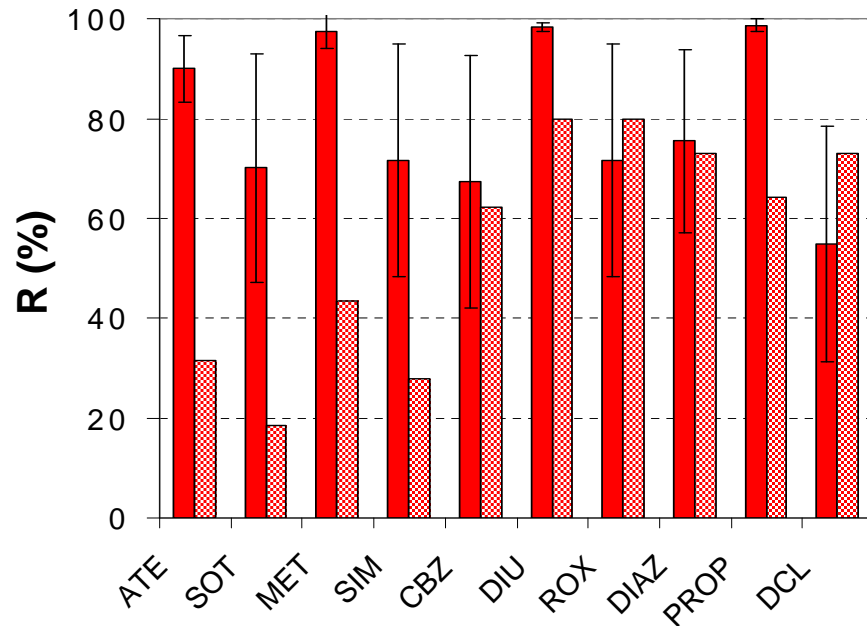
Coefficient de partage Kd :



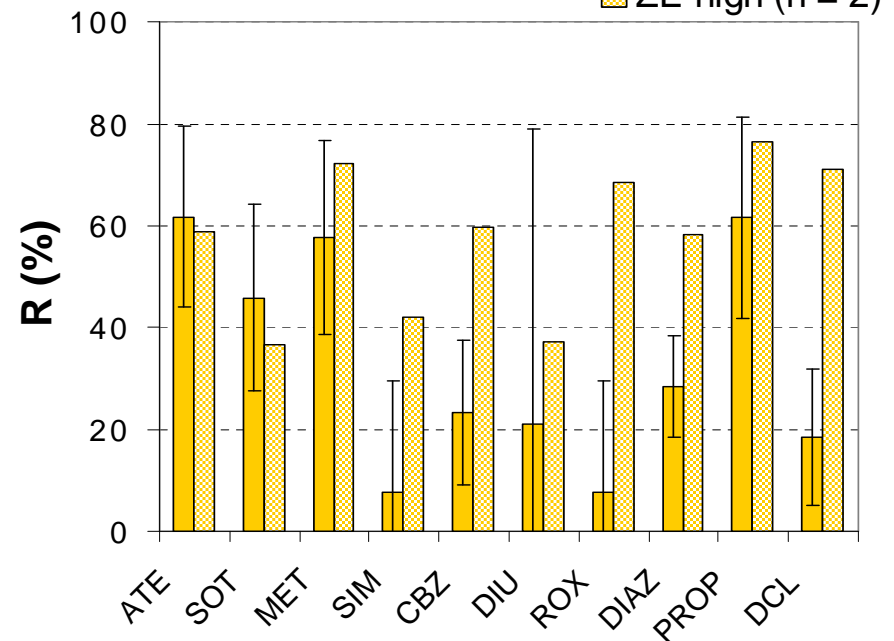
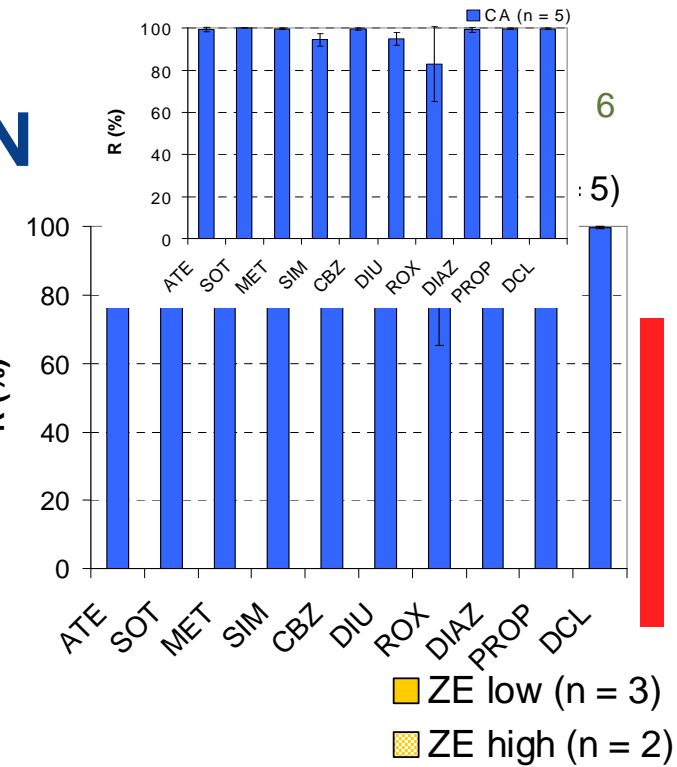
$$K_d (L \cdot g^{-1}) = \frac{Q_e}{C_e}$$

RESULTATS ET DISCUSSION

RENDEMENTS



Faibles
Fortes



ZE

Faibles concentrations $20 < R < 60\%$

Fortes concentrations $40 < R < 80\%$



CONCLUSIONS

TAKE HOME MESSAGE

- CA a adsorbé tous les xénobiotiques / tous niveaux de concentration (100 % de rendement)
- **EC et ZE ont montré un bon potentiel** pour l'adsorption des 10 xénobiotiques
- matériaux alternatifs ont montré des résultats différents selon le niveau de concentration
 - **isotherme linéaire peut être faux**
 - valeur de K_d issues de la litt. doivent être considérées avec précaution
- **EC est le meilleur** matériau à faibles concentrations
 - **mais saturation ?**

ÉTAPE 3 : MANIPS RÉACTEUR OUVERT

8

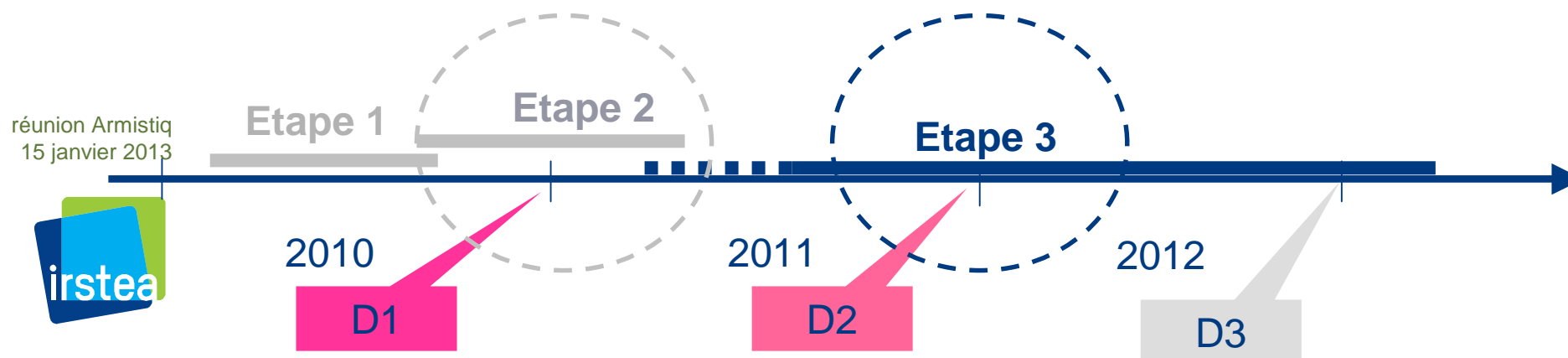
3 : Évaluation sur long terme (12 mois) de matériaux adsorbants alternatifs

→ 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
- Étude de la transposabilité des données issues des manip en réacteur fermé

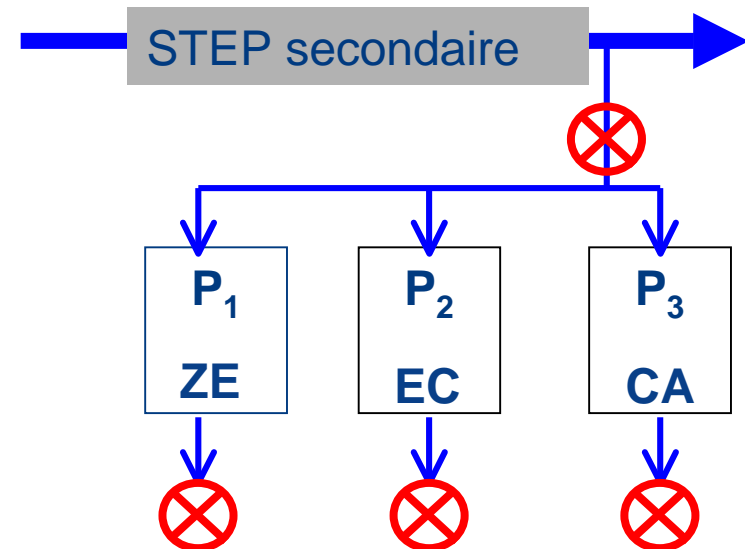


MANIPS RÉACTEUR OUVERT

DESIGN EXPERIMENTAL

9

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



Traitement des données :

- évolution des rendements / volume d'eau apporté ($R = f(V)$)
- modélisation, courbes de percée
- ➔ **lien réacteur fermé / réacteur ouvert**

réunion Armistiq
15 janvier 2013





MANIPS RÉACTEUR OUVERT

DESIGN EXPERIMENTAL

10

Notion de scénario...

Sc1 = temps de séjour équivalents sur les 3 filtres (4heures),
(4 mesures μ polluants, 120 jours de fonctionnement)

Sc2 = changement condition de temps de séjour

- baisse HRT pour filtre CA (même matériau),
- hausse HRT pour les alternatifs + matériaux neufs

(5 mesures μ polluants, 180 jours de fonctionnement)

réunion Armistiq
15 janvier 2013

Objectifs



Alter. : affiner volume de percée + limitation cinétique du processus?

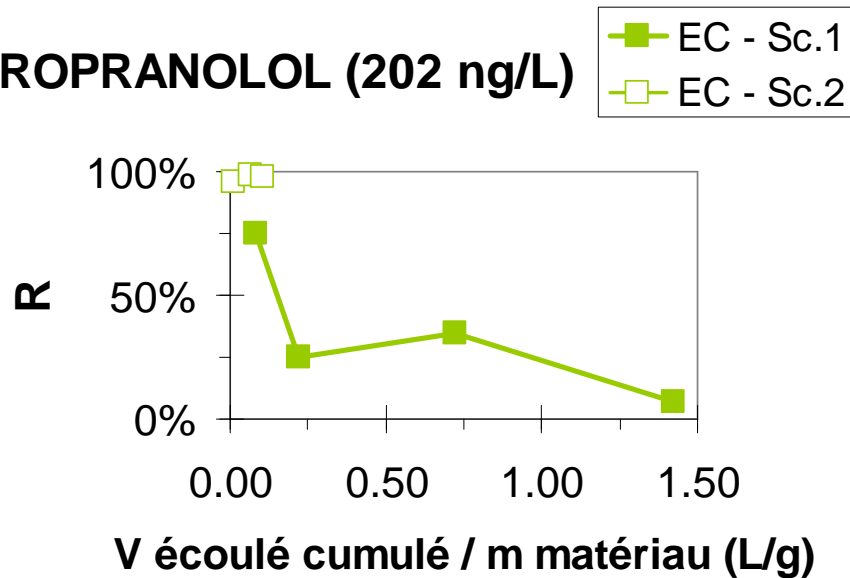
CA : connaître volume de percée

MANIPS RÉACTEUR OUVERT

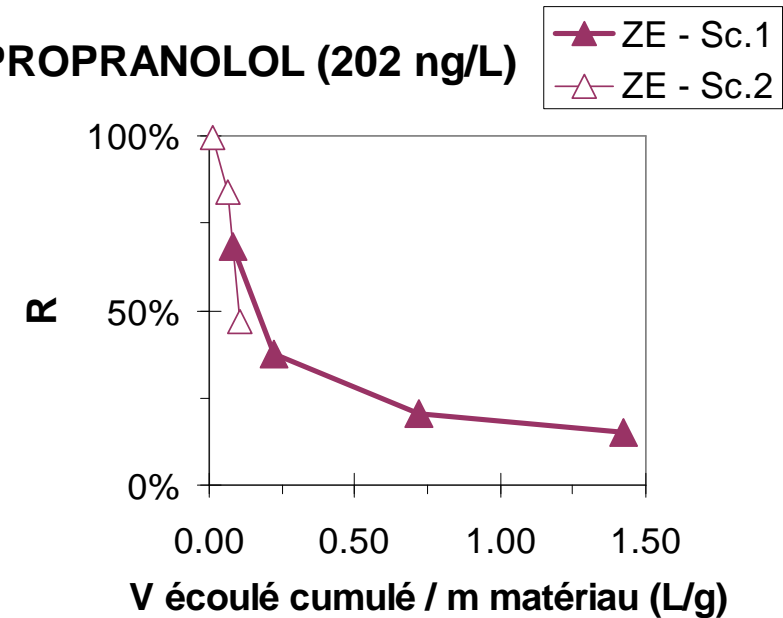
11

EVOLUTION DES RENDEMENTS / $V_{\text{cumulé}}$

PROPRANOLOL (202 ng/L)



PROPRANOLOL (202 ng/L)



réunion Armistiq
15 janvier 2013



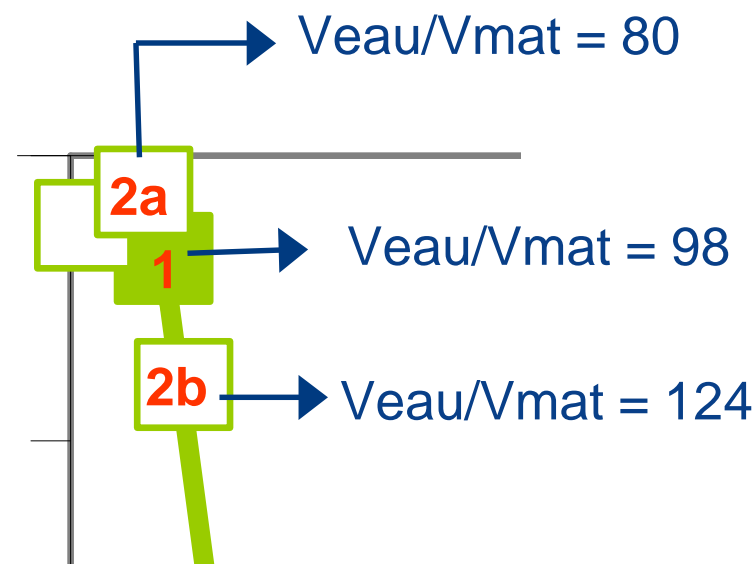
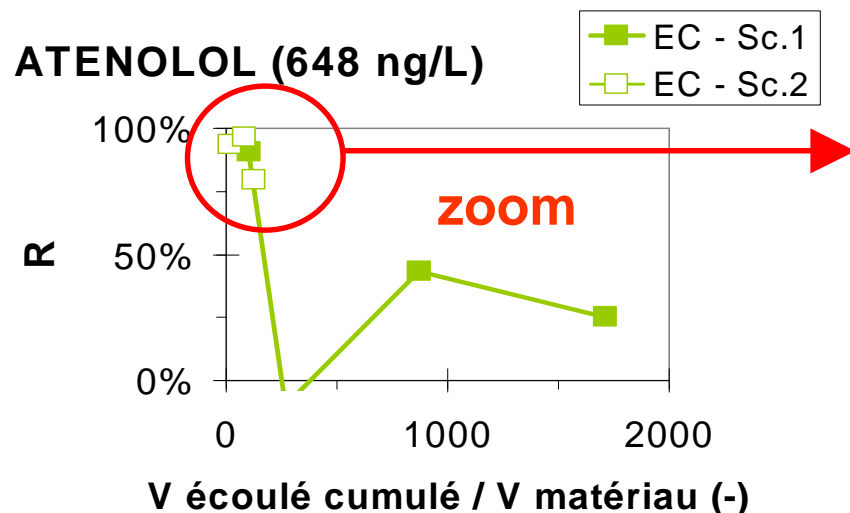
Pour les 2 matériaux alter. baisse des niveaux de rendements avec le volume d'eau apporté au système...

→ **saturation**

TRAITEMENT DES RESULTATS

NOTION DE COHERENCE DES RENDEMENTS

12



Cohérence entre les 2 scénarii si :

$$R_{2a} < R_1 < R_{2b}$$

réunion Armistiq
15 janvier 2013



- Pour un même volume injecté, a-t-on le même rendement?
- Dans ce cas, **cohérence** des valeurs de rendements entre les 2 Sc (pas de limitation cinétique)
- Incertitude sur les valeurs de R?

MANIPS RÉACTEUR OUVERT

RESULTATS – EVOLUTION DES RENDEMENTS

13

	entrée ng/L	EC				(matériau neuf)				
		Sc 1 (720L / jour)				Sc 2 (100L / jour)				
		J7 5040	J19 13680	J62 44640	J122 87840	J7 700	J40 4000	J62 6200	J98 9800	J143 14300
Sulfadiazine	24	81%								
Trimethoprim	147	76%	43%	23%	14%	96%	92%		51%	99%
Sulfamethoxazole	158	21%	27%	6%	5%	98%	89%		1%	-18%
Clindamicyne	151	83%	82%	51%	11%	94%	40%		46%	25%
Erythromycine	689	90%	94%	61%	-5%	98%	98%		98%	98%
simazine	25				24%		75%		75%	85%
Roxythromicine	432	99%		79%	13%	97%	75%		45%	49%
Atrazine	26	7%		-2%	6%	87%	79%		39%	73%
Isoproturon	978	41%	14%	9%	11%	87%	47%		66%	44%
Diuron	219	-1%	9%	-3%	20%	99%	93%		85%	83%
aténolol	648	91%	-10%	43%	25%	94%	96%	80%		
métoprolol	104	80%	2%	49%	-7%	97%	97%	86%		
propranolol	202	75%	25%	35%	7%	96%	98%	98%		
sotalol	589	89%	-29%	22%	7%	97%	89%	56%		
carbamazepine	1006	13%	23%							
ibuprofene	47	16%	21%							
diclofenac	1152	33%	29%							
diazepam	2	54%	18%							

132 / 156

irstea

Non cohérence des valeurs de rendements / volume injecté (+ / -)

→ Influence du HRT? Incertitude?

MANIPS RÉACTEUR OUVERT

RESULTATS – EVOLUTION DES RENDEMENTS

14

	entrée ng/L	ZE				(matériau neuf)				
		Sc 1 (720L / jour)				Sc 2 (100L / jour)				
		J7 5040	J19 13680	J62 44640	J122 87840	J7 700	J40 4000	J62 6200	J98 9800	J143 14300
Sulfadiazine	24	84%								
Trimethoprim	147	40%	26%	18%	-45%	78%	98%		34%	99%
Sulfamethoxazole	158	24%	26%	-5%	1%	75%	55%		-39%	-76%
Clindamicyne	151	17%	59%	36%	-36%	91%	87%		95%	21%
Erythromycine	689	23%	3%	-3%	27%	96%	98%		92%	96%
simazine	25				6%		21%		13%	67%
Roxythromicine	432	25%		2%	68%	95%	93%		93%	82%
Atrazine	26	22%		-6%	-19%	7%	14%		-15%	55%
Isoproturon	978	52%	3%	5%	8%	14%	9%		59%	38%
Diuron	219	56%	36%	6%	0%	32%	9%		-26%	7%
aténolol	648	37%	-4%	48%	9%	100%	96%	77%		
métoprolol	104	46%	18%	-3%	21%	99%	98%	97%		
propranolol	202	68%	38%	20%	15%	99%	84%	47%		
sotalol	589	36%	-1%	16%	23%	100%	75%	29%		
carbamazepine	1006	15%	26%							
ibuprofene	47	27%	27%							
diclofenac	1152	36%	36%							
diazepam	2	51%	-17%							

132 / 232

129 / 163

irstea

Non cohérence des valeurs de rendements / volume injecté (+ / -) + R croissants

→ Influence du HRT? Incertitude?

MANIPS RÉACTEUR OUVERT

RESULTATS – EVOLUTION DES RENDEMENTS

15

	entrée ng/L	CA				(même matériau)				
		Sc 1 (720L / jour)				Sc 2 (2000L / jour)				
		J7	J19	J62	J122	J197	J230	J252	J288	J333
		5040	13680	44640	87840	150800	216800	260800	332800	422800
Sulfadiazine	24	92%								
Trimethoprine	147	99%	97%	97%	99%	98%	98%		97%	96%
Sulfamethoxazole	158	99%	97%	98%	99%	98%	98%		99%	11%
Clindamicyne	151	98%	99%	99%	99%	94%	87%		97%	96%
Erythromycine	689	100%	98%	96%	99%	98%	98%		98%	98%
simazine	25				88%		86%		75%	-55%
Roxythromicine	432	99%		86%	97%	97%	87%		95%	-109%
Atrazine	26	84%		79%	83%	87%	86%		85%	-162%
Isoproturon	978	99%	98%	98%	100%	98%	98%		99%	-19%
Diuron	219	99%	99%	98%	99%	99%	99%		98%	98%
aténolol	648	100%	100%	99%	100%	99%	100%	99%		
métoprolol	104	100%	98%	100%	100%	100%	98%	98%		
propranolol	202	99%	99%	97%	97%	98%	98%	98%		
sotalol	589	100%	100%	98%	100%	100%	100%	99%		
carbamazepine	1006	100%	100%							
ibuprofene	47	98%	97%							
diclofenac	1152	99%	100%							
diazepam	2	#####	#####							

58 / 90
1000 / 2000
108 / 283
227 / 269

irstea

Forte baisse de rendement observée au plus fort volume...
→ Saturation ? Incertitude?

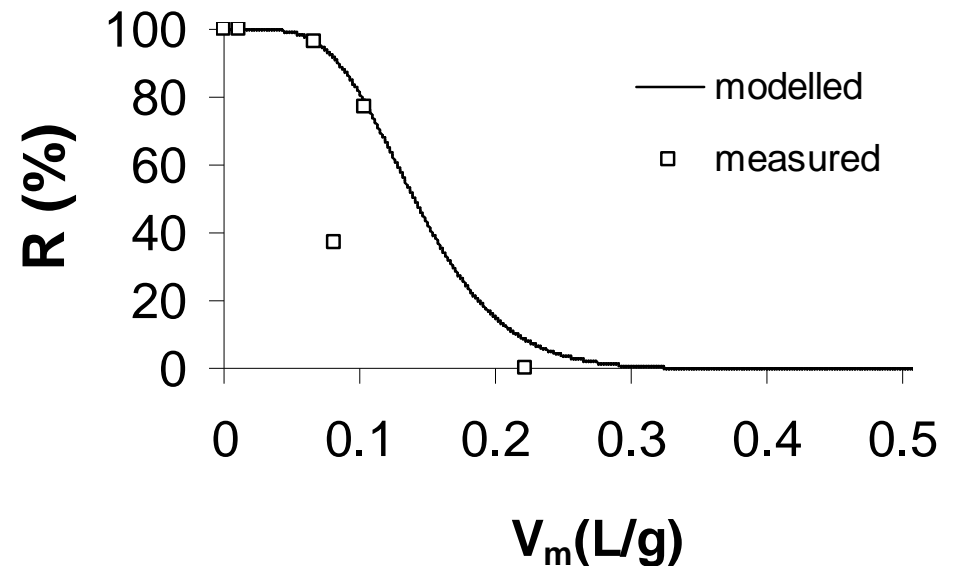
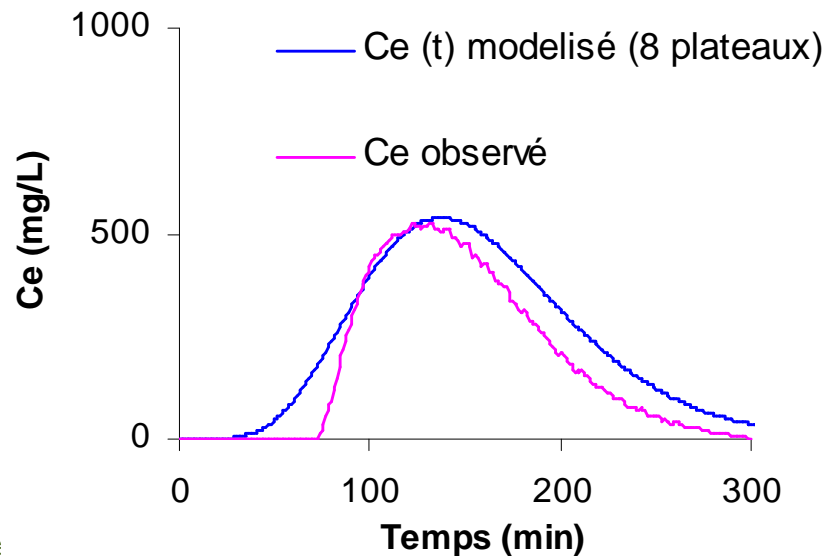
MANIPS RÉACTEUR OUVERT

RESULTATS – MODÉLISATION

16

Filtre = écoulement piston → 8 RPA en série (traçage sel)

→ Concentration au sein d'un RPA = concentration de sortie → considérée comme la concentration à l'équilibre (C_e)



ré
10 janvier 2010



Modélisation des rendements en fonction du volume injecté au système (chaque couple substance / matériau)

Paramètre de calage comparable avec données en réacteur fermé



MANIPS RÉACTEUR OUVERT

CONCLUSIONS

17

- confirmation efficacité CA (long terme)
- confirmation potentiels EC et ZE mais saturation observée à fort volume injecté
- limitation cinétique, influence du HRT pour certaines substances ?
- relation résultats réacteur ouvert / fermé non démontrée

réunion Armistiq
15 janvier 2013





LIVRABLES, ARTICLES, CONFÉRENCES

18

2012

Conférence IWA (Busan) (com' orale)

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

1 article rédigé (résultats manip réacteur fermé) à soumettre à Journal of Hazardous Materials (IF = 4.14)

réunion Armistiq
15 janvier 2013

1 article en cours de rédaction (réacteur ouvert)





réunion Armistiq
15 janvier 2013



Merci

Contact : alexandre.tahar@irstea.fr