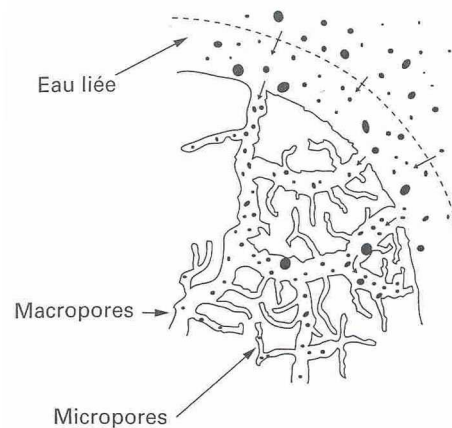


# ADSORPTION

## DESCRIPTIF

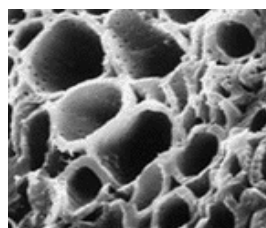
L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules de façon plus ou moins réversible.

Les médias utilisés ont une structure poreuse leur procurant une grande surface spécifique. Les éléments indésirables sont alors liés de façon chimique et physique aux pores du média de filtration.



Une fois le média saturé, il faut le régénérer, c'est-à-dire lui appliquer des traitements chimiques et/ou physiques et/ou thermiques afin de casser les liaisons formées avec les éléments adsorbés et lui restituer la totalité ou une fraction de sa capacité d'adsorption. La régénération du média permet sa réutilisation et réduit ainsi les coûts de fonctionnement (liés au remplacement du matériau).

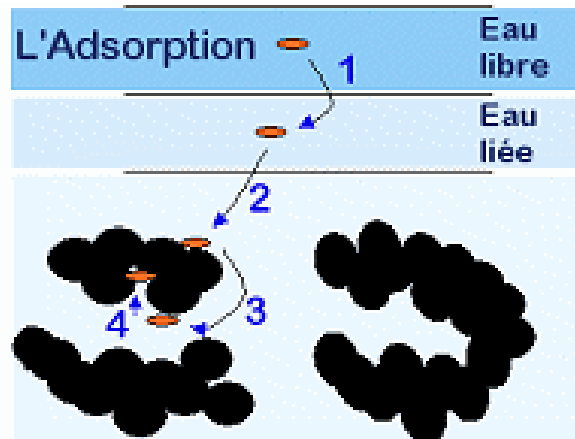
Différents produits naturels (zéolithes, argiles, charbon, etc) ou de synthèse peuvent être utilisés pour le traitement par adsorption. Le charbon actif est un média connu pour ses propriétés adsorbantes sur plusieurs éléments organiques et minéraux. Le charbon actif est le résultat d'un traitement thermique en atmosphère contrôlée de divers matériaux naturels (houille, lignite, bois...). Ce traitement ne laisse que le squelette carboné des matériaux et la structure microporeuse résultante est idéale pour le traitement de par sa surface interne très grande (500 à 1500 m<sup>2</sup>/g).



*Vue au microscope électronique  
d'un grain de charbon actif*

Le phénomène physique mis en œuvre est l'ADSORPTION : il s'agit d'un transfert d'une phase liquide (contenant des substances) vers une phase solide avec rétention des molécules en solution et en suspension dans l'eau sur la surface de contact du charbon actif. Elle peut se décomposer en 4 phases :

- Transfert de la particule (très rapide)
- Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact avec le charbon (rapide),
- Diffusion de l'eau à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration (lent),
- Adsorption des particules dans un micropore du charbon (très rapide).



Le charbon actif est le plus souvent utilisé comme traitement de finition pour ramener les teneurs (en DCO, ou d'autres composés organiques, etc...) à des valeurs conformes aux objectifs demandés ou sur des effluents spécifiques rejetés à faible débit.

Son utilisation pour traiter des effluents concentrés entraînerait une saturation rapide du charbon et une consommation importante (non viable économiquement).

## DIMENSIONNEMENT

Le dimensionnement d'une installation de traitement est réalisé en tenant compte de la capacité d'adsorption. Elle est définie en réalisant des isothermes d'adsorption.

On note d'une façon générale que :

- La capacité d'adsorption augmente avec la taille de la molécule concernée,
- Les molécules linéaires (molécules aromatiques) sont plus facilement adsorbables que les molécules ramifiées,
- L'adsorption est plus faible pour les molécules polaires (méthanol),
- L'adsorption diminue avec l'augmentation de la température (agitation moléculaire),
- L'adsorption est faible pour les petites molécules, solubles, polaires : méthanol, acide acétique, acétone, citrate.

Ainsi, la capacité d'adsorption est variable en fonction des caractéristiques des effluents et des composés concernés.

A titre indicatif : quelques exemples d'adsorption (pour un traitement de finition) :

- Dichlorométhane : 7g/kg (0,7 %)
- Tétrachloroéthylène : 200g/kg (20 %)
- Dichloroéthylène : 60g/kg (6 %)

Ces valeurs concernent des composés spécifiques. Compte tenu de l'hétérogénéité des effluents à traiter et de la présence d'autres composés, la consommation de charbon est souvent beaucoup plus importante. Il est nécessaire de disposer d'effluents dont les principaux polluants (MeST, DCO, DBO<sub>5</sub>) ont déjà été éliminés pour éviter une saturation trop rapide et laisser le maximum de matériau disponible pour le traitement des substances RSDE.

Le temps de contact nécessaire varie entre 20 et 40 minutes et la vitesse de filtration est de 6 à 8 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h.

## SUBSTANCES CONCERNEES

Le traitement par charbon actif peut être appliqué essentiellement pour réduire les teneurs en composés organiques. Toutefois, il peut aussi adsorber certains composés comme le mercure et l'arsenic et des métaux comme le zinc, le nickel et le cadmium.

Parmi les substances susceptibles d'être traitées par charbon actif, on peut citer :

- Benzène,
- Toluène,
- Chloroforme,
- 1,2 dichlorobenzène
- Xylène,
- Nonylphénols,
- Octylphénols (para ter octylphénol),
- Tétrachloroéthylène,
- Trichloroéthylène,
- Zinc, Cadmium, Mercure, Nickel.

Plusieurs échanges avec les constructeurs et des exploitants ont montré que certains charbons ont tendance à relarguer des substances visées par la RSDE. En effet, les concentrations limites (NQE) sont aisément atteintes en cas de pollution même modeste. Le choix du charbon est donc fondamental et il serait judicieux d'en valider la qualité par un essai en laboratoire (lixiviation) d'autant que nous avons peu de recul sur les molécules visées par la présente étude.

## SECTEURS CONCERNES

Le traitement par charbon actif peut être appliqué dans tous les secteurs d'activité engendrant de la pollution organique dans leur rejet et disposant déjà, des traitements prérequis pour éliminer les paramètres classiques.

Parmi les secteurs concernés on peut citer :

- Tous les sous-secteurs de la chimie,
- La chimie organique : oléfines, aromatiques, composés oxygénés, azotés, halogénés, sulfureux, phosphorés, organométalliques, site de mélange et de conditionnement de produits pétrolier,
- L'industrie des poudres et explosifs,
- Fabrication d'accumulateurs et de piles,
- Industrie du traitement et de revêtement de surface,
- Secteurs du déchet,
- Secteurs du traitement du bois.

L'application de ces techniques en finition (après les traitements pré-requis) devrait permettre de restituer une eau de qualité conforme aux objectifs. Pour réduire les risques de colmatage du filtre à charbon, il est souvent recommandé de mettre en place un filtre à sable avant le charbon actif pour limiter les teneurs en matière en suspension (< 20/30 mg/l). Certains fournisseurs proposent un charbon plus grossier pouvant accepter des teneurs plus élevés en matières en suspension.

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

Il est possible d'investir dans une installation de filtre à charbon mais souvent pour s'affranchir des contraintes liées à son suivi (essentiellement la régénération du matériau qui nécessite des opérations et du matériel spécifique, le remplacement du charbon actif) sa gestion est souvent confiée à un prestataire de service.

Le sous-traitant se chargera :

- du suivi plus régulier et plus rigoureux du fonctionnement et des performances des installations,
- des opérations de régénération du charbon saturé (enlèvement des cuves et leur remplacement, etc),
- la recharge de nouveau matériau en cas de dégradation de performances, etc.

Les fournisseurs d'installations proposent des tailles standards de filtres à charbon qui peuvent traiter différentes gammes de débits. Il est possible donc de mettre en place une installation modulaire adaptée au débit à traiter, en respectant le temps de contact et la vitesse de filtration.

Le coût de la prestation dépend de la quantité de charbon mise en œuvre.

Poste	Investissement en cas d'achat (k€) Hors GC	Dans le cas de sous – traitance (€)
1 à 10 m <sup>3</sup> /h	10 -20 + 2 €/kg de charbon actif	500 - 800 €/mois + 2,2 €/kg de charbon actif
10 à 20 m <sup>3</sup> /h	20 – 40 + 2 €/kg de charbon actif	800 – 1000 €/mois + 2 €/kg de charbon actif
20 à 60 m <sup>3</sup> /h	40 – 60 + 2 €/kg de charbon actif	1000 – 1300 €/mois + 1,8 €/kg de charbon actif
Electricité instrumentation	5 -10	

### BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1<sup>ère</sup> approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

#### AVANTAGES :

- Bonne espérance d'efficacité sur une large gamme de substances
- Complémentaire des traitements classiques préalables
- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle
- Nombreux types de charbon "technique" disponibles sur le marché
- Possibilité de régénérer plusieurs fois la même charge de charbon
- Souplesse de fonctionnement
- Adaptation facile en finition d'une filière existante (moyennant mise en place d'une protection par filtration pour éviter les colmatages)
- Un des procédés les moins onéreux parmi les procédés équivalents cités dans l'étude (peu d'équipements et d'instrumentation, simplicité du principe)
- Possibilités de location d'installations mobiles (ne serait-ce que pour valider la filière dans un premier temps)

#### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Gestion des eaux de lavages (si régénération à l'eau)
- 2 unités en parallèle si la continuité de fonctionnement est nécessaire (1 en régénération, 1 en fonctionnement), ou utilisation de bonbonnes interchangeables
- Nécessité d'essais préalable en laboratoire (capacités d'adsorption, risques de relargage, CA le mieux adapté, estimation des coûts de fonctionnement)
- Le coût du charbon augmente avec sa "technicité"
- Non adapté au traitement des effluents chargés (saturation)
- Précautions à prendre au redémarrage après un arrêt prolongé (risques de relargage)
- Suivi analytique régulier pour anticiper les régénérations
- Performances très variables, fortement dépendantes des autres polluants présents - Efficacités supérieures à 50% dans les cas favorables
- Procédé non sélectif - Risque de coûts de régénération ou de renouvellement élevés en cas de fortes teneurs en polluants

# COAGULATION, FLOCCULATION, DECANTATION, AEROFLOTTATION

## DESCRIPTIF

Le but d'un traitement physico-chimique est de permettre la séparation de phases :

- Solide/liquide : élimination de matières en suspension,
- Liquide/liquide : élimination d'hydrocarbures et d'huiles/grasses.

Ce processus se fera de manière naturelle par simple séparation gravitaire dans des ouvrages de prétraitement rudimentaires ou bien, en mettant en œuvre des traitements de floculation/décantation ou de floculation/flottation où des produits de traitements et des installations spécifiques seront nécessaires pour obtenir des particules (flocs) susceptibles d'être séparées de l'eau.

Une étape supplémentaire est parfois nécessaire pour insolubiliser les métaux dissous ou se placer dans des conditions de pH requises pour le bon déroulement des traitements physico-chimiques.

Le contrôle du pH est souvent un point critique du fonctionnement d'une station d'épuration physico-chimique et doit être vérifié en priorité en cas de dysfonctionnement.

Le traitement se compose de trois étapes principales :

### ▪ La Coagulation :

Les suspensions colloïdales sont pratiquement impossibles à décanter sous l'effet naturel de la gravité. La stabilité de ces suspensions est liée à des charges électriques de mêmes signes et qui rend leur décantation impossible sans adjuvant.

L'ajout de réactifs chimiques (sels métalliques ou composés organiques) permet de neutraliser les charges électriques et favoriser ainsi l'agglomération des colloïdes. L'utilisation de ces réactifs permet soit de précipiter certains composés soit de former un hydroxyde susceptible de fixer par adsorption les colloïdes présents dans le milieu et faciliter ainsi leur séparation.

Dans le cas de présence de métaux, l'injection de chaux permet d'augmenter le pH du milieu et de les précipiter sous forme d'hydroxydes. Le pH doit être adapté en fonction des métaux à traiter.

Dans le cas d'effluents chargés d'huiles, on procède à une acidification du milieu pour casser les émulsions huileuses et faciliter leur agglomération à la surface du réacteur avant leur séparation.

L'électrocoagulation constitue un procédé dérivé dont le principe est l'utilisation du courant électrique pour générer in-situ les agents coagulants (fer, aluminium) et des microbulles (oxygène, hydrogène) participant à la flottation des boues formées. Les installations sont plus compactes que pour le procédé classique et peuvent avoir des performances supérieures.

▪ **La Flocculation :**

La coagulation se caractérise par la formation de floccs fins plus ou moins dispersés dans le milieu réactionnel (résultant de la précipitation de certains composés ou de l'adsorption des colloïdes sur les hydroxydes formés). L'ajout d'un flocculant organique (polymère de synthèse) permet l'agglomération des floccs, augmentant ainsi leur taille et leur vitesse de séparation (décantation ou flottation).

▪ **La séparation de la phase aqueuse de la phase solide :**

La séparation des divers floccs formés permet d'obtenir une eau traitée débarrassée de la majeure partie des métaux et colloïdes présents au départ.

Cette séparation est réalisée :

- ✓ *soit par **décantation*** : dont le principe repose dans la séparation, sous l'action de **la force de gravité**, des matières en suspension de l'eau et dont la densité est supérieure à 1. Elle est réalisée dans **des décanteurs continus essentiellement des bassins circulaires ou rectangulaires** munis d'un dispositif mécanique de raclage pour collecter les boues. Dans le principe de fonctionnement de ces ouvrages, la théorie montre que **la hauteur du bassin n'a aucune influence sur la séparation des particules**, celle-ci ne **dépendant que du débit et de l'aire de décantation** (une hauteur minimale étant toutefois nécessaire pour assurer un volume tampon minimal pour les boues en transit)
- ✓ *soit par **flottation*** : c'est en quelque sorte une décantation inversée qui consiste à amener les **substances solides en suspension (ou huiles et graisses) généralement finement dispersées dans l'eau, dans un complexe plus léger**, constitué essentiellement par une mousse d'air, qui flotte à la surface de l'eau et que l'on sépare soit par débordement soit par raclage mécanique. La technologie la plus utilisée est l'aérofloitation ou flottation par air dissous produisant des **microbulles** d'air selon le processus de **préssurisation – détente** : l'eau préalablement saturée en air sous une pression de 2 à 4 atmosphères se dégaze **dans une cellule de flottation** travaillant à la pression atmosphérique en donnant naissance à **un nuage de microbulles d'air qui en se fixant sur les particules les allège en provoquant leur flottation**.
- ✓ *soit par **filtration sur sable*** : il s'agit de faire percoler l'eau conditionnée (après coagulation/flocculation) à travers d'un lit filtrant composé de sable calibré. La hauteur de filtration est comprise entre 0,8 et 1,5 mètre. La percolation de l'eau à travers le média filtrant entraîne un colmatage progressif lié aux matières en suspension retenues dans la masse. Pour retrouver la capacité de filtration du filtre, il faut procéder régulièrement au décolmatage et au lavage du matériau. Pour s'affranchir de cette contrainte, certains fournisseurs proposent des filtres auto-nettoyants dans lesquels le lavage est réalisé en continu par injection d'air (système d'air-lift) qui assure un mouvement continu du matériau et débarrasse le média des matières en suspension (par friction entre les grains de sables).

## DIMENSIONNEMENT :

Le dimensionnement d'une installation de traitement par voie physico-chimique se base sur le débit horaire à traiter et le temps de contact au niveau de certaines étapes de traitement :

### ▪ **Coagulation :**

Le temps de contact à respecter dans cet étage dépend des cinétiques de réactions et des réactifs mis en œuvre. Ce temps de contact peut être de :

- quelques minutes (5 à 10) pour les réactions rapides (acidification, cassage, etc...),
- plus de 30 minutes pour les réactions lentes (utilisation de la chaux par exemple).

Ces réactions nécessitent souvent une agitation rapide (150 à 200 tours/min) pour assurer un bon mélange et optimiser la réaction).

### ▪ **Floculation :**

Le temps de contact à respecter dans cet étage dépend des cinétiques de réactions et des réactifs mis en œuvre. Ce temps de contact est souvent relativement long (20 à 30 minutes) pour permettre la formation et la croissance de floccs.

Pour favoriser la formation de floccs et éviter les phénomènes de cisaillement, cette étape est souvent réalisée sous agitation plutôt lente (40 à 50 tours/min).

### ▪ **La séparation de la phase aqueuse de la phase solide :**

En fonction de l'origine des effluents et la teneur en matières en suspension formées par conditionnement (coagulation/floculation), la clarification des effluents peut être réalisée :

✓ *soit par **décantation** :*

Dans ce cas le dimensionnement est réalisé en fonction de la Chs (charge hydraulique superficielle ou vitesse de décantation) appliquée sur l'ouvrage :

$$\text{Chs} = \text{débit horaire en m}^3 / \text{surface de l'ouvrage en m}^2 \cdot \text{h}$$

Dans la pratique, la charge hydraulique à appliquer est variable en fonction de l'effluent à traiter et surtout les caractéristiques des floccs formés après coagulation/floculation. Plus les floccs sont légers plus la charge hydraulique à appliquer sera faible (pour permettre leur décantation). Plus les floccs sont denses plus la charge hydraulique sera importante, ainsi :

- Pour des boues minérales (floccs denses) : la Chs peut être comprise entre 1 et 1,5 m<sup>3</sup>/ m<sup>2</sup>.h (jusqu'à 2 m/h),
- Pour des floccs à décantation moyenne : la Chs est comprise entre 0,6 et 1 m/h,
- Pour des floccs à décantation lente : la Chs est inférieure à 0,4 m/h,
- Pour les floccs à décantation très lente : il est recommandé de passer en flottation.

La définition de la vitesse optimale de décantation est souvent réalisée par des essais, soit en laboratoire, soit en installation pilote dynamique.



✓ *soit par flottation :*

Pour les effluents caractérisés par une mauvaise décantabilité ou une décantabilité plutôt lente, il est souvent recommandé d'utiliser le procédé de flottation pour clarifier l'eau traitée. Le dimensionnement est réalisé en fonction de la charge hydraulique superficielle (ou vitesse de flottation) appliquée sur l'ouvrage :

$$\text{Chs} = \text{débit horaire en m}^3 / \text{surface de l'ouvrage en m}^2 \cdot \text{h}$$

Pour assurer l'injection des fines bulles permettant d'entraîner les floccs formés vers la surface de l'ouvrage, une fraction de l'eau traitée (~ 25%) est recirculée (transit par un ballon de pressurisation qui la comprime avant la dépressurisation au contact de l'atmosphère ambiante). Le dimensionnement doit tenir compte du débit de recirculation s'ajoutant au débit à traiter.

La charge hydraulique superficielle appliquée varie de 3 à 6 m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>.h (débit de recirculation compris).

✓ *soit par filtration sur sable :*

Dans certains cas (effluents peu chargés en MeST après conditionnement ou pour des exigences plus contraignantes sur la teneur résiduelle en MeST dans l'eau traitée), la clarification peut être réalisée par filtration sur filtre à sable (possibilité de filtrer sur double couche sable/ anthracite ou charbon pour réduire la DCO).

Le dimensionnement de l'ouvrage est réalisé en tenant compte de la vitesse de filtration. Plus la vitesse est lente, meilleures sont les performances sur l'élimination (piégeage des matières en suspension). Les valeurs rencontrées varient entre 8 et 12 m<sup>3</sup> / m<sup>2</sup>.h

## SUBSTANCES CONCERNEES

Le traitement physico-chimique peut être appliqué essentiellement pour réduire les teneurs en métaux (précipitation), en huiles (cassage), en colloïdes. Toutefois, il peut aussi réduire une fraction de la pollution organique (présente sous forme colloïdale) et atténuer la coloration des effluents. Pour certains composés, il peut être associé à des traitements de déshuilage/dégraissage.

Un ajout de charbon actif en poudre à l'étape de coagulation peut améliorer significativement l'abattement de certaines substances, en étant toutefois délicat à mettre en œuvre.

Parmi les substances susceptibles d'être traitées par voie physico-chimique, on peut citer :

- Arsenic, Chrome, Cadmium, Mercure, Nickel, Plomb, Cuivre, Zinc,
- Toluène,
- Xylène,
- Nonylphénols.

## SECTEURS CONCERNES

Le traitement par voie physico-chimique peut être appliqué dans beaucoup de secteurs d'activité engendrant des effluents huileux, turbides (présence de colloïdes ou matières en suspension) ou véhiculant des métaux (sous forme soluble ou particulaire). Ce traitement peut constituer :

- le traitement principal (atelier de traitement de surface),
- un prétraitement (effluent huileux ou chargé en matière en suspension),
- ou de finition (traitement de décoloration ou réduction poussée des métaux et de la pollution colloïdale).

Parmi les secteurs concernés on peut citer :

- industrie de traitement et revêtement de surfaces,
- abattoirs,
- textiles,
- chimie,
- le raffinage,
- la blanchisserie,
- cristallerie et industrie du verre,
- tout autre secteur.

Il faut toutefois signaler que les performances de ce type de traitement risquent d'être insuffisantes pour atteindre les objectifs (10 x NQE). Ils devront le plus souvent être associés à un traitement de finition spécifique aux substances dangereuses.

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT :

En fonction du volume journalier d'effluent émis par l'activité, le traitement, par voie physico-chimique des effluents issus des ateliers de traitement de surface peut être réalisé :

- en discontinu (bâchée) pour des volumes journaliers ne dépassant pas les 10 m<sup>3</sup>/j
- soit en continu pour des volumes supérieurs à 10 m<sup>3</sup>/j.

Débit à traiter	Investissement en cas d'achat (k€)
	Hors bâtiment
< 1 m <sup>3</sup> /h	Traitement discontinu : 150 - 300
10 à 20 m <sup>3</sup> /h	400 - 700
20 à 40 m <sup>3</sup> /h	700 - 1000
40 à 60 m <sup>3</sup> /h	1000 - 1500

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

### AVANTAGES :

- **Traitement de base (pré-requis)** pour la phase particulière et les métaux (précipitation en phase de neutralisation), largement répandu
- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle
- Simplicité du principe de fonctionnement - Coûts d'investissements modérés
- Possibilités d'introduction de charbon actif en poudre en phase de coagulation, bien que délicate à mettre en œuvre, permettant le cas échéant d'améliorer l'abattement de certaines substances
- Possibilité d'améliorer les performances en utilisant des agents insolubilisants ou chélatants
- Performances très bonnes sur les MES et les métaux mais nécessitant un traitement supplémentaire de finition pour atteindre les niveaux requis
- L'électrocoagulation, procédé dérivé moins répandu, permettrait d'obtenir selon les cas des performances un peu meilleures pour des installations plus compactes

### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- En général inopérant sur les polluants à l'état dissous, sauf cas d'adsorption sur les floccs formés ou sur du charbon actif en poudre
- Production de boues, à déshydrater (éventuellement), et à évacuer
- Conditions de pH pouvant nécessiter une correction des eaux traitées avant rejet ou avant un traitement de finition complémentaire - Conditions de traitement pouvant être antagonistes entre les différents polluants à traiter
- Risques de transfert de pollution (COV) vers l'atmosphère avec l'aérofloitation
- Utilisation de réactifs dangereux (acides, bases)
- Suivi analytique rigoureux et entretien / maintenance réguliers des instruments
- Difficile à maîtriser lorsque la qualité des effluents varie

## ECHANGEUR D'IONS

### DESCRIPTIF

Les résines échangeuses d'ions sont des polyélectrolytes solides et insolubles se présentant sous forme de billes ou de poudre. Elles ont pour caractéristiques de pouvoir échanger leurs ions mobiles avec des ions de même charge, par l'intermédiaire d'un milieu, généralement l'eau, dans lequel les ions échangeables sont dissous.

Elles se caractérisent par la capacité d'échange exprimée en équivalent par litre de résine.

Cette capacité d'échange se sature progressivement avec le passage de l'effluent à traiter à travers la résine (mise en œuvre sous forme de média filtrant). Un cycle de régénération est donc nécessaire pour rétablir la capacité initiale. Les eaux de régénération (acides ou basiques) sont éliminées en centre de traitement.

Il existe plusieurs types de résine échangeuses d'ion en fonction de leur utilisation et de l'élément à séparer.

Les résines échangeuses d'ions sont, dans certaines conditions, capables de fixer sélectivement un ou plusieurs ions selon leur affinité.

- **Echangeurs de cations fortement acides (forme H<sup>+</sup>)**

$\text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ag}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+$

- **Echangeurs de cations faiblement acides (forme Na<sup>+</sup>)**

$\text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$

- **Echangeurs d'anions fortement basiques (forme OH<sup>-</sup>)**

Cyanures complexes métalliques > détergents anioniques > complexes EDTA >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{HCrO}_4^-$  >  $\text{Cl}^-$  >  $\text{HCO}_3^-$  >  $\text{CN}^-$  >  $\text{OH}^-$

- **Echangeurs d'anions moyennement basiques (forme base libre)**

$\text{OH}^- > \text{Fe}(\text{CN})_6^- > \text{Cu}(\text{CN})_4^- > \text{Ni}(\text{CN})_4^- > \text{détergents anioniques} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$

- **Résines complexantes (forme H<sup>+</sup>)**

$\text{Cu}^{2+} > \text{UO}_2^{2+} > \text{VO}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Be}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{alcalins (K}^+, \text{Na}^+)$ .

Les résines échangeuses d'ions peuvent être utilisées dans différentes activités industrielles (notamment en traitement de surface) pour les applications suivantes :

- production d'eau déminéralisée,
- recyclage des rinçages,
- traitement de finition avant rejet,
- maintien de la qualité d'un bain de traitement.

Configuration des résines	Qualité de l'eau traitée	Commentaires
<b>Cation fort + Anion faible</b>	- conductivité : 3 à 50 $\mu$ S - pH: 6- 6,5	Présence de quelques mg de sel Présence de silice
<b>Cation fort + Anion fort</b>	- conductivité : 1 à 20 $\mu$ S - pH: 7- 9 - silice : 0,05 - 0,5 mg/l	Élimination de tous les ions
<b>Cation fort + Anion faible + Anion fort</b>	- conductivité : 1 à 20 $\mu$ S - pH: 7- 9 - silice : 0,05 - 0,5 mg/l	Intérêt économique de cette configuration si l'eau à traiter a une forte proportion de chlorures et de sulfates
<b>Lits mélangés (Cation/Anion)</b>	- conductivité : 0,05 à 1 $\mu$ S	Domaine de l'eau ultrapure ou de très faible production (jusqu'à ~ 30 m <sup>3</sup> )

## DIMENSIONNEMENT

Le dimensionnement d'une résine est réalisé en fonction de sa capacité d'échange exprimé en équivalent par litre de résine. L'équivalent est le quotient de la masse molaire de l'ion concerné par le nombre de charge qu'il porte (exemple : 1 Eq Zn<sup>2+</sup> = 65 / 2 soit 32,5 g de Zinc).

Les capacités utiles obtenues pour les différents type de résines échangeuse d'ions sont :

- Cation fort : 0,8 à 1,2 éq/l,
- Anion moyennement basique : 0,6 à 1éq/l,
- anion fortement basique: 0,5 à 0,7 éq/l,

Ainsi en connaissant le flux d'ions à éliminer, on peut calculer le volume nécessaire de résine à mettre en place.

## SUBSTANCES CONCERNES

Même si les résines sont souvent utilisées pour l'adoucissement d'eau, elles peuvent être efficaces pour piéger plusieurs métaux et notamment ceux qui sont concernés par l'étude :

- Cadmium
- Chrome
- Cuivre
- Mercure,
- Nickel,
- Zinc

## SECTEURS CONCERNES

Le traitement sur résine peut être appliqué dans beaucoup de secteurs d'activité engendrant des effluents plus ou moins chargés en métaux. Pour éviter une saturation rapide des résines et réduire les fréquences de régénération ce traitement concerne essentiellement des rejets plutôt peu chargés (eaux de rinçage, etc...). Dans les autres cas les échangeurs d'ions ne pourront être mis en œuvre qu'après un traitement permettant d'éliminer la majeure partie des polluants présents. Par contre, les échangeurs d'ions permettent d'atteindre des concentrations très faibles compatibles avec les objectifs fixés.

Ce traitement peut concerner :

- Les ateliers de traitement de surface
- Certain secteurs de la chimie (Ni, Zn, Cd, Cr etc),
- Cristalleries et autre industrie du verre,
- Fabrication d'accumulateurs et de piles,
- Chimie organique : oléfines, craquage, aromatiques, (Cu),
- Tout autre secteur susceptible d'utiliser des métaux.

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

Le dimensionnement d'une installation de traitement sur résines échangeuse d'ion dépend des composées à éliminer et aux flux à traiter.

- Pour les petites entreprises rejetant des volumes journalier  $< 10 \text{ m}^3/\text{j}$ , l'installation est souvent gérée par un sous-traitant qui assure la mise à disposition des équipements, de leur suivi et de la régénération des résines,
- Pour des entreprises rejetant des volumes plus importants, l'investissement peut être engagé pour la mise en place une installation (achat des équipements et gestion sur site).

Débit à traiter	Investissement (k€) Hors bâtiment
< 1 m <sup>3</sup> /h	15 – 30 (sous traitance) + régénération 4€/l et par régénération
1- 10 m <sup>3</sup> /h	50 -150
10 à 20 m <sup>3</sup> /h	150- 250
20 à 40 m <sup>3</sup> /h	250 - 400
40 à 60 m <sup>3</sup> /h	400 -600

Les fournisseurs d'installations proposent des tailles standards de filtres à résine qui peuvent traiter différentes gammes de débits. Il est possible donc de mettre en place une installation modulaire adaptée au débit à traiter.

### BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1<sup>ère</sup> approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

#### AVANTAGES :

- Procédé bien maîtrisé pour un polluant ionisé donné (métaux principalement), en finition d'un traitement de base (physico-chimique par exemple) ou en traitement principal pour les teneurs modérées (< 100 mg/l pour les métaux et selon le débit)
- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle
- Média régénérable sur site ou en extérieur pour les petites quantités (bonbonnes)
- Procédé sélectif - Possibilité d'extraire et de concentrer un polluant donné, pour réutilisation matière éventuelle et recyclage de l'eau traitée : dans ce cas rejet "zéro" envisageable ce qui est un atout important vu les concentrations résiduelles visées sur les substances dangereuses concernées

#### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Limité aux substances ionisées (métaux principalement) - Risque de compétition avec d'autres sels dans le cas d'effluents très salins (industrie chimique par exemple ou épurage)
- Sensible aux pollutions parasites (filtration préalable indispensable, protection des résines contre les "poisons", par du charbon actif par exemple)
- Risques de pollution irréversible des résines - Eviter les effluents variables en qualité
- Interruption lors des régénérations des résines - Prévoir 2 unités en parallèle si nécessaire, ou un stockage tampon
- Stockage de réactifs dangereux pour les régénérations (acides, bases)
- Production d'eaux de lavages à évacuer comme déchet liquide ou à retraiter (sur une filière physico-chimique existante en amont par exemple)

# ELECTRODIALYSE

## DESCRIPTIF

L'électrodialyse est un procédé de nature électrochimique. Il permet d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans une solution, en conservant des substances pas ou très peu ionisées.

Cette extraction est réalisée par migration au travers de membranes échangeuses d'ions soumises à un champ électrique continu.

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est perméable. L'électrodialyse désigne le transfert d'ions à travers un empilement de membranes sous l'effet d'un champ électrique.

La migration des ions à travers la membrane dépend de plusieurs paramètres :

- la taille et la charge des ions,
- leur encombrement,
- leur concentration dans le milieu réactionnel,
- la température du milieu réactionnel (l'eau).

Ainsi les nitrates, les chlorures et les ions monovalents sont très bien éliminés alors que les sulfates passent difficilement.

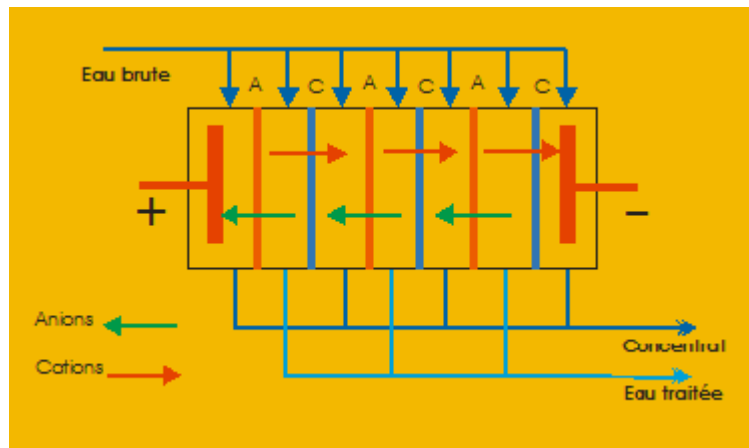
Une installation d'électrolyse est constituée d'un empilement de membranes alternativement anioniques et cationiques.

Un électrodialyseur fonctionne de la manière suivante : deux compartiments (1) et (2) sont séparés par des membranes alternativement anioniques et cationiques.

Comme leur nom l'indique, sous l'action d'un champ électrique, les premières ne se laissent franchir que par des anions, les secondes par des cations.



Schéma de principe de l'électrodialyse :



Les cations migrent dans le sens du courant électrique en traversant les membranes cationiques (C) et en étant bloqués par les membranes anioniques (A).

Les anions migrent dans le sens inverse du courant électrique suivant un principe opposé.

En conséquence, des compartiments s'appauvrissent en sel dissous (dilution) pendant que les autres s'enrichissent en sels dissous (concentration).

Un électrodialyseur est constitué d'un grand nombre de compartiments alimentés en série du point de vue électrique, et en série ou en parallèle du point de vue hydraulique. Un compartiment sur deux est en dilution, un sur deux en concentration. Aux deux extrémités de l'appareil, se trouvent les électrodes, qui permettent le passage du courant électrique. Les membranes délimitant les compartiments sont alternativement anioniques et cationiques.

Plusieurs étages peuvent se succéder pour pousser d'avantage la désionisation.

Les concentrations des substances dissoutes non ionisées ou des matières en suspension sont peu modifiées (en fait, légèrement augmentées). Ces substances sont généralement considérées comme indésirables vis-à-vis du procédé (nécessité d'une filtration préalable, voire d'un traitement physico-chimique).

## DIMENSIONNEMENT

Le dimensionnement est lié à la capacité moyenne d'épuration (g/h). Ce paramètre qui caractérise les performances de l'installation dépend de plusieurs paramètres :

- l'électrolyte,
- la mobilité des ions,
- les électrodes,
- la durée du traitement,
- la nature et la surface active des empilements des membranes,

La capacité d'épurer est aussi exprimée en  $g/h/m^2$ .

Le dimensionnement est souvent déterminé par des essais sur les effluents concernés.

## SUBSTANCES CONCERNES

Les principales applications de l'électrodialyse consistent en la concentration, la dilution voire l'épuisement ionique de solutions.

L'électrodialyse est employée soit en déminéralisation (dessalement), soit en concentration ionique de solutions ionisées. En galvanoplastie, elle sert au traitement d'effluents (eau de rinçage) afin d'enrichir, en les concentrant, les bains de dépôt et de les recycler.

On trouve ainsi des applications :

- en dessalement d'eau de mer (conurrencée par l'osmose inverse car moins adaptée aux fortes salinités),
- dans l'industrie agro-alimentaire pour traiter les coproduits : pour désacidification des jus de fruits et les vins, la purification des mélasses de sucrerie, le dessalement de lactosérum,
- dans de nombreux procédés (pour contribuer au recyclage d'effluent de tannerie par exemple),
- en traitement de surface : traitement de bains acides, eaux de rinçage contenant des métaux lourds et toxiques,

Dans le cadre de l'étude, ce traitement peut concerner :

- le plomb,
- le cadmium,
- le chrome.

## SECTEURS CONCERNES

Ce procédé pourrait concerner les secteurs d'activité susceptibles de rejeter des effluents contenant des métaux :

- Industrie de traitement et de revêtement de surface,
- Fabrication d'accumulateur et de piles,
- Production et transformation de métaux non ferreux,
- Tout secteur d'activité susceptible de rejeter des métaux dans ses effluents.

Toutefois, cette technique nécessite un pré-traitement très poussé et ne pourrait en tout état de cause, être mise en œuvre que dans des cas très particuliers. Bien que l'électrodialyse mérite d'être citée dans le panel de techniques disponibles et bien qu'elle soit citée dans la bibliographie, nous l'écartérons de notre étude.

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

Ne disposant pas du recul nécessaire sur cette technique dans le cadre du traitement d'eau résiduaire industrielle, nous n'en estimerons pas le coût.

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

### AVANTAGES :

- Procédé bien maîtrisé pour un polluant ionisé donné (métaux principalement)
- A priori, réalisation plutôt onéreuse
- Intérêt économique dans le cas d'une valorisation de la matière concentrée et/ou du recyclage de l'eau traitée
- Si la pollution parasite (organique dissoute notamment) est limitée, possibilité d'extraire et de concentrer la pollution ionisée, pour recyclage de l'eau traitée : dans ce cas rejet "zéro" envisageable ce qui est un atout important vu les concentrations résiduelles visées sur les substances dangereuses concernées

### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Technique relativement jeune dans le traitement des effluents aqueux industriels
- Technique séparative réservée aux espèces ionisées
- Production d'un concentrat et d'effluents de lavages à retraiter ou à évacuer comme déchet liquide
- Pollution parasite peu tolérée (MES, poisons des membranes, substances dissoutes non ionisées)
- Nécessité d'une étape préalable de filtration
- Tests sur pilotes recommandés pour des effluents atypiques

## FILTRE A SABLE CONTINU

### DESCRIPTIF

#### ■ Filtre à sable conventionnel

Le principe de la filière consiste à faire passer l'eau sous pression à travers un lit filtrant (souvent du sable calibré) de 1 à 1,5 m d'épaisseur mis en place dans un filtre fermé. La vitesse de filtration (de passage) peut varier entre 5 et 15 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.h.

Les filtres fermés sont constitués d'un corps cylindrique en tôle d'acier garni d'une couche de matière filtrante.

Selon les constructeurs cette couche repose soit sur plusieurs lits de sable de granulation croissante depuis la partie inférieure ou bien sur un plancher crépiné. Diverses variantes sont rencontrées :

- **Filtres verticaux :**
  - Monocouche avec filtration de haut en bas ou de bas en haut,
  - Multicouches avec filtration de haut en bas ou de bas en haut.
- **Filtres horizontaux.**
- **Disposition particulière :** filtres doubles ou triples

Dans le cas de filtres multicouches avec percolation de haut en bas, on utilise successivement, comme milieu filtrant, une couche de matériau de taille effective élevée et de moindre densité (anthracite le plus souvent) et une couche de matériau plus fin mais plus dense (sable). De cette façon les impuretés pénètrent plus facilement dans la couche supérieure du filtre et la couche inférieure constitue une sécurité de fin de cycle.

La granulométrie du sable est variable suivant le type de filtration : 0,5 à 0,8 mm pour une filtration très rapide et de 0,8 à 1,2 mm pour une filtration normale.

L'épaisseur de la couche filtrante est variable suivant l'application. On pourra admettre des couches d'autant plus minces que le sable utilisé sera plus fin. Ainsi en filtration normale à 15 m/h avec un sable de taille effective de 0,95 mm, on peut utiliser une hauteur de 1,5 m.

Le fonctionnement du filtre à sable est discontinu et se compose d'un cycle de filtration suivi d'un cycle de lavage lié au colmatage du matériau filtrant par les matières en suspension présentes dans l'eau brute. Au début du cycle de filtration, les impuretés véhiculées s'accumulent dans la partie supérieure du lit filtrant. Quand le colmatage de cette partie du filtre commence, la perte de charge qui en résulte provoque la pénétration

progressive des particules dans les couches les plus profondes, jusqu'à atteindre la base du filtre. Il en résulte un « départ » des impuretés dans le filtrat : on dira que le filtre est « crevé ».

L'efficacité du traitement (de la filtration) peut être suivie par la mesure de la turbidité de l'eau filtrée.

Quand le filtre est encrassé (augmentation de la pression ou chute du débit), il faut procéder au lavage du matériau. Le lavage est réalisé à contrecourant et se compose généralement de trois séquences :

- un détassage à l'eau à petit débit pendant quelques minutes (2-5 minutes),
- lavage à l'air à grand débit et à l'eau à petit débit pendant 5 à 15 minutes,
- rinçage à l'eau à grand débit jusqu'à ce que l'eau évacuée soit claire.

Des modes de lavage différents peuvent être appliqués, en particulier dans les installations automatiques.

## ■ Filtre à sable continu

Il s'agit de procédés de filtration sur sable qui permettent de s'affranchir des séquences de lavage (nécessitant un arrêt après chaque cycle de production). Le lavage du matériau filtrant est réalisé, de manière continue sans arrêt de la production d'eau traitée.

L'objectif principal est la réduction la teneur en MeST et de turbidité ainsi que la pollution associée (présente sous forme particulaire ou colloïdale). L'effluent brut ou floculé est introduit en haut du filtre. Il descend au cœur de celui-ci jusqu'au système de distribution radial qui le répartit de manière uniforme à la base du lit de sable.

L'effluent percole en phase ascendante à travers le sable dans lequel les solides en suspension sont piégés tandis que le filtrat est évacué au sommet du filtre, par débordement au-dessus d'une déverse.

Le sable, contaminé par les solides, circule de haut en bas dans le filtre vers le fond du cône jusqu'à être aspiré dans l'air-lift extérieur. L'air-lift est alimenté par de l'air comprimé de manière à véhiculer le mélange sable / solides jusqu'à un système de lavage situé au sommet de la cuve.

Le sable y est alors lavé à contre-courant par une fraction ascendante de filtrat (eau de lavage) qui se charge en matière en suspension.

Le sable lavé pénètre ensuite dans la boîte d'isolation qui empêche tout contact entre filtrat et sable avant que ce dernier ne soit à nouveau utilisé pour la filtration.

L'eau de lavage chargée est évacuée par une déverse spécifique. Le niveau de cette déverse est réglable manuellement, mais reste toujours inférieur au niveau de la déverse du filtrat.

Les filtres continus sont généralement construits en inox et peuvent être montés en parallèle. Pour des débits importants, ils peuvent s'intégrer dans des modules en béton.

La granulométrie du sable utilisé est déterminée en fonction de l'objectif recherché. Les deux types de sables utilisés le plus couramment sont le TEN 0,75 ou le TEN 0,95.

## DIMENSIONNEMENT

Le dimensionnement d'un filtre à sable est réalisé sur la base d'une vitesse de filtration (charge hydraulique superficielle). Elle s'exprime en  $m^3/m^2/h$  (ou m/h) :

- Pour une filtration rapide : vitesse 30 – 50 m/h,
- Filtration normale : 15 – 30 m/h,
- Filtration lente 8 -12 m/h

Le choix de la filtration dépend du flux en matière en suspension dans l'effluent à traiter, de la hauteur et de la granulométrie du matériau de filtration.

## SUBSTANCES ET SECTEURS CONCERNES

Dans le traitement des eaux résiduaires, la filtration sur sable est souvent mise en place soit pour affiner la clarification (élimination des matières en suspension et colloïdes) d'une eau traitée préalablement par un autre procédé (physico-chimique ou biologique) soit pour protéger un étage de finition par charbon actif, ozonation ou résines échangeuses d'ions.

Dans le cas de l'étude, sa mise en place, peut être nécessaire pour éliminer les matières en suspension ou colloïdales et pour protéger des éventuels traitements de finition.

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

Débit à traiter (m <sup>3</sup> /h)	Investissement (k€) Hors bâtiment
< 10	30 - 50
10- 20	50 - 80
20 - 50	80 - 130
50 - 100	130 - 200

Les fournisseurs proposent des tailles standards de filtres à sable. L'installation de traitement peut être modulaire et adaptée aux débits à traiter

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

### AVANTAGES :

- **Traitement de base (pré-requis)** pour la pollution sous forme particulaire ou colloïdale (en teneur modérée)
- Application directe pour les métaux préalablement insolubilisés, les substances colloïdales et le cas échéant pour des substances ayant des affinités pour les MES présentes (cas particuliers)
- Peut s'envisager en finition de la séparation des MES en aval d'un décanteur de traitement physico-chimique ou en protection d'un étage de finition (charbon actif, membrane, ...)
- Principe simple - Fonctionnement automatisable
- Très bonnes performances sur les MES et colloïdes mais sans atteindre les niveaux requis pour les substances dangereuses concernées - Procédé supplémentaire à prévoir pour cela

### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Production d'eaux de lavages à retraiter (sur une filière physico-chimique existante en amont par exemple)
- Phases d'interruption lors des lavages sauf dans le procédé de filtration à lavage continu, sinon prévoir 2 unités identiques en parallèle
- Aucune action sur la pollution dissoute (cas de la plupart des substances dangereuses concernées aux niveaux de concentration observés)

## LES TECHNIQUES MEMBRANAIRES

### DESCRIPTIF

Les techniques membranaires sont des procédés de séparation physique mettant en œuvre des pellicules minces (film), semi-perméables, synthétisées à base de produits minéraux ou organiques.

Cette pellicule, appelée membrane constitue une barrière sélective, qui selon le diamètre des pores qu'elle contient, permet de séparer les constituants d'un fluide en fonction de leur taille. Le transfert d'un élément d'une phase vers une autre est effectué sous l'impulsion d'une force motrice qui peut être : la pression, un gradient de température ou un champ électrique.

Avec des applications de plus en plus fréquentes dans le traitement d'eaux usées industrielles, les techniques membranaires pourraient constituer une alternative intéressante pour piéger les éléments gênants susceptibles de s'opposer au recyclage total ou partiel de l'eau traitée. Le type de composés piégés par la membrane dépendra du seuil de coupure de celle-ci.

D'une façon générale, et sans rentrer dans les détails, on peut distinguer les techniques suivantes, en fonction de la taille des éléments à séparer, de la pression à appliquer et des substances à séparer :

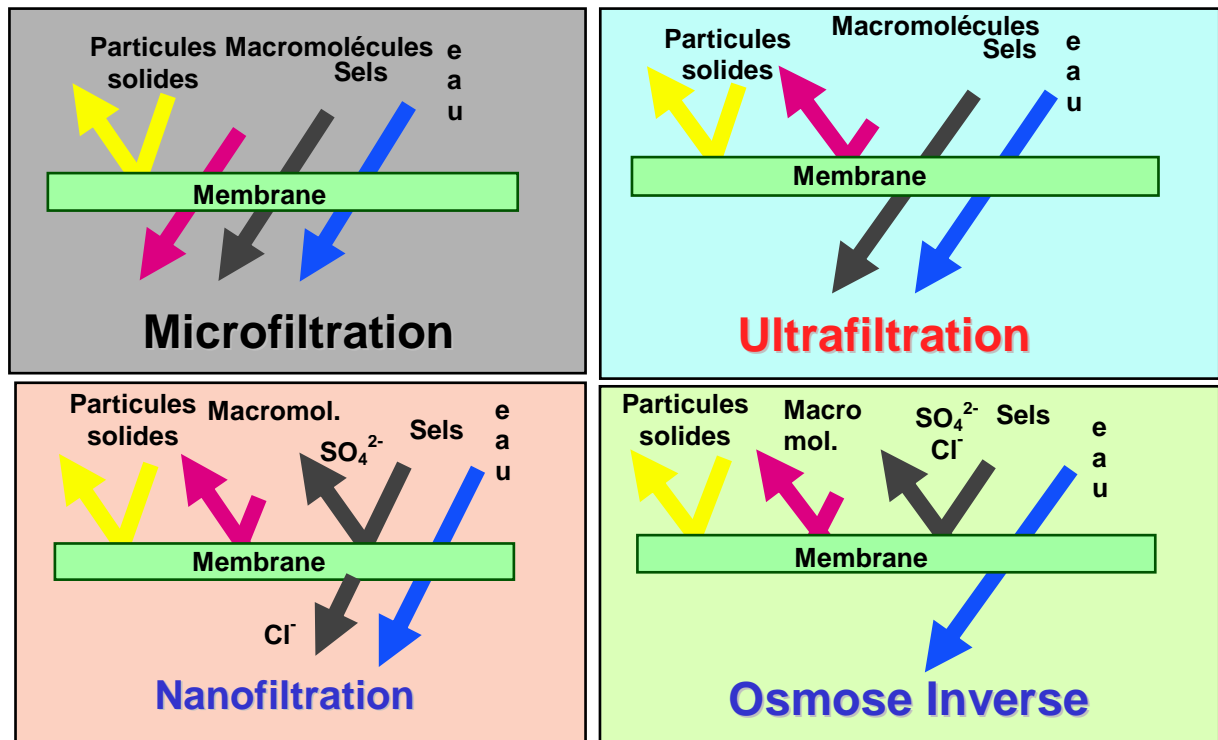
- la microfiltration,
- l'ultrafiltration,
- la nanofiltration,
- l'osmose inverse.

On note qu'en fonction du seuil de coupure :

- **la microfiltration ( $\mu F$ )** : retient des particules de plus petites tailles (0,1 – 10 $\mu m$ ) mais aussi les micro-organismes et les pathogènes,
- **l'ultrafiltration (UF)** : avec un pouvoir de coupure plus fin (0,1-0,01  $\mu m$ ), permet de retenir les virus et les matières organiques de grandes tailles,
- **la microfiltration et l'ultrafiltration** fonctionnent comme des tamis dans lesquels la rétention d'un élément ne dépend que des dimensions respectives des pores de la membrane et de l'élément à séparer,
- **la capacité de rétention de la microfiltration et de l'ultrafiltration peut être améliorée en précipitant les produits dissous et les agglomérant en particules de tailles plus importantes ne franchissant pas la membrane (coagulation et floculation des colloïdes, etc...),**



- **la nanofiltration** (0,01-0,001 $\mu$ m) et **l'osmose inverse** (< 0,001 $\mu$ m) sont réservées pour retenir les **substances dissoutes** (ions). La nanofiltration permet de piéger les éléments tri et bivalents et présente une efficacité moindre sur les monovalents. L'osmose inverse retient la plupart des substances dissoutes. Elle est souvent utilisée pour la déminéralisation, le dessalement et la production d'eau potable à partir de l'eau de mer. Ces deux procédés nécessitent par ailleurs un fonctionnement à des pressions plus élevées que la  $\mu$ F et l'UF.



Il existe deux types de membranes :

- les membranes minérales : utilisées pour le traitement d'effluents agressifs et des applications spécifiques (contraintes de température, de pH ou de lavages violents),
- les membranes organiques : moins chères que les membranes minérales mais utilisées pour le traitement d'effluents ne présentant pas d'agressivité importante (sensibles à la température, au pH et aux agents oxydants), souvent utilisées en osmose inverse.

En milieu industriel, le choix du type de membrane est souvent réalisé à la suite d'essais en installation pilote dynamique, sur une période suffisamment longue représentative de l'activité du site.

## DIMENSIONNEMENT

Le dimensionnement des installations de traitement par membrane est réalisé sur la base d'un flux hydraulique (défini par des tests laboratoire ou en installation pilote).

En fonction de la maille de coupure (taille des pores de la membrane : microfiltration, UF, Nanofiltration, Osmose Inverse), le débit traversier est défini en  $l/m^2.h$ .

A partir du débit à traiter et du débit de production, il est facile de déterminer la surface de filtration nécessaire.

Le tableau suivant permet de comparer les domaines d'application des différentes membranes (en comparaison avec un filtre à sable conventionnel) :

<b>paramètre</b>	<b>Filtration sur sable</b>	<b>Microfiltration (MF)</b>	<b>Ultrafiltration (UF)</b>	<b>Nanofiltration (NF)</b>	<b>Osmose Inverse (OI)</b>
<b>espèces retenues</b>	-particules -pollens	-colloïdes -micro-organismes -levures	-virus -matières organiques -polymères	-ions divalents -petites molécules organiques	-la plupart des éléments (sels) dissous
<b>tailles des pores (<math>\mu m</math>)</b>	> 10	0,1 - 10	0,1-0,01	0,01-0,001	< 0,001
<b>Pressions (bar)</b>	0,1-0,2	0,2-1	1-5	5-15	15-80
<b>flux (<math>l/m^2h</math>)</b>	2.000-10.000	150 -300	50 -200	15-50	15-30
<b>Application</b>	Clarification : réduction Mest	Clarification : réduction turbidité et colloïdes	Clarification : réduction turbidité, colloïdes et macromolécules	-adoucissement -élimination de la matière organique, des pesticides, de la couleur	Dessalement Traitement de finition pour réduire les teneurs en métaux (zéro rejet, recyclage, etc

Les flux et les pressions appliqués sont donnés à titre indicatif. Leur détermination avec précision, nécessite la réalisation d'essais de traitement en installation pilote dynamique sur une période suffisamment longue représentative de l'activité du site concerné.

## SUBSTANCES CONCERNES

Parmi les substances susceptibles d'être traitées par les techniques membranaires, on peut citer à titre indicatif et non exhaustif :

- Cadmium, Plomb, Nickel, Arsenic,
- Autres métaux,
- Mercure,
- Nonylphénols,
- 1, 2 dichloroéthane,
- en principe, toutes les molécules organiques concernées par l'étude.

Il est à noter que ces procédés n'étant pas sélectifs, ils permettront aussi l'élimination d'autres paramètres que ceux concernés par l'étude.

## SECTEURS CONCERNES

Les techniques membranaires peuvent être appliquées pratiquement dans tous les secteurs d'activité concernés sous réserve de quelques précautions ou traitement préalables :

- Réajustement du pH et de la température,
- Eviter de traiter des effluents contenant de produits entartrant ou trop colmatant (graisse, silicone, chaux, ...),
- Opérer éventuellement un prétraitement (préfiltration fine pour protéger les membranes, prévoir plusieurs étages de filtration, etc...),
- Adapter le type de membrane (organique ou minéral) aux caractéristiques de l'effluent.

L'application de ces techniques en finition (après les traitements prérequis) devrait permettre de restituer une eau de qualité conforme aux objectifs. Les traitements par membrane s'adaptent bien à des configurations variées tant au point de vue des substances à traiter qu'à celui des gammes de débit. Il conviendrait d'acquérir des données complémentaires sur les performances de traitement (teneurs résiduelles et surtout taux de conversion volumiques) portant spécifiquement sur les substances dangereuses afin d'en affiner le dimensionnement. En première approche, des essais de traitabilité en laboratoire sur un panel représentatif des secteurs d'activités sélectionnés pour la présente étude fournirait des orientations et permettrait à l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée & Corse d'apporter des éléments objectifs dans les décisions de financement.

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

A ce stade, nous avons estimé ces investissements sans tenir compte :

- Des spécificités du site industrielle (intégration dans la filière existante ou à proximité de la ligne de production dans le cas de traitement d'effluents spécifiques, etc,
- Du génie civil difficile à appréhender d'une manière globale (bâtiment dédié à l'installation, fondations spéciale,...)
- De l'éventuelle nécessité de mettre en place un cuve ou un bassin tampon.

Les tableaux suivant fournissent une estimation de l'enveloppe budgétaire à engager pour la mise en place d'une installation de traitement par membrane (par tranche de débit à traiter) :

### ■ Etage de microfiltration ou d'ultrafiltration :

Débit de production (m3/j)	Microfiltration (budget k€)	Ultrafiltration (budget k€)
<10	25	30
10- 30	40- 60	50- 70
30-50	60 - 80	70 - 100
50 - 100	80-110	100-130

A ces budgets, il faut intégrer environ 20 à 30 % pour de frais de montage, de mise en route, etc.

### ■ Etage de Nanofiltration ou Osmose Inverse :

Débit de production (m3/j)	Nanofiltration ou Osmose Inverse (budget k€)
<10	60 - 90
10 - 30	90 - 130
30 - 50	130 -180
50 - 100	180 - 250
100 - 200	250 -350
200 - 300	350 - 450
300 - 400	450 - 650

A ces budgets, il faut intégrer environ 25 à 30 % pour de frais de montage, de mise en route, etc.

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

### AVANTAGES :

- En théorie ces procédés sont applicables pour l'ensemble des substances dangereuses concernées, les obstacles se situant dans la définition des différents niveaux de traitement au sein d'une même installation (succession des porosités décroissantes), dans le choix des matériaux et dans les taux de conversion volumique pouvant être obtenus
- Adaptation facile en finition d'une filière existante (moyennant mise en place d'une protection par filtration)
- Production d'une eau traitée réutilisable généralement, même pour des usages moins nobles que l'usage initial
- Intérêt économique supplémentaire dans le cas (rare) d'une valorisation de la matière concentrée
- Très bonnes performances épuratoires (rétention totale envisageable) pour les substances concernées mais probablement au prix d'un taux de conversion volumique moyen (déchets liquides à retraiter en quantité importante)
- Qualité de l'eau traitée plutôt stable malgré des variations de la qualité en entrée - Rejet "zéro" envisageable si la réutilisation de l'eau traitée est possible
- Large gamme de matériaux (organiques ou minéraux) et de technologies disponibles (formes des membranes) permettant de s'adapter à la pollution à traiter

### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Sensibilité des membranes (organiques notamment) par rapport à certaines substances ("poisons") se fixant irréversiblement, dénaturant la membrane et dégradant ses performances à terme (d'où l'importance du choix du matériau) - Sensibilité aux sels et dépôts calciques - Sensibilité des membranes organiques aux pH extrêmes et aux températures élevées
- Production d'un concentrat (5 à 30% du volume entrant par étage en général) et d'effluents de lavages à retraiter ou à évacuer comme déchet liquide
- Coûts élevés des installations en investissement et en exploitation (gestion des concentrats et effluents de lavages, main d'oeuvre et énergie notamment)
- Essais pilotes préalables indispensables (performances, taux de conversion volumique)
- Prépondérance de l'expérience des fabricants pour un type de pollution donnée

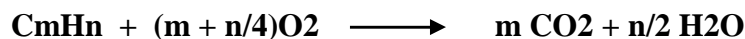
## OXYDATION / INCINERATION

### DESCRIPTIF

L'oxydation consiste à transformer les composés (molécules) potentiellement nuisibles ou toxiques à l'état de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O moins nuisibles en utilisant l'oxygène de l'air comme oxydant.

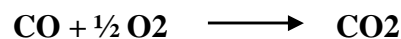
Tous les composés organiques volatiles peuvent être transformés par oxydation totale en composés inorganiques. Cependant, en présence d'autres atomes comme l'azote, le chlore ou le soufre, des polluants secondaires tels que NO, HCl, SO<sub>2</sub> ou chlore gazeux peuvent se constituer. Il faudra alors tenir compte de ces polluants secondaires et prévoir leur traitement.

L'oxydation des hydrocarbures (C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>) se déroule suivant la réaction chimique de base :

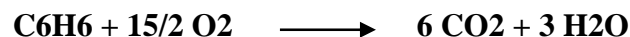


Exemples :

- monoxyde de carbone :



- benzène :



La réaction d'oxydation n'étant pas instantanée, il est nécessaire de porter le mélange de polluants et d'air à une température requise pendant une durée suffisante pour que la réaction s'opère et oxyder les polluants.

L'efficacité du traitement et ces performances sont liées au respect de la règle des trois T :

- **Température :**

Elle doit être supérieure à la température d'auto inflammation du polluant à oxyder (> 750°C pour une oxydation thermique) mais pas trop élevée pour limiter la production des NO<sub>x</sub>.

L'utilisation d'un catalyseur à base de métaux précieux (platine, palladium, rhodium) ou d'oxydes métalliques (oxydes de Cr, Fe, Mo, W, Mn, Co, Cu ou Ni) dans la chambre de combustion permet d'abaisser l'énergie d'activation, de travailler à des températures plus faibles que dans le cas d'oxydation thermique (250- 400°C au lieu de 750 – 800°C) et de limiter ainsi la consommation d'énergie.

- **Turbulence :**

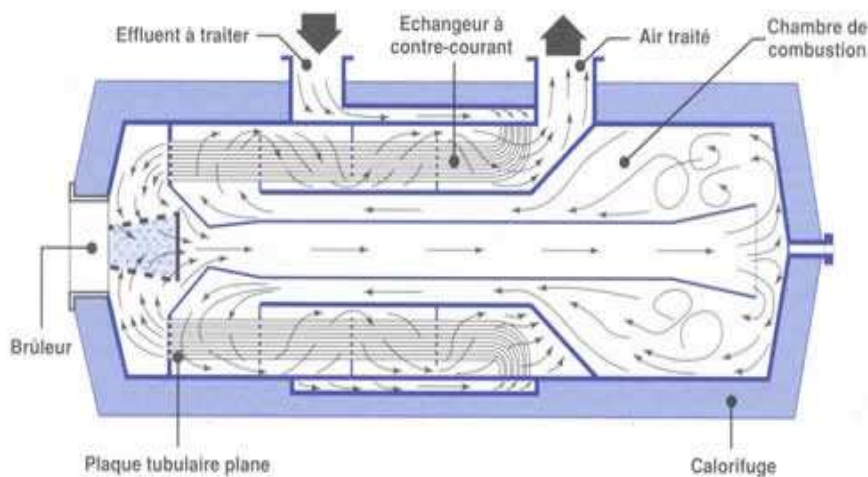
Le mélange entre les polluants et l'oxygène nécessaire à la réaction (> 16%) doit être le plus homogène possible. Ceci évite la formation de point froid..

- **Temps de séjour :**

Le temps de séjour des gaz à la température requise doit être suffisant (0.5 à 1.5 sec).

L'oxydation est souvent réalisée dans un incinérateur composé des principaux équipements suivants :

- Une chambre de combustion, avec ou sans lit de catalyseur, où a lieu l'oxydation,
- Un brûleur alimenté par un gaz d'appoint nécessaire au maintien de la température d'oxydation,
- Un système d'échange thermique permettant d'utiliser l'énergie produite lors de l'oxydation des COV pour réchauffer l'effluent à traiter.



## DIMENSIONNEMENT

Le dimensionnement est réalisé en fonction du débit d'air et du temps de séjour dans l'incinérateur

## SUBSTANCES CONCERNES

L'oxydation thermique peut être appliquée à tous les composés organiques volatiles.

Sa mise en œuvre nécessite une étape préalable de séparation et de collecte de ces composés sous forme gazeuse (stripping ou désorption du charbon) avant de les injecter dans l'incinérateur.

Si les effluents sont concentrés en d'autres substances non COV il est préférable de les incinérer directement sans en extraire préalablement les COV.

Dans le cadre de l'étude, les substances concernées par ce type de traitement sont :

- Le trichloéthylène,
- Le 1,2 dichlorobenzène,
- L'anthracène,
- Le fluoranthène,
- Les composés phénolés.

Il faut toutefois préciser que ce traitement n'est économiquement viable que pour des concentrations élevées en polluant. On le réserve en général quand la récupération d'effluents concentrés en polluants particuliers est possible. Dans ce cas, pour de petites quantités l'évacuation sous forme de déchets liquides vers un centre spécialisé doit être privilégiée.

## SECTEURS CONCERNES

L'oxydation thermique peut être appliquée dans le traitement d'effluents provenant de différents secteurs d'activité mettant en œuvre des composés organiques volatiles.

Dans le cadre de l'étude, ce type de traitement peut être mis en œuvre après une étape de stripping, sur les gaz de désorption thermique d'une installation de traitement au charbon actif ou pour des effluents concentrés.

Il peut être appliqué dans les secteurs suivant :

- Tout secteur engendrant des composés organiques volatiles,
- Différents sous secteurs de la chimie,
- Regroupement, prétraitement des déchets dangereux,
- Autres sites de traitement ou stockage des déchets.

La mise en place d'un incinérateur sur site doit être réservée aux établissements produisant de grandes quantités d'effluents concentrés en solvants divers (pour un solvant unique, un recyclage peut être étudié).



## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

Le coût d'investissement dépend essentiellement du débit (d'effluent gazeux) à traiter et de l'intégration ou non du traitement amont et aval dans le budget global.

En fonction du type d'incinérateur l'enveloppe budgétaire à engager peut être estimée à :

Système non catalytique : 50-70 k€/m<sup>3</sup>/h dont 40 –55 €/m<sup>3</sup>.h pour l'incinérateur

Système catalytique : 40 -60 k€/m<sup>3</sup>.h dont 35 -50 €/m<sup>3</sup>.h pour l'incinérateur.

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

### AVANTAGES :

- Peut s'appliquer en traitement de la phase gazeuse d'un stripping (pour les flux suffisamment importants)

### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Pas adapté à la destruction d'effluents aqueux dilués (cas généralement des substances dangereuses visées)
- A réserver aux cas de pollution très concentrée et apportant un pouvoir calorifique (surtout en traitement sur site)
- Maîtrise totale du pouvoir calorifique de l'alimentation
- Risque de consommation énergétique démesurée avec des effluents aqueux (complément en gaz naturel ou autre combustible)
- Externalisation souhaitable en co-incinération avec des effluents à pouvoir calorifique plus important

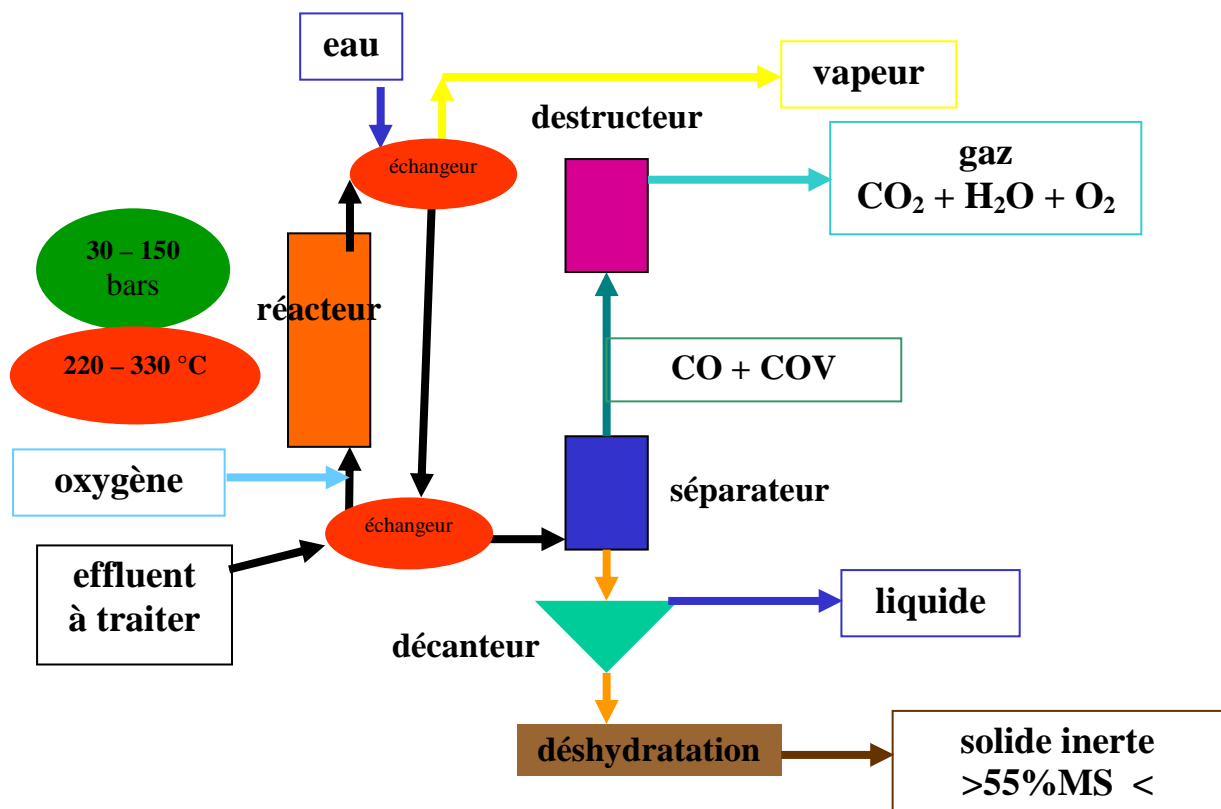
## OXYDATION PAR VOIE HUMIDE (OVH)

### DESRIPTIF

L'oxydation par voie humide (ou OVH) est un procédé d'oxydation des effluents de stations d'épuration ou de procédés industriels à haute pression (30- 150 b) et température élevée (220-330 °C).

L'OVH est mise en œuvre pour traiter les effluents à forte charge organique difficilement dégradable. L'agent oxydant est l'oxygène de l'air ou l'oxygène industriel.

La matière organique est transformée d'une part en gaz carbonique et en eau et d'autre part en composés organiques entièrement dégradables. Une très faible quantité de composés organiques difficilement dégradables est présente dans le résidu solide. Les proportions de ces divers composés dépendent de la composition de l'effluent à traiter et des paramètres d'exploitation.



Actuellement, peu de références sont disponibles pour juger de l'efficacité et des éventuelles contraintes de fonctionnement et de gestion de ce procédé.

Il semble par ailleurs que le fonctionnement de l'installation dans des conditions extrêmes de température et de pression exige l'utilisation d'équipements spécifiques résistants à ces conditions et à la corrosion (assez sévère).

## DIMENSIONNEMENT

Ce procédé serait principalement applicable pour traiter de faibles volumes d'effluent, concentrés en pollution organique peu ou pas biodégradable et éventuellement au traitement de boues non valorisables.

Le dimensionnement est réalisé sur la base du temps de séjour dans le réacteur. Ce temps de séjour peut varier de 30 à 60 minutes en fonction des caractéristiques des effluents à traiter.

## SUBSTANCES ET SECTEURS CONCERNES

Le traitement par OVH est une variante des procédés d'oxydation à hautes pression et température. Il peut être appliqué à toutes les substances oxydables organiques ou minérales.

Cependant, compte tenu des coûts élevés du traitement (à la fois en investissement et en frais de fonctionnement), sa mise en œuvre est actuellement très limitée (quelques rares références en France en réalisation ou en projet essentiellement dédiées au traitement de boues de stations d'épuration urbaines).

Cette technique fait actuellement l'objet d'un groupe de travail au sein du pôle de compétitivité Axelera (projet Rhodanos).

C'est probablement un procédé d'avenir. Son application sera probablement dédiée à des effluents spécifiques en faible volume (concentrats, bains de traitement contenant des composés organiques à forte concentration ou non biodégradables, boues polluées de station d'épuration, etc...).

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

Ce procédé novateur est breveté. Il est difficile actuellement de disposer de données précises et fiables sur ses performances réelles ainsi que sur le coût du traitement (investissement).

A titre d'exemple, pour le traitement de boues de station d'épuration urbaines, l'investissement est estimé entre 800 k€ et 1 million €/tonne de matière sèche.

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

### AVANTAGES :

- Oxydation complète des substances présentes

### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Procédé récent peu appliqué en traitement d'effluent industriel et sous licences ou brevets
- Pas adapté à la destruction d'effluents aqueux dilués (cas généralement des substances dangereuses visées)
- Faisabilité économique réservée à des cas particuliers (boues liquides, effluents concentrés)
- Fortes contraintes sur les matériaux (température et pression élevées)
- Validation de la faisabilité industrielle difficile pour un effluent donné (peu de pilotes)
- Fortes consommations d'énergie et d'oxygène
- Résidus liquides et solides à évacuer

## OXYDO-REDUCTION CHIMIQUE

### DESCRIPTIF

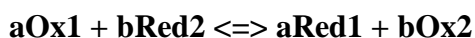
Les réactions d'oxydo-réduction sont utilisées pour modifier l'état physique de certains composés pour les rendre insolubles ou non toxiques.

Ces réactions (principalement l'oxydation) peuvent également dégrader les substances organiques pouvant par ailleurs présenter une mauvaise biodégradabilité.

Certains composés se présentent sous forme oxydée ou réduite et passent de l'une à l'autre par gain (réduction) ou perte (oxydation) d'électrons. Un système formé d'un accepteur ou d'un donneur d'électrons entre lesquels peut s'effectuer un transfert d'électrons de sorte qu'un des corps s'oxyde, tandis que l'autre est réduit, est appelé **système oxydo-réducteur**.



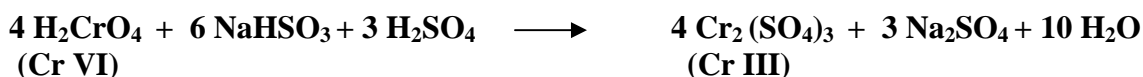
Le passage d'un élément d'une forme à l'autre se fait le plus souvent par utilisation d'un autre corps présentant lui-même les deux formes suivant la formule:



### Oxydation / réduction des espèces minérales :

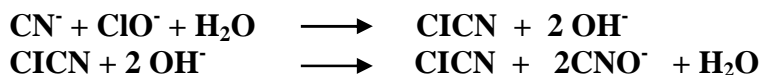
En pratique, le traitement consiste à ajouter à une eau contenant une substance à caractère oxydant ou réducteur, une quantité suffisante soit **d'un réducteur** soit **d'un oxydant** de manière à réaliser un échange électronique complet entre les deux composés. Ces réactions chimiques sont **mises en œuvre en particulier dans le traitement de détoxication** des effluents de galvanoplastie pour :

- La **réduction** des chromates (CrVI) par le métabisulfite de sodium en milieu acide en chrome trivalent (CrIII) précipitable sous forme d'hydroxyde, selon la réaction suivante :

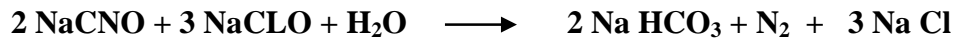


- L'**oxydation** en milieu basique par le chlore ou les peracides des cyanures (CN-) en cyanates (CNO) puis CO<sub>2</sub> et Azote gazeux.

L'oxydation au chlore (ou composés du chlore) est le traitement le plus utilisé, selon les réactions suivantes :



Avec un excès d'eau de Javel on aboutit à :



Dans d'autres secteurs industriels, le **traitement des sulfures** peut également s'envisager par oxydation.

### **Oxydation de la pollution organique :**

Selon le même principe réactionnel la pollution à dégrader joue le rôle de réducteur et est oxydée par un réactif oxydant. Les réactions génèrent des ruptures de liaisons chimiques au sein des molécules (les liaisons les plus faibles, moins énergétiques, sont cassées prioritairement).

Les composés sont dégradés en molécules de taille inférieure et à l'extrême peuvent être totalement minéralisés.

Ce procédé peut être envisagé en prétraitement (d'un étage biologique par exemple, l'oxydation améliorant la biodégradabilité des substances présentes) ou en traitement de finition (dégradation des molécules réfractaires au traitement principal ou à l'état résiduel).

## **DIMENSIONNEMENT**

### **Cas de la décyanuration / déchromation des effluents de traitement de surface :**

Le dimensionnement des installations de déchromation et de décyanuration doit tenir compte du temps de contact (ou de séjour) entre le réactif et l'effluent et des conditions de pH et d'oxydoréduction du milieu réactionnel :

- Pour le traitement du chrome au bisulfite de sodium, les conditions suivantes doivent être respectées :
  - Le temps de contact minimum dans le réacteur est de 15 minutes mais généralement, il est de 20 à 30 minutes,
  - Le pH du milieu réactionnel doit être compris entre 1,8 et 2,5.
- Pour le traitement des cyanures au chlore, les conditions suivantes doivent être respectées :
  - Le temps de contact dans le réacteur est généralement de 1h à 1,5h,
  - Le pH du milieu réactionnel doit être supérieur à 12 (pour éviter le dégagement de CNCl très toxique).

### **Oxydation chimique de la pollution organique :**

Ce procédé peut recourir à divers réactifs oxydants comme l'ozone, le chlore gazeux, l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène), l'eau de Javel (hypochlorite de sodium).

Pouvoir oxydant : ozone > eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) > chlore gazeux > eau de Javel > oxygène.

Le principe d'oxydation à l'ozone (ozonation) fait l'objet d'une fiche spécifique et n'est pas abordé ici.

Les temps de contact nécessaires et les conditions opératoires peuvent être déterminés en laboratoire ou sur pilote.

Ils dépendent des molécules à dégrader et de la nature des liaisons chimiques à rompre par oxydation.

Certaines liaisons chimiques ne peuvent être rompues que sous des conditions particulières (hautes températures, hautes pressions, présence d'un catalyseur, pH, combinaisons d'oxydants, couplage avec une irradiation par UV) pas toujours transposables à l'échelle industrielle.

Le réactif de Fenton (fer ferreux + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en milieu acide) est un réactif d'oxydation classique, très souvent testé au stade du laboratoire mais rarement transposé à l'échelle industrielle car ce procédé nécessite des concentrations stables en polluants et génèrent des boues (fer).

Le passage à l'échelle industrielle est à rechercher en priorité avec un réactif bon marché, en présence d'un catalyseur non polluant (retenu dans le réacteur), dans des conditions de pH et de température modérées.

## SUBSTANCES CONCERNES

Les procédés d'**oxydoréduction des espèces minérales** sont souvent appliqués pour éliminer le chrome (déchromatation) et les cyanures (décyuanuration) de certains effluents (traitement de surface). L'élimination de ces composés passe d'abord par une étape de réduction (chrome) ou d'oxydation (cyanure) puis une étape de précipitation des métaux sous forme d'hydroxyde avant la clarification de l'eau traitée (décantation).

Dans le cadre de l'étude, seul le chrome est concerné.

Les procédés d'**oxydation des espèces organiques** peuvent concerner l'ensemble des substances organiques dangereuses, à des niveaux de performances variables.

Quatre niveaux de traitabilité peuvent être évoqués :

- Composés facilement oxydables (65 à 100%) : amines, composés aromatiques, tanins, organo-stanniques,
- Composés moyennement oxydables (30 à 65%) : alcools, dichloroéthane, dichlorobenzène,
- Composés difficilement oxydables (15 à 30%) : acides carboxyliques, hydrocarbures insolubles,
- Composés réfractaires : pentachlorophénol, tétrachlorure de carbone.

## SECTEURS CONCERNES

En dehors du secteur de traitement de surface, des tanneries ou des mines pour l'oxydation / réduction des polluants minéraux, les secteurs suivants sont susceptibles d'être concernés par l'oxydation de la pollution organique : chimie, pharmacie, papeterie, cosmétique, pétrochimie, électronique, pétrochimie, raffinerie.

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

### Traitements de détoxification (traitement de surface, tanneries) :

Débit à traiter	Investissement (k€) Hors bâtiment
< 1 m <sup>3</sup> /h	Traitement discontinu : 20 - 50
1 à 10 m <sup>3</sup> /h	50 - 100
10 à 20 m <sup>3</sup> /h	100 - 150

### Traitements d'oxydation de la pollution organique :

Il n'y a pas de coûts standards pour ce type de procédé, qui demande en général moins d'investissements qu'une installation d'ozonation (procédé concurrent).

A titre d'exemple – Oxydation catalysée à l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, double étage avec réchauffage et régulation du pH, temps de séjour 1/2h :

Débit à traiter	Investissement (k€) Hors bâtiment
5 m <sup>3</sup> /h	750

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

### AVANTAGES :

- L'oxydation chimique est le traitement de base du chrome notamment, mais nécessitant une étape de finition vu les teneurs résiduelles visées
- Oxydation chimique applicable à l'ensemble des substances organiques mais avec des performances ou des conditions opératoires pouvant varier dans de larges proportions
- Simplicité du principe
- Possibilité de couplage de plusieurs techniques d'oxydation (réactifs combinés, ozonation, UV) pour atteindre les objectifs
- Souplesse de fonctionnement

### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Nécessité de tests de faisabilité en laboratoire avec évaluation de la cinétique des réactions en jeu
- Peu de retour d'expérience en traitement de la pollution à très faible teneur (10-500µg/l) - Dans ces conditions les cinétiques de réaction seraient très faibles et difficiles à amorcer, réduisant donc la faisabilité pour un traitement en finition
- Certaines substances réfractaires au traitement



- Procédés onéreux en exploitation si l'oxydant retenu n'est pas bon marché et si les conditions de fonctionnement sont exigeantes (catalyseur à renouveler, température et pH) ou également dans le cas d'une pollution globale importante consommatrice en oxydant (ammonium par exemple)
- Risques de formation de produits intermédiaires aux caractéristiques polluantes différentes voire toxiques
- Les réactifs d'oxydation sont dangereux

# PERVAPORATION

## DESCRIPTIF

La pervaporation est un procédé de séparation des constituants d'un mélange liquide, par vaporisation partielle à travers une membrane dense présentant une affinité préférentielle pour l'un des constituants.

Le principe de séparation repose sur une différence d'affinité chimique du matériau des membranes envers les divers constituants du mélange.

Ce procédé met en jeu 3 étapes principales :

- l'adsorption en face amont de la membrane,
- la diffusion d'un soluté en phase liquide à travers la membrane,
- la désorption en phase gazeuse sur la face aval.

Le composant à extraire est vaporisé à travers la membrane, puis collecté à très basse pression dans un récipient sous vide. Le perméat est ensuite condensé et évacué. La force de transfert est ici la **différence des pressions de vapeur** du ou des composants perméés entre la face amont et la face aval de la membrane.

Les membranes de pervaporation sont des membranes **organiques denses**. Elles sont essentiellement de deux types : hydrophiles ou organophiles.

- Les membranes hydrophiles ont une forte affinité pour l'eau qui les traverse bien plus facilement que les matières organiques préférentiellement retenues. Elles sont donc utilisées pour déshydrater des solvants organiques,
- Les membranes organophiles ont une affinité pour les molécules organiques bien plus forte que pour l'eau, qui dans ce cas, est majoritairement retenue. Elles sont donc utilisées pour extraire des composés organiques dilués de milieux aqueux.

## DIMENSIONNEMENT

Une unité de pervaporation est caractérisée par la sélectivité des membranes, indiquant la capacité du matériau membranaire à séparer un mélange de produits, et par la densité de flux de perméat à travers la membrane. Généralement, elle est de quelques centaines de gramme à quelques kilogrammes par mètre carré de membrane.

Le choix des membranes et le dimensionnement de l'installation nécessitent la réalisation d'essais de traitement.

## SUBSTANCES CONCERNES

Les principales applications de la pervaporation concernent :

- Déshydratation de solvants neutres et de mélanges de solvants (alcools, esters, cétones, etc),
- Déshydratation à partir d'amines et de mélanges d'amines (TEA, pyridine...)
- Déshydratation à partir d'acides organiques ou de mélanges contenant des acides organiques,

On trouve également des applications dans le traitement des effluents:

- Traitement des effluents, la dépollution des effluents aqueux,
- Séparation des solvants organiques contenus dans l'eau, pour la récupération et le recyclage des eaux qui contiennent des solvants,
- L'épuration et le recyclage des solvants contenus dans l'eau provenant de cabines de peinture, ayant subi au préalable une floculation visant à séparer les solides contenus.

Dans le cadre de l'étude la pervaporation peut concerner les solvants organiques et principalement les COV.

## SECTEURS CONCERNES

La pervaporation est essentiellement utilisée dans **l'industrie chimique, pétrochimique et pharmaceutique**.

On peut également trouver des applications dans le traitement des effluents de traitements de surface, ou dans l'industrie des vernis.

Dans le cadre de l'étude, quelques secteurs d'activité pourraient être concernés :

- Chimie organique,
- Pétrochimie,
- Secteur d'extraction de parfums et huiles essentielles,
- Traitement de surface,
- Fabrication de peinture,
- Tout secteur mettant en œuvre des solvants dans son process.

Ce procédé est peu mis en œuvre dans le traitement des eaux (exemples : BASF, CEBAL). Il est toutefois cité dans certaines publications des procédés par pervaporation pour le recyclage ou la concentration de solvants contenus dans des eaux de lavages ou des déchets. Cette technique pour le traitement des eaux est donc peu maîtrisée. Dans le cadre de notre étude nous l'écartérons du panel des techniques recommandées.

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

La pervaporation est un procédé plutôt récent (datant de 1980) couvert par de nombreux brevets. De ce fait, il est difficile de trouver des données précises concernant le dimensionnement des installations, les performances et le coût du traitement, surtout pour une application en traitement des effluents aqueux.

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

### AVANTAGES :

- Applicable aux COV en concentrations importantes

### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Peu développé en épuration des effluents aqueux (plutôt en récupération de solvants en teneurs importantes)
- Peu recommandé pour le traitement des polluants en faible teneur
- Faisabilité non établie pour l'obtention de teneurs résiduelles faibles (1-100µg/l)
- Procédés particuliers couverts par des brevets

# PHYTOREMEDIATION

## DESCRIPTIF

La phytoremédiation consiste à utiliser des plantes pour traiter ou stabiliser les polluants dans les sols, ou pour traiter les eaux usées. Suivant différents processus : dégradation, transformation, volatilisation ou stabilisation. D'une manière générale, les composés inorganiques sont immobilisés ou extraits alors que les composés organiques sont dégradés.

Il existe différents type de phytoremédiation :

- **Phytoextraction :**

Les plantes sont utilisées pour extraire les polluants (essentiellement les métaux biodisponibles) et de les stocker dans leur biomasse, de préférence dans les parties récoltables (transfert vers les parties aériennes). Les plantes sont par la suite récoltées et incinérées. Certaines plantes hyper-accumulatrices ont été mises en évidence.

- **Phytostabilisation :**

Elle consiste à réduire la mobilité des polluants essentiellement métalliques par absorption et précipitation et de prévenir, ainsi leur migration (biodisponibilité, lessivage, réenvols ...). La stabilisation a lieu essentiellement dans les racines et dans les zones périphériques des racines. Cette technologie est particulièrement adaptée pour la réhabilitation des sites présentant des problématiques de réenvols de sols de subsurface (terrils, sols nus, décharges ...).

- **Phytodégradation :**

Certaines plantes ont la capacité de dégrader certains composés organiques par les enzymes produites dans leur métabolisme. Cette dégradation peut avoir lieu dans la plante (ce qui suppose alors l'adsorption du contaminant au préalable), ou en dehors de la plante via la production d'enzyme extra-racinaire (exsudats).

- **Phytostimulation :**

Le procédé se base sur les nombreuses interactions et échanges naturels entre les plantes et les microorganismes (synergies). La phytostimulation consiste en une stimulation de l'activité de biodégradation des polluants organiques au niveau des racines (rhizosphère), notamment via l'augmentation de l'infiltration des eaux et à l'aération lors du développement du système racinaire.

• **Phytovolatilisation :**

Certaines plantes ont la capacité d'adsorber puis d'éliminer par transpiration (volatilisation) certains polluants inorganiques (Hg, Se ...) ou organiques (Trichloroéthylène, etc...).

L'avantage de ce procédé est que les polluants ne restent pas concentrés dans les plantes ; par contre, les polluants sont dispersés dans l'atmosphère.

## DIMENSIONNEMENT

Les procédés de phytoremédiation se base surtout sur la sélection et le choix de la (des) plante(s) adaptée(s) au site et à sa pollution.

Par ailleurs, différents points doivent être pris en compte :

- la tolérance de l'espèce au contaminant,
- la capacité d'adsorption et d'accumulation de la plante,
- la profondeur des racines par rapport à la profondeur des sources de pollution,
- le rythme de croissance (biomasse, densité racinaire, surface de feuillage...),
- éventuellement la capacité à synthétiser des enzymes dégradant le polluant,
- la filière d'élimination envisagée.

## SUBSTANCES CONCERNES

En dehors des eaux usées urbaines, les polluants les plus couramment traités par phytoremédiation sont les métaux/métalloïdes ainsi que les radioéléments.

Par ailleurs, des traitements sur les autres substances inorganiques (fertilisants, nitrates) ainsi que sur des substances organiques (hydrocarbures, phénols, pesticides, COV, COHV, SCOV, SCOHV, TNT) sont évoqués dans la bibliographie.

Dans le cadre de l'étude le mercure pourrait être concerné par ce traitement.

## SECTEURS CONCERNES

En faisant référence à la bibliographie, les applications seraient nombreuses aux Etats-Unis et au Canada, surtout dans le domaine de traitement de sites et sols pollués ainsi qu'en dépollution de nappe. Ce procédé pourrait concerner les secteurs d'activité susceptibles de rejeter des effluents contenant des métaux ainsi que certains composés organiques.

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

En France l'application de ce type de traitement est plutôt récente, il est plutôt utilisé pour l'épuration des eaux usées domestiques (stations de capacité inférieure à 2000 EH), ou en traitement tertiaire, ou pour l'aménagement de jardins filtrants. L'application de ce procédé au traitement des effluents industriels est encore peu développée, et donc avec un faible retour d'expérience pour le moment.

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

### AVANTAGES :

- Procédés déjà utilisés en dépollution de sites et sols pollués, donc avec un a priori favorable pour le traitement des substances dangereuses concernées

### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Très peu de retour d'expérience en traitement des effluents industriels et encore moins sur le traitement des micropolluants
- Risque de transfert de pollution vers l'atmosphère lors de l'élimination par transpiration des plantes
- Nécessité de définir l'espèce végétale la mieux adaptée au(x) polluant(s) à traiter
- Forte emprise au sol en général
- Masse végétale polluée à évacuer pour destruction (fixation des polluants)

# STRIPPING

## DESCRIPTIF

Il s'agit d'une opération par laquelle un soluté gazeux est chassé de l'eau par l'action d'un autre gaz appelé gaz laveur et dont le rôle est de provoquer dans la phase gazeuse une chute de la pression partielle du constituant à éliminer et d'entraîner ainsi son dégazage. Réalisé à la température ambiante ou à des températures supérieures à 100 °C (en utilisant la vapeur d'eau comme gaz laveur) le stripping réalisé dans des colonnes à garnissage peut concerner l'élimination de composés volatils, des produits soufrés (sulfures et mercaptans) et de l'ammoniac. Dans ce dernier cas, il sera nécessaire de réajuster le pH du milieu réactionnel pour transformer l'ammonium (présent dans la phase aqueuse) en ammoniac (évacué dans la phase gazeuse).

L'effluent chargé de composés volatils est introduit en partie haute de la colonne de stripping.

Il existe deux types de colonne de stripping :

– **Colonne à garnissage :**

Elle est remplie d'un matériel sur lequel des gicleurs répartissent l'eau qui ruisselle à travers les éléments de garnissage sous l'effet de la gravité. Un ventilateur propulse de l'air en sens contraire (vers le haut) à travers le lit de garnissage. Le matériel de remplissage permet d'augmenter la surface d'échange entre les phases (liquide et gazeuse). Cette conception est la plus fréquemment utilisée pour l'élimination des polluants comme les hydrocarbures chlorés (Tétrachloréthylène, Trichloréthylène) et des hydrocarbures aromatiques (Benzène, Toluène, Xylène),

– **la colonne à plateaux perforés (strippeur compact) :**

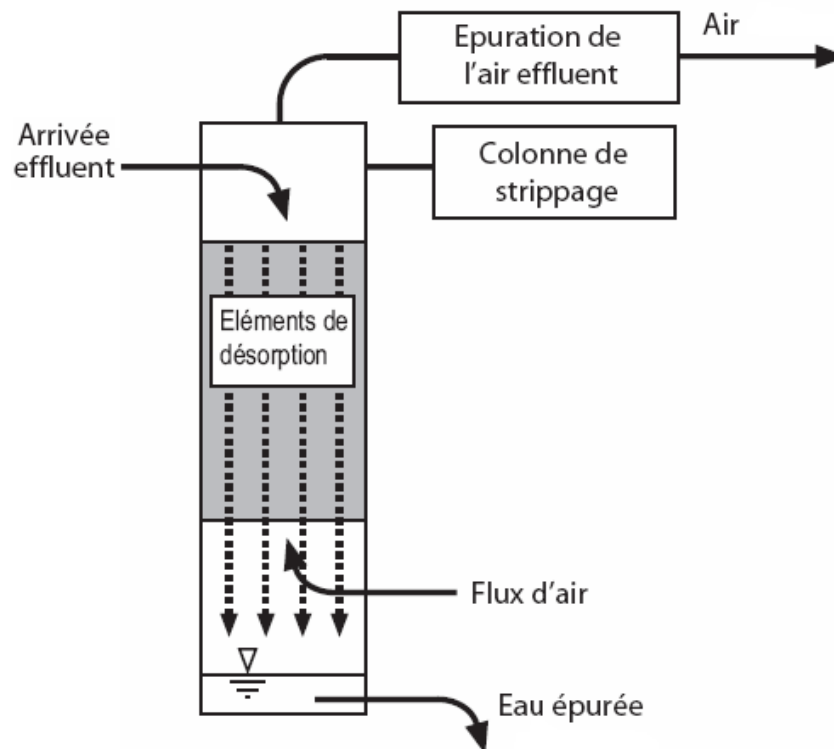
Elle comprend un ou plusieurs tamis superposés (plateaux). L'eau est épanchée sur le tamis supérieur. De l'air est introduit depuis le bas dans la couche liquide, à travers les trous du tamis, en quantité telle que l'eau ne peut pas "ruisseler" à travers le tamis jusqu'au niveau sous-jacent, mais doit passer par un déversoir (trop-plein). L'échange de substances se fait aux interfaces air-liquide générées dans le lit bouillonnant à chaque étage.

Les solvants volatils sont transférés de l'eau à l'air – ils sont « désorbés » – et transportés vers le haut (éventuellement sous vide). L'air effluent quitte l'installation de stripping en partie haute de la colonne, puis il est épuré, tandis que les gouttes d'eau sont retenues par un séparateur adéquat. Le stripping constitue une étape intermédiaire de traitement des composés volatils. Une fois séparés et collectés en partie haute de la colonne de stripping, ces composés sont :

- soit adsorbés (sur charbon actif par exemple) avant d'être détruit (oxydation ou incinération),
- soit directement détruits (oxydation ou incinération).



Schéma général du procédé :



## DIMENSIONNEMENT

Le dimensionnement d'une colonne de stripping est basé sur le temps de contact.

La hauteur de garnissage nécessaire pour les gaz très peu solubles est calculée par le produit de la hauteur d'unité de transfert et du nombre d'unité de transfert. La hauteur d'unité de transfert dépend essentiellement des caractéristiques du garnissage. C'est la surface spécifique du matériau de remplissage (ou des bulles générées dans les tamis) qui détermine la hauteur de l'unité de .

Pour les gaz très solubles la hauteur de garnissage est obtenue par le produit entre le nombre d'étages théoriques et la hauteur équivalente à un plateau théorique. Cette dernière dépend de des caractéristiques du garnissage. Le nombre d'étages théoriques est déterminé par un calcul analytique ou graphique.

Plus le débit volumique à épurer est important, plus le diamètre de l'installation doit être grand. De même, plus la charge polluante est importante, plus la colonne de stripping doit être longue. Les installations de stripping sont généralement construites en matière plastique.

## SUBSTANCES CONCERNES

Le stripping est souvent mis en œuvre pour le traitement des composés volatils. Ces produits peuvent être issus des matières premières consommées sur le site ou être générées en temps que sous produits.

Dans le cadre de l'étude, les substances concernées sont :

- Le chloroforme,
- Le tétrachloroéthylène,
- Le trichloroéthylène
- Le 1,2 dichloroéthane,
- Le dichlorobenzène,
- Le benzène,
- Le toluène,
- Le xylène,
- le stripping des HAP est appliqué en dépollution de sol et donc peut être une solution sur les effluents (HAP les plus volatiles : anthracène, ...)
- Les BTeX,
- Les hydrocarbures légers.

## SECTEURS CONCERNES

Le traitement par stripping peut concerner toutes les activités qui utilisent ou qui produisent (en produit fini ou sous-produit ou en déchet) des composés volatils.

Dans le cadre de l'étude, il peut être mis en œuvre dans les secteurs d'activité suivant :

- Les sites de mélange et conditionnement des produits pétroliers,
- Les sous-secteurs de la chimie,
- La chimie organique,
- Le raffinage,
- Tout autre secteur utilisant des solvants ou composés dérivés du pétrole.

Le stripping permet d'atteindre de bonnes performances épuratoires. Cependant les concentrations visées (10 x NQE) étant très faibles pour les composés susceptibles d'être traités par stripping, il faudra envisager un traitement complémentaire. Par conséquent, sauf cas particulier (pré-traitement d'effluents très chargés en composés volatils), ce traitement ne constituera pas a priori une solution technico-économique compétitive.

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

Débit à traiter (m <sup>3</sup> /h)	Investissement (k€)
	Hors bâtiment
< 1	150 - 200
1 - 5	200 - 300
5 - 10	300 - 600

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

### AVANTAGES :

- Bons retours d'expérience sur les solvants volatils mais à des teneurs importantes par rapport aux niveaux résiduels recherchés ici

### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Risque de surdimensionnement (longueur de colonne) pour l'obtention des performances requises (de l'ordre de 100µg/l), donc peu compétitif a priori
- Traitement complémentaire de finition à envisager plutôt, pour ne pas surdimensionner l'installation (charbon actif par exemple)
- Nécessité d'un traitement de l'air strippé (condensation ou piégeage par adsorption), donc production d'un déchet à retraiter

# TRAITEMENT A L'OZONE

## DESCRIPTIF

L'ozone est une forme allotropique de l'oxygène. C'est une molécule formée de trois atomes d'oxygène dont le symbole est O<sub>3</sub>. Dans les conditions usuelles d'utilisation, il est à l'état gazeux et soluble dans l'eau. C'est un oxydant puissant et donc chimiquement instable dans les mélanges gazeux et liquides.

L'ozonation est un traitement chimique par oxydation. Il est considéré comme l'un des oxydants les plus puissants (avec le chlore et l'eau oxygénée). L'utilisation de réactifs chimiques oxydants pour le traitement des eaux a concerné, à l'origine, la stérilisation de l'eau ou plus exactement, la destruction des germes pathogènes.

L'ozone a l'avantage de permettre des actions complémentaires dans la destruction d'un grand nombre de micropolluants et dans l'amélioration des goûts, des odeurs et dans la destruction des couleurs.

Il trouve son application dans certaines industries comme les papeteries pour blanchir le papier. A l'exception de son utilisation pour la désinfection de l'eau potable ou en traitement de finition pour décolorer des rejets de stations d'épuration d'effluents textiles, son application dans la dépollution d'effluent est plutôt rare (pour des raisons économiques).

L'ozone est un réactif multifonctionnel :

- Il détruit des composés toxiques tels que les cyanures et les phénols,
- Il attaque les colorants organiques naturels (acides humiques, tanins, lignines...) et artificiels responsables de la coloration des eaux,
- Il réagit de manière sélective avec les composés organiques contenus dans l'eau et il les transforme en matières plus faciles à décomposer par traitement biologique ultérieur.

La chimie de l'ozone dans l'eau est gouvernée par deux types de réaction :

- Il peut agir directement sous sa forme moléculaire,
- Il peut être décomposé par différents mécanismes, conduisant à la formation du radical hydroxyde OHO, agent oxydant plus puissant que l'ozone lui-même (potentiel d'oxydoréduction de 2,80 V/ENH dans le cas de OHO, 2,08 V/ENH dans le cas de O<sub>3</sub>).

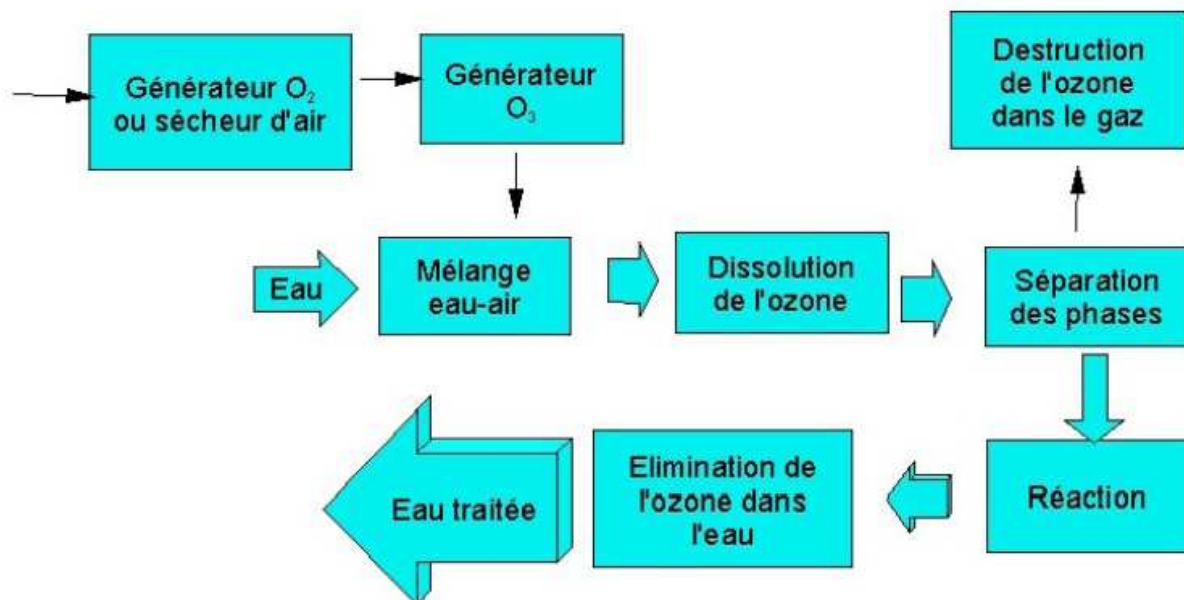
Ainsi, sont développés aujourd'hui des procédés dits d'**oxydation avancée** dont le principe commun est la promotion de la formation du radical hydroxyle.

On peut citer :

- l'ozonation à pH basique,
- le couplage  $O_3/H_2O_2$ ,
- l'activation photochimique par l'irradiation ultraviolette couplée aux oxydants  $O_3$  et /ou  $H_2O_2$ ,
- L'ozonation catalytique permet d'obtenir des abattements de DCO dure supérieurs à ceux de l'ozonation seule tout en limitant significativement la consommation d'ozone et augmentant les cinétiques réactionnelles.

Pour éviter une surconsommation d'ozone (optimisation du frais d'exploitation), il est recommandé d'éliminer (ou au moins réduire) les matières en suspension de l'effluent à traiter. En effet, celles-ci sont très consommatrices d'ozone.

Schéma de principe d'un système d'ozonation :



## DIMENSIONNEMENT

Le dimensionnement d'une installation d'ozonation (générateur d'ozone) est réalisé sur la base de la consommation (besoin) en ozone. La consommation en ozone dépend du type et de la charge de pollution à traiter (DCO, métaux, composés organique, etc).

L'efficacité du traitement nécessite aussi un temps de contact minimal de 30 minutes. Par exemple, la quantité nécessaire d'ozone pour éliminer (en traitement de finition) d'un gramme de DCO varie de 20 à 30 g d' $O_3$ . Ce taux de traitement est variable en fonction des composés présents dans l'effluent à traiter et des objectifs de qualité à atteindre (traitement total ou partiel).

La quantité d'ozone nécessaire et le temps de contact sont souvent déterminés après la réalisation d'essais au stade laboratoire ou en installation pilote dynamique.

## SUBSTANCES CONCERNES

N'étant pas sélectif, l'ozone est susceptible d'oxyder tout composé réducteur (composé organique, métaux, colorants, etc). L'oxydation peut être plus ou moins poussée pour aboutir soit à des composés (structure intermédiaire : molécules moins complexes mieux biodégradables) soit à des structure élémentaires (gaz, oxydes métalliques, etc). Dans le cadre de l'étude, ce traitement peut concerner les paramètres suivants :

- Naphtalène,
- Octylphénols (para tert octylphénol),
- Chlorophénols,
- OHV (organohalogénés volatiles),
- Métaux

## SECTEURS CONCERNES

Le traitement par l'ozone peut être appliqué dans beaucoup de secteurs d'activité. Dans le cadre de l'étude, ce traitement peut concerner :

- L'industrie de chimie organique
- L'industrie du papier
- L'industrie des peintures et pigments.
- tout autre secteur susceptible d'utiliser des métaux ou des substances organiques polluantes

Il est difficile d'envisager un traitement à l'ozone seul. Par contre cette technique peut être mise en œuvre en tant que traitement de finition ou en traitement de pré-oxydation sur des effluents particuliers (plutôt dilués) en amont d'un procédé classique (traitement biologique par exemple).

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

Il est difficile d'évaluer des coûts qui dépendent bien sûr du débit mais aussi de la quantité d'ozone à produire. On peut toutefois évoquer les ratios suivants:

- 50 à 150 Euros HT par gO<sub>3</sub>/h
- 2 à 3 g d'O<sub>3</sub> par g de DCO)

Exemple en finition : 10 m<sup>3</sup>/h, 50 mg/l de DCO, 3\*50\*10=1500gO<sub>3</sub>/h soit 75 à 225 k€HT.

Les fournisseurs d'installations proposent des tailles standards d'ozoneurs adaptés pour fournir différentes gammes de débit (g d'ozone par heure) allant de quelques grammes 2 -3 grammes d'O<sub>3</sub>/h jusqu'à quelques centaines de kg.

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

### AVANTAGES :

- Large spectre d'action sur les substances organiques et sur les métaux (formation d'oxydes particulaires)
- Procédé en constante évolution pour le traitement épuratoire des eaux résiduaires industrielles (ozonation catalytique par exemple)
- Couplage possible avec d'autres techniques d'oxydation (peroxygène, UV, ...) ou d'autre procédés épuratoires, mais en augmentant la complexité et les coûts
- Meilleure efficacité sur les molécules plutôt réfractaires aux autres techniques d'oxydation - Performances de traitement faibles à très bonnes selon les substances
- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle
- Fort potentiel de développement futur des procédés d'oxydation avancée de façon générale, en couplage avec d'autres techniques

### INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Nécessité de réduire les MES et la pollution parasite pour optimiser la consommation en ozone (pas de sélectivité)
- Pas adapté en cas de forte pollution dissoute - D'un autre côté, pour les effluents très dilués les cinétiques de réaction seraient très faibles et difficiles à amorcer, réduisant donc la faisabilité pour un traitement en finition
- En épuration industrielle, faisabilité économique réservée à certaines applications (finition, ou prédégradation si la teneur en pollution est limitée (DCO<500mg/l))
- Nécessité de tests de faisabilité en laboratoire avec évaluation de la cinétique des réactions en jeu
- Risque de synthèse de produits d'oxydation toxiques en cas de réactions incomplètes

# TRAITEMENT BIOLOGIQUE

## DESCRIPTIF

Le traitement biologique consiste à mettre en contact, sous des conditions contrôlées de pH et de température, le substrat carboné (pollution organique apportée par les effluents) et une biomasse épuratrice utilisant ce substrat dans son métabolisme.

Les caractéristiques des effluents à traiter et les niveaux de rejet exigés dans l'eau traitée conditionnent le choix et le dimensionnement de la filière.

Sans rentrer dans les détails de l'ensemble des filières de traitement biologique, on peut distinguer :

- Les traitements biologiques aérobies,
- Les traitements biologiques anaérobies.

## TRAITEMENTS BIOLOGIQUES AEROBIES

Les processus de biodégradation du substrat carboné (DCO, DBO5) par les microorganismes se déroulent en présence d'oxygène sous des conditions définies de pH et de température. On distingue :

- *Le traitement biologique par culture fixée (peu ou pas applicable dans le cadre de l'étude) :*

Il s'agit de mettre en contact les effluents à traiter avec une biomasse fixée sur un support minéral ou synthétique. Parmi les principales filières on peut distinguer :

- Les lits bactériens :

Les effluents distribués en haut du réacteur (tour de 3 à 4 mètres) "ruissellent" sur du matériau plastique tapissé d'un film de biomasse épuratrice. L'apport d'oxygène est assuré par l'effet cheminé du réacteur. Ce type de traitement est souvent utilisé comme premier étage pour réduire entre 50 et 70 % de la charge polluante d'effluents concentrées avant leur admission sur un traitement de finition par boues activées.

- Les biofiltres :

Les effluents à traiter traversent (flux ascendant ou descendant) un lit composé de matériaux filtrants (sables, argiles expansées, etc) sur lequel est fixée une biomasse épuratrice. L'apport d'oxygène est assuré par aération à la base du réacteur (ouvrage de 3 à 4 mètres de hauteur).



Ce type de traitement est souvent appliqué dans le cas d'effluents faiblement chargés ou pour traiter l'azote.

○ ***Le traitement biologique par culture libre :***

Ce traitement biologique est le procédé le plus appliqué dans l'épuration des eaux usées résiduelles urbaines et industrielles. **Dans le cadre de l'étude, le traitement par boues activées constitue l'un des principaux étages prérequis de la filière de traitement.** En effet, compte tenu des concentrations à atteindre, sauf cas particuliers il sera nécessaire de mettre en œuvre un traitement de finition. Ce dernier doit le plus souvent être appliqué sur des effluents débarrassés des polluants majeurs (DCO, DBO5, MeST voire l'azote et/ou le phosphore).

Le traitement biologique par culture libre trouve son application dans différents secteurs d'activité engendrant des effluents susceptible d'être traités par voie biologique (agroalimentaire, chimie, pétrochimie, textile, papeterie, etc). Il consiste à mettre en contact, dans un réacteur aéré, les effluents à traiter avec la biomasse épuratrice sous des conditions bien définies :

- de pH,
- d'oxydoréduction (taux d'oxygène),
- de température,
- de charge massique : kg de pollution (DCO, DBO5) /kg de MVS.j

Il peut être mis en œuvre selon différentes technologies :

• Par boues activées

Les micro-organismes agglomérés en floc (boues activées) sont maintenus en suspension dans un bassin d'aération. Les besoins en oxygène (métabolisme bactérien et respiration de la biomasse) sont assurée par une injection d'air (ou d'oxygène) au sein du bassin.

Le bassin d'aération est suivi d'un décanteur (clarificateur) permettant de clarifier l'eau traitée (séparation entre l'eau et la biomasse). Une partie de la biomasse est recyclée pour maintenir l'activité biologique dans le bassin. L'autre partie est extraite (pour déconcentrer le bassin et y maintenir la concentration optimale de biomasse) et envoyée soit en valorisation soit en élimination (après éventuellement une étape de déshydratation).

La clarification de l'eau traitée peut aussi être réalisée par filtration sur membrane (Micro ou ultrafiltration) en remplacement du décanteur. Il s'agit, dans ce cas, d'un **bioréacteur à membrane** qui permet de réduire la taille et l'emprise des ouvrages de traitement, de fiabiliser les performances et d'obtenir une meilleure qualité de l'eau traitée (avec notamment l'absence de matière en suspension).

Le rendement d'élimination de la pollution carbonée peut dépasser 98%.

- Par lagunage aéré :

Le lagunage aéré s'apparente avec le traitement par boues activées, mais il se caractérise par sa rusticité et des rendements d'élimination plus importants en augmentant le temps de séjour (> 10 -20 jours).

La filière est souvent composée de deux lagunes : la première pour le traitement de la pollution carbonée (aération), la deuxième destinée à séparation des boues de l'eau traitée (décantation)

L'inconvénient majeur de ces procédés est l'emprise foncière. Le respect d'un temps de séjour élevé nécessite la disponibilité de terrain dédié à la mise en place des lagunes à proximité de l'entreprise.

- Par bioréacteur séquentiel (SBR) :

Ce procédé se base sur le même principe de traitement que celui de boues activées (faible charge massique).

Il se caractérise par un traitement se déroulant sur 2 à 4 cycles.

Chaque cycle se compose de 4 étapes principales :

- Remplissage du réacteur (chargé de biomasse),
- Aération pour oxyder la pollution carbonée,
- Phase de repos pour privilégier la décantation des boues (clarification de l'eau),
- Vidange de l'eau clarifiée.

La phase de traitement et de décantation se déroulant dans le même ouvrage, ce procédé permet de s'affranchir d'un clarificateur. Ce qui devrait en principe, réduire l'investissement malgré un surdimensionnement de l'ouvrage par rapport à une boue activée conventionnelle. Cette filière est bien adaptée pour des activités saisonnières ou cycliques.

## **TRAITEMENT BIOLOGIQUE ANAEROBIE :**

Ce traitement se base sur les procédés de fermentation anaérobie (méthanisation). Il s'agit de mettre en contact l'effluent à traiter avec une biomasse développant son métabolisme dans des conditions anaérobies (absence d'oxygène). Dans ces conditions le substrat carboné est transformé essentiellement en biogaz composé d'environ 65/75 % de méthane. La production de boues est beaucoup plus faible que les procédés aérobies.

Cette filière peut être utilisée comme premier étage de traitement d'effluents concentrés (agroalimentaires, brasserie, papeterie, etc) avant finition sur boues activées.

## DIMENSIONNEMENT

En fonction de la technologie mise en œuvre, le dimensionnement d'une filière de traitement biologique se base sur les paramètres suivants :

- Charge massique :

Ce paramètre concerne particulièrement les systèmes de traitement par boues activées. Il est exprimé en kg de DBO5 (ou de DCO) / kg de MVS.j (MVS : représentant la biomasse), soit :

$$C_m = [DCO \text{ ou la } DBO_5] \times Q / [MVS] \times V$$

Avec :  $C_m$  : charge massique

[DCO ou la  $DBO_5$ ] : concentration en DCO ou  $DBO_5$  (kg/ m<sup>3</sup>) dans l'effluent brut

Q : volume d'effluent à traiter par jour (m<sup>3</sup>)

[MVS] : concentration de biomasse (matière volatile solide) (kg)

V : volume de l'ouvrage de traitement

En fonction de la charge appliquée et compte tenu de la charge polluante à traiter et d'une concentration de biomasse définie, il est facile de déterminer le volume de l'ouvrage de traitement.

Différentes charges massiques peuvent être appliquées (faible, moyenne ou forte). Compte tenu des exigences réglementaires et des niveaux de rejets (plutôt bas) à respecter, la grande majorité des installations existantes fonctionnent à faible ou très faibles charges massiques (0,05 - 0,15 kg  $DBO_5$ /kg MVS.j).

- Charge volumique :

Ce paramètre concerne particulièrement les systèmes de traitement par culture fixée et par méthanisation (où il est souvent difficile de déterminer la quantité de biomasse dans l'ouvrage de traitement). Il est exprimé en kg de  $DBO_5$  (ou de DCO) / m<sup>3</sup> (d'ouvrage).j.

$$C_v = [DCO \text{ ou la } DBO_5] \times Q / V$$

Avec :  $C_v$  : charge volumique

[DCO ou la  $DBO_5$ ] : concentration en DCO ou  $DBO_5$  (kg / m<sup>3</sup>) dans l'effluent brut

Q : volume d'effluent à traiter par jour (m<sup>3</sup>)

V : volume de l'ouvrage de traitement (m<sup>3</sup>)

La charge volumique appliquée dépend du procédé mis en œuvre :

- Bioréacteur à membrane : 2 – 3 de DCO/ m<sup>3</sup>,
- Biofiltre : 4 - 8 kg de DCO/ m<sup>3</sup>,
- Lit bactérien : 5 - 8 kg de DCO / m<sup>3</sup>,
- Méthaniseur (Digesteur anaérobie) : 5 - 15 kg DCO/ m<sup>3</sup>

Le bon fonctionnement de ces différents procédés est tributaire de l'optimisation d'autres paramètres déterminants ( pH, potentiel Rédox, température, présence d'azote et de phosphore en quantité suffisante pour assurer le métabolisme, etc. ).

## SUBSTANCES CONCERNES

Le traitement biologique est mis en œuvre pour le traitement de composé plutôt biodégradable. Pour assurer la biodégradation de certains effluents faiblement biodégradables, ils peuvent être soumis à une étape de prétraitement par oxydation (ozonation) avant de passer dans le bassin d'aération. La biodégradation de certains composés (lentement biodégradable) peut nécessiter l'augmentation du temps de séjour dans le bassin d'aération.

Dans le cadre de l'étude, les substances concernées par ce type de traitement sont :

- Le 1,2 dichlobenzène,
- 1,2 dichloroéthane,
- Le 2,4,6 trichlorophénol,
- Les composés phénolés,
- Les HAP.

Ces traitements ont également un effet sur les métaux. En effet ces composés s'adsorbent sur les particules pour être évacués dans les boues.

La difficulté avec les composés volatils est de faire la part de la pollution transférée à l'atmosphère de celle réellement dégradée. En effet des études sur les bassins d'aération ou sur des bassins de lissage aérés de stations industrielles (secteur de la chimie) montrent qu'une forte proportion des composés volatils est strippée à l'atmosphère.

## SECTEURS CONCERNES

Le traitement biologique peut être appliqué dans le traitement d'effluents provenant de différents secteurs d'activité mettant en œuvre des produits organiques (carbonés). Les performances de ce traitement dépend à la fois des caractéristiques physico-chimiques des effluents (leur degré de biodégradabilité), du choix du procédé et de l'optimisation de son fonctionnement.

Dans le cadre de l'étude, il est souvent préconisé en traitement prérequis pour différents secteurs d'activité pour éliminer les paramètres classiques (DCO, DBO5, azote, phosphore, Mest) mais ne permet pas d'obtenir des concentrations conformes aux objectifs sans traitement de finition.

Il peut être appliqué dans les secteurs suivant

- La Chimie organique,
- Tout autre secteur engendrant des charges organiques.

## ESTIMATION DE L'INVESTISSEMENT

Compte tenu des secteurs d'activité concernés et des objectifs, seul le traitement par boues activées est pris en compte dans l'estimation de l'investissement.

L'estimation de l'investissement est tributaire de plusieurs paramètres :

- Les charges polluante à traiter : plus la charge est importante plus le coût du traitement au kg de DCO sera réduit,
- De la complexité de la filière de traitement d'eau (traitement de l'azote, du phosphore, de la DCO dure, etc...)
- De la filière de traitement des boues (épaississement, digestion, déshydratation plus ou moins poussée, etc...).

Gamme de charge en kg de DCO/j	Investissement (€ / kg de DCO)
< 100	6 000 – 8 000
100- 500	4 000 – 6 000
500 – 1 000	2 000 – 4 000
1 000 – 5 000	1 500 – 2 000
> 5 000	600 – 1 500

## BILAN DES AVANTAGES ET DES INCONVENIENTS – PERFORMANCES ESTIMATIVES

Remarque d'ordre générale : dans tous les cas une approche technico-économique préalable doit orienter le choix de la filière à étudier en 1ère approche : soit une filière de traitement sur site, soit une filière d'élimination extérieure par une société spécialisée.

AVANTAGES :

- **Traitement classique de base (pré-requis)** pour la pollution biodégradable ou moyennement biodégradable
- Très bonnes performances sur la pollution dissoute et particulaire (sans pouvoir garantir toutefois les niveaux requis pour les substances concernées)
- Rétention des polluants optimisée lorsque la technique de séparation des boues est membranaire

INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Seul, n'est pas adapté à l'obtention des niveaux de pollution visés pour les substances dangereuses concernées (étage de finition nécessaire, ou étage de prédégradation en amont)
- Risques de transferts de pollution vers l'atmosphère en cas de présence de substances volatiles (COV) ou vers les boues (métaux ou substances ayant une affinité pour les boues biologiques), pouvant empêcher leur valorisation agricole