

Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif

ARMISTIQ – Action A

Rapport final

Sophie Besnault, Samuel Martin, Sylvie Baig, Hélène Budzinski, Karyn Le Menach, Mar Esperanza, Naïke Noyon, Cyrille Gogot, Cécile Miège, Lysiane Dherret, Amandine Roussel-Galle, Marina Coquery

Février 2014

Avec les partenaires :



Contexte de programmation et de réalisation

Ce document correspond à l'action 47 « Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (ARMISTIQ) », domaine Ecotechnologies et pollution.

Ce document est le livrable A2. Il présente l'évaluation technique, économique et environnementale réalisée pour plusieurs procédés complémentaires (ou tertiaires) pour l'élimination des micropolluants réfractaires en sortie de stations de traitement des eaux usées domestiques de moyenne ou grande taille.

Le programme ARMISTIQ implique Irstea Lyon-Villeurbanne (Marina Coquery, Jean-Marc Choubert, Cécile Miège, Maxime Pomiès, Alexandre Tahar, Clément Crétollier, Lysiane Dherret), le CIRSEE Suez-Environnement (Sophie Besnault, Samuel Martin-Ruel, Mar Esperanza, Naïke Noyon, Auguste Bruchet) et EPOC-LPTC, Université de Bordeaux 1 (Hélène Budzinski, Karyn Le Menach).

Les auteurs

Sophie Besnault, Chef de projets R&D, Sophie.Besnault@suez-env.com, CIRSEE, Suez Environnement

Samuel Martin, Responsable de pôle, CIRSEE, Suez Environnement

Sylvie Baig, Responsable scientifique innovation, Degrémont

Hélène Budzinski, Directrice de recherche, LPTC, Université Bordeaux 1

Karyn Le Menach, Ingénieur d'étude, LPTC, Université Bordeaux 1

Mar Esperanza, Responsable de département, CIRSEE, Suez Environnement

Naïke Noyon, Ingénieur de recherche, CIRSEE, Suez Environnement

Cyrille Gogot, Technicien de recherche, CIRSEE, Suez Environnement

Cécile Miège, Ingénieur de recherche, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne

Lysiane Dherret, Assistant Ingénieur, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne

Amandine Roussel-Galle, Assistant Ingénieur, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne

Marina Coquery (coordination du projet), Directrice de recherche, marina.coquery@irstea.fr, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne

Les correspondants

Onema : Céline Lacour, celine.lacour@onema.fr

Irstea : Marina Coquery, marina.coquery@irstea.fr

Référence du document : S. Besnault, S. Martin, S. Baig, H. Budzinski, K. Le Menach, M. Esperanza, N. Noyon, C. Gogot, C. Miège, L. Dherret, A. Roussel-Galle, M. Coquery (2014). Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif. CIRSEE-Irstea-Onema, 71 p.

| | |
|---------------------------|--|
| Droits d'usage : | <i>Accès libre</i> |
| Couverture géographique : | <i>national</i> |
| Niveau géographique : | <i>national</i> |
| Niveau de lecture : | <i>Professionnels, experts, chercheurs</i> |
| Nature de la ressource : | <i>Document</i> |

RESUME

L'objectif de l'action A du projet ARMISTIQ est de hiérarchiser les procédés complémentaires applicables pour la réduction des substances réfractaires aux traitements conventionnels (primaires et secondaires) des eaux des stations de traitement des eaux usées (STEU) domestiques.

Les procédés choisis dans cette étude sont l'ozonation, l'adsorption sur charbon actif en grain et les procédés d'oxydation avancée (POA) impliquant l'ozone, le peroxyde d'hydrogène et les rayons UV. Les procédés d'osmose inverse et de nano-filtration n'ont pas été sélectionnés a priori à cause de leur surcoût élevé et de leur importante consommation d'énergie.

Les traitements complémentaires ont été étudiés à l'échelle pilote avec une capacité de traitement d'effluent de 60 à 500 L/h. Un pilote de procédés d'oxydation avancée (POA) a été installé dans deux stations d'épuration avec deux traitements en amont différents: un bioréacteur à membranes et une boue activée à faible charge suivie d'un filtre à sable. Un pilote d'adsorption avec du charbon actif en grain a été testé pendant 6 mois en continu après traitement biologique à boues activées faible charge suivie d'un filtre à sable et d'ozonation pour la désinfection.

Au total, 64 micropolluants ont été analysés dans les échantillons collectés avec plusieurs méthodes analytiques basées sur la spectrométrie de masse (GC/MS, GC/MS/MS, LC/MS/MS, ICP/MS). Les composés analysés (médicaments, herbicides, pesticides, alkylphénols, HAP et métaux) ont été choisis en fonction de leur occurrence dans les eaux traitées en sortie de stations d'épuration et de leurs propriétés physico-chimiques.

Les traitements complémentaires étudiés aux conditions d'application utilisées (ozonation, POA et adsorption sur charbon actif) ont été trouvés efficaces pour l'élimination de la plupart des micropolluants quantifiés dans cette étude, excepté les métaux. L'ajout de peroxyde d'hydrogène à l'ozone a augmenté le nombre de substances bien éliminées ($R > 70\%$), mais n'a pas permis d'augmenter le rendement d'élimination des substances réactives à l'ozone (comme les bêtabloquants ou la carbamazépine). Les autres POA (ozone/H₂O₂ et UV/H₂O₂) n'ont pas permis d'augmenter le nombre de substances organiques bien éliminées par rapport à l'ozone seul. Le charbon actif en grains était toujours efficace ($R > 70\%$) au bout de 6 mois de fonctionnement 24h sur 24 pour la plupart des médicaments et les pesticides des familles urées et triazines.

Les 5 technologies étudiées ont été dimensionnées à pleine échelle afin d'évaluer leurs coûts d'investissement et d'exploitation en vue d'atteindre deux niveaux d'objectifs en taux d'élimination de micropolluants pour 2 tailles de STEU différentes. Selon cette étude, la mise en place de traitements complémentaires intensifs sur une STEU de 60 000 ou de 200 000 EH entraînerait un surcoût de traitement de 1,5 à 17,6 centimes d'euros par m³ traité, selon la technologie mise en place, la liste des substances choisie et l'objectif visé. Ces résultats sont dépendants du contexte et des conditions de l'étude.

Concernant l'impact environnemental, pour la STEU de capacité plus élevée, le charbon actif est plus impactant que les autres procédés sur tous les impacts évalués sauf un. On peut classer les systèmes d'oxydation avancée par ordre croissant d'impact : ozone < ozone/H₂O₂ < ozone/UV ~ UV/H₂O₂. Pour la STEU de capacité moyenne, en revanche, le charbon actif n'est plus le procédé le plus impactant excepté en ce qui concerne les impacts sur l'occupation du sol (liés notamment à la fin de vie du charbon actif en décharge). Il devient comparable aux autres solutions au niveau de l'impact environnemental.

MOTS CLES

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

TITLE

Additional treatment processes for micropollutants reduction: advanced oxidation processes and adsorption on granular activated carbon

ABSTRACT

The objective of ARMISTIQ project's action A was to hierarchize advanced processes that can be applied for the reduction of refractory micropollutants for wastewater treatment plants (WWTP).

The processes selected in this study were ozone, granular activated carbon and advanced oxidation processes (AOP) involving ozone, H₂O₂ and UV. Reverse osmosis and nanofiltration were not selected because of their high cost and energy consumption.

The tertiary intensive treatments were studied at pilot scale with a treatment capacity of 60 to 500 L/h. An advanced oxidation processes (AOP) pilot was installed in two plants with two different upstream treatments: a membrane bioreactor and a low load activated sludge followed by a sand filter. An adsorption on activated carbon pilot was tested continuously during 6 months after a low load activated sludge followed by a sand filter and ozone for disinfection.

In total, 64 micropollutants were analyzed in the water samples with several analytical methods based on mass spectrometry (GC/MS, GC/MS/MS, LC/MS/MS, ICP/MS). The analyzed compounds (drugs, herbicides, pesticides, alkylphenols, PAH and metals) were chosen according to their occurrence at the outlet of a WWTP and their physico-chemical properties.

The tertiary treatments studied in the conditions applied (ozone, AOP and activated carbon) were found efficient for the removal of most of the compounds analyzed in this study, except metals. The addition of hydrogen peroxide to ozone increased the number of substances well removed (R>70%), but it did not improve the removal of substances that readily react with ozone (such as betablockers or carbamazepine). The other AOP (ozone/H₂O₂ and UV/H₂O₂) did not improve the number of substances well removed in comparison with ozone alone. The granular activated carbon was still efficient (R>70%) after 6 month working 24/7 for most of the drugs and the urea and triazine pesticides.

The 5 technologies studied were sized at full scale in order to evaluate their investment and operation costs for two scenarios of micropollutants removal efficiencies for two sizes of WWTP. According to this study, the implementation of a tertiary treatment on a 60 000 or a 200 000 PE WWTP would increase the water treatment cost by 1.5 to 17.6 euros cents per cubic meter treated according to the technology, the list of analyzed compounds and the removal objective. These results depend on the framework and the conditions of the study.

Concerning the environmental impact, for the large capacity WWTP, the activated carbon is more impacting than the other processes for all the impacts calculated except one. The order of POA by increasing environmental impact is ozone < ozone/H₂O₂ < ozone/UV ~ UV/H₂O₂. For the medium capacity WWTP however, the activated carbon is not the most impacting process anymore, except for the impacts concerning soil occupation (linked in particular to the activated carbon's end of life in landfill). It is then comparable to the other solutions regarding environmental impact.

MOTS CLES

Micropollutants, tertiary treatments, ozone, activated carbon, advanced oxidation processes, costs, LCA.

SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE

Contexte du projet ARMISTIQ

Produits industriels, plastifiants, détergents, hydrocarbures, pesticides, cosmétiques, médicaments, de nombreux polluants issus des activités humaines sont présents à l'état de trace dans les milieux aquatiques naturels (eaux de surface, eaux souterraines). Les concentrations mesurées sont en général très faibles, excédant rarement quelques dizaines de ng/L. Les risques associés à une exposition chronique à ces substances sont encore largement discutés par les scientifiques. Néanmoins de nombreux travaux montrent que même à faibles concentrations, certains micropolluants auraient des effets sur le fonctionnement des écosystèmes avec, notamment, des effets observés sur le comportement des organismes aquatiques et la santé humaine. Les stations de traitement des eaux usées (STEU) domestiques n'ont pas été conçues pour traiter les micropolluants. Elles sont considérées comme une des principales sources émettrices de micropolluants vers les milieux aquatiques. Aussi, la réglementation vise, depuis 2000, à la réduction des émissions en application des objectifs fixés par la directive cadre sur l'eau (DCE). Au niveau européen, une liste de substances dites « prioritaires » (dont les rejets sont à réduire) ou « prioritaires dangereuses » (dont les rejets sont à supprimer) a été publiée en 2001, liste mise à jour en 2008, puis 2013. En complément, au niveau national, une circulaire de 2010 impose un suivi des émissions d'une centaine de micropolluants pour les STEU de plus de 10 000 équivalents habitants.

Les résultats du projet de recherche AMPERES (2006-2009) (Cf. Techniques Sciences Méthodes, 2011, vol. 1-2) ont permis d'acquérir des connaissances nouvelles sur l'efficacité d'élimination d'une centaine de micropolluants par différentes filières de traitement des eaux usées. En outre, des techniques analytiques et d'échantillonnage robustes et compatibles avec les très faibles niveaux de concentrations des substances dans les eaux et les boues ont été développées.

Dans la suite de ces travaux, le projet ARMISTIQ apporte de nouvelles connaissances sur l'optimisation des procédés de traitement des micropolluants à l'aide d'expérimentations de terrain et de modélisation. Ces travaux anticipent les évolutions éventuelles de la réglementation, comme par exemple, l'intégration de nouvelles substances dans la liste des substances prioritaires et la nécessité d'intensifier la réduction des rejets de micropolluants.

Objectifs du projet

Le projet ARMISTIQ consiste à évaluer et à améliorer la connaissance et la maîtrise de technologies de traitement des substances prioritaires et émergentes présentes dans les eaux usées et les boues issues des STEU domestiques. Les travaux menés consistent en l'évaluation des performances d'élimination de micropolluants par des installations « pilotes » installées sur STEU, ou bien par des installations taille réelle. Les actions portent sur l'amélioration d'un procédé de traitement conventionnel biologique, de procédés de traitement complémentaires et de procédés de traitement des boues. Les résultats permettent d'une part, de définir des conditions de fonctionnement « optimales » pour intensifier l'élimination des micropolluants et, d'autre part, de préciser les limites et les coûts de la mise en œuvre de ces procédés. Ces avancées favorisent la prise de décision éclairée sur la définition de priorités d'actions quant à la réduction ou à la substitution des micropolluants à la source. En complément, le projet ECHIBIOTEB met en œuvre des échantillonneurs intégratifs et des tests biologiques pour combiner approche chimique et mesure d'effets biologiques, afin d'affiner le diagnostic de performances de traitement des procédés complémentaires et de traitement des boues.

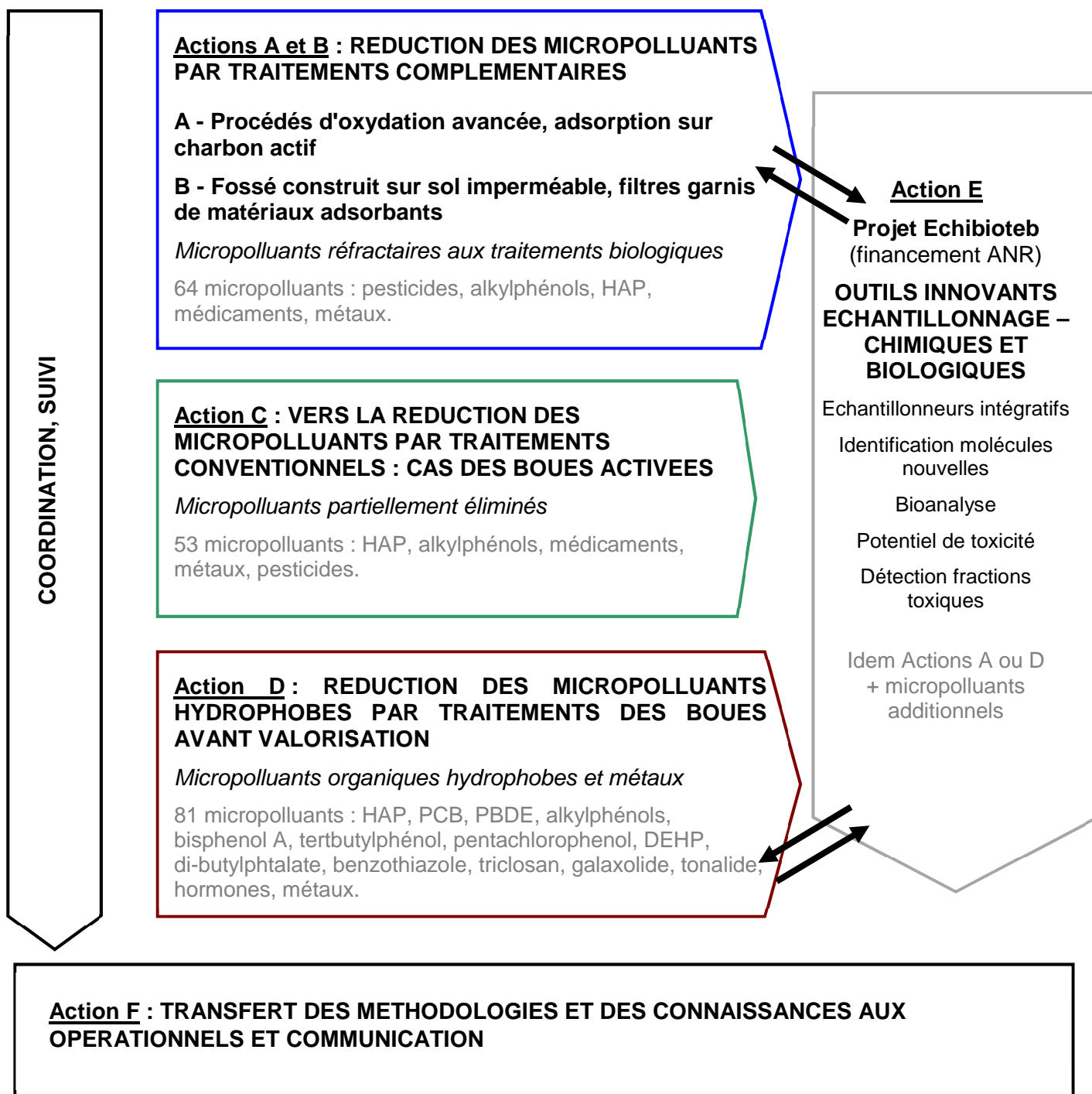
L'objectif finalisé consiste à disposer des éléments technico-économiques qui permettraient d'intensifier la réduction des rejets de micropolluants et de limiter les investissements publics.

Réalisation et suivi du projet

Ce projet de recherche est coordonné par Irstea auquel sont associés le CIRSEE (Suez-Environnement) et EPOC-LPTC (Université de Bordeaux) pour sa réalisation. Le suivi du projet a été assuré par un comité de pilotage composé des partenaires scientifiques, et de représentants de l'ONEMA, des Agences de l'Eau et du Ministère chargé de l'écologie.

Organisation du projet ARMISTIQ global et liste des substances prioritaires et émergentes

Le projet ARMISTIQ, co-financé par l'Onema, s'articule autour de 4 actions scientifiques (A, B, C, D), et d'une action de transfert aux opérationnels (F). Il est en lien étroit avec le projet ECHIBIOTEB, financé par l'ANR, qui complète l'étude en testant des outils innovants sur certains procédés des actions A, B et D du projet ARMISTIQ.



Cette étude complète a permis de faire une évaluation technique, économique et environnementale de plusieurs procédés complémentaires (ou tertiaires) pour l'élimination des micropolluants réfractaires aux traitements conventionnels (primaires et secondaires) des eaux des STEU domestiques. Les procédés sélectionnés sont l'ozonation (O_3) (évaluée après une boue activée suivie d'un filtre à sable ou un bioréacteur à membranes (BRM)), l'adsorption sur charbon actif en grain (CAG) (évalué après une boue activée suivie d'un filtre à sable et ozonation, ou directement après le filtre à sable), ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA) (O_3/UV , O_3/H_2O_2 , UV/H_2O_2), testés après une boue activée suivie d'un filtre à sable, ou un BRM.

Méthodologies

Démarche

Trois filières de traitements complémentaires ont été évaluées dans le cadre de ce projet, combinant des procédés à échelle réelle (filtre à sable, ozonation et bioréacteur à membrane) et des procédés à l'échelle pilote (adsorption sur charbon actif en grain et procédés d'oxydation avancée dont l'ozonation). Les campagnes d'échantillonnage ont été réalisées sur plusieurs mois pour les trois filières. Les campagnes ont eu lieu sur deux sites : A_w avec une boue activée suivie d'un filtre à sable (BA + FAS) et B_w avec un BRM.

Analyses chimiques

64 micropolluants ont été analysés par trois laboratoires reconnus pour leur expertise (LAMA d'Irstea Lyon, laboratoire EPOC-LPTC de l'Université de Bordeaux, laboratoire d'analyse PAS du CIRSEE-Suez Environnement). Les substances analysées ont été choisies en fonction de leur occurrence dans les eaux traitées (Martin Ruel *et al.*, 2011, Coquery *et al.*, 2011), de leurs propriétés physico-chimiques (principalement des substances hydrophiles et non biodégradables), de leur toxicité et de la législation (certaines substances de la Directive Cadre sur l'Eau ont été incluses) mais également de leur limite de quantification (LQ) et de la disponibilité d'une méthode analytique fiable. Les familles choisies sont les métaux (15), les médicaments bêtabloquants (4), les médicaments antibiotiques (10), d'autres médicaments (4), les HAP (19), les alkylphénols (6) et les herbicides et pesticides (6). Des protocoles d'analyses robustes aux très faibles concentrations ont été mis en œuvre pour l'analyse des micropolluants dans les eaux. Les analyses ont été menées sur la phase dissoute, compte tenu des très faibles teneurs en matières en suspension. Les performances des méthodes d'analyses ont été établies en termes de limite de quantification (quelques nanogrammes par litre), rendement d'extraction, répétabilité, reproductibilité, et précautions vis-à-vis des effets matrice (ex. : étalons internes, échantillons témoins par dopages en concentrations connues).

Echantillonnage

Etant donné les temps de séjour très courts des pilotes (10 minutes pour le CAG, 3 à 10 minutes pour les POA), l'échantillonnage a été limité à une durée de 2 heures. 10 prélèvements ponctuels de 1 L ont été effectués à l'aide d'une éprouvette en verre graduée pendant 2 heures en entrée et en sortie des pilotes, décalés du temps de séjour pour la sortie. Ces prélèvements ont été ensuite versés dans une bombonne en verre afin de reconstituer un échantillon moyen représentatif. Les échantillons ont été acheminés en glacières vers les laboratoires dans les 24 h.

Traitement des données

Lors du calcul des rendements d'élimination des micropolluants (noté R_w), des règles innovantes ont été utilisées consistant à prendre en compte l'incertitude associée aux résultats des analyses réalisées dans cette étude. Le calcul du rendement d'élimination n'a pas été effectué lorsque les concentrations mesurées en micropolluants étaient inférieures ou proches des limites de quantification (LQ), car l'incertitude de mesure était trop élevée pour donner une valeur fiable du rendement.

Principaux résultats

Concentrations en entrée de traitement complémentaire

Les métaux sont, pour la plupart, retrouvés à des concentrations moyennes au-dessus des concentrations mesurées pour les micropolluants organiques : entre 96 et 226 µg/L pour le bore, entre 1,9 et 19,7 µg/L pour le nickel ou encore entre 1,1 et 5,4 µg/L pour le titane. L'AMPA (acide aminométhylphosphonique), qui provient en partie de la dégradation du pesticide glyphosate, est la molécule organique qui atteint les concentrations les plus élevées (jusqu'à 5400 ng/L pour le site A_w). Les bêtabloquants, la carbamazépine et le diclofénac sont les médicaments retrouvés aux concentrations les plus élevées (sotalol de 173 à 298 ng/L par exemple, carbamazépine de 174 à 955 ng/L et diclofénac de 344 à 1401 ng/L). Les alkylphénols ont également été quantifiés à des concentrations relativement hautes (1,5 à 5303 ng/L). Le glyphosate n'a pas toujours été quantifié sur le site A_w (fréquence de quantification de 45%) et n'a jamais été quantifié dans les eaux du site B_w (BRM). Les autres pesticides et médicaments ont été quantifiés à des concentrations plus faibles (< 400 ng/L). Enfin, les HAP ont été retrouvés à des concentrations très faibles (toujours <10 ng/L) ; en effet, ces molécules sont en grande partie transférées vers les boues lors du traitement biologique. Les composés lincomycine, sulfaméthazine, simazine, pérylène, indéno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h + a,c)anthracène et benzo(g,h,i)pérylène n'ont jamais été quantifiés dans les eaux analysées.

Les concentrations en micropolluants sont dans les mêmes ordres de grandeur pour les deux sites étudiés A_w et B_w. Néanmoins, les micropolluants sont en général quantifiés à des concentrations supérieures dans les eaux de sortie de traitement secondaire du site A_w (BA + FAS) en comparaison avec le site B_w (BRM). Les gammes de concentrations retrouvées pour le site A_w sont néanmoins plus étendues que celle du site B_w. Il semble que le bioréacteur à membrane permette de lisser les concentrations de micropolluants. En revanche, les résultats ne permettent pas de conclure sur l'efficacité du procédé BRM par rapport à une boue activée suivie d'un filtre à sable puisque seules les concentrations en sortie de traitement secondaire ont été mesurées (et pas en entrée).

Efficacités de traitement

Les concentrations en micropolluants en entrée des différents traitements complémentaires étant du même ordre de grandeur, une comparaison de l'efficacité d'élimination peut être établie entre les différents procédés de traitement étudiés.

- L'ozone après BA + FAS ou après BRM (5 g O₃/m³) ainsi que le charbon actif permettent d'abattre à plus de 70% plus de deux tiers des substances organiques quantifiées lors de cette étude.
- L'ajout de peroxyde (H₂O₂) à l'ozone en proportion stœchiométrique permet d'augmenter significativement de 20% le nombre de substances organiques bien éliminées (R>70%) par l'ozone seul, bien qu'il n'augmente pas le nombre de substances très bien éliminées (R>90%).
- Les combinaisons ozone/UV et UV/H₂O₂ n'ont pas permis d'augmenter le nombre de substances organiques bien éliminées par rapport à l'ozone seul.
- La combinaison ozone + CAG n'a pas permis d'augmenter significativement le nombre de substances bien ou très bien éliminées par rapport au charbon actif seul sans pré-ozonation.
- Certains métaux ont été abattus par les procédés étudiés : bore, chrome, zinc, plomb adsorbés sur le charbon actif surtout au début des essais ; cuivre, zinc, plomb, cadmium partiellement éliminés par les POA et l'ozone. Mais la plupart des métaux n'a pas été retenue par les procédés complémentaires.
- Dans les conditions des essais (CAG après FAS + ozone pour la désinfection), le charbon actif en grain a été efficace (R>70%) après six mois de fonctionnement en continu, en particulier pour les médicaments, les pesticides urées et les triazines. Il n'y a pas eu de problème de colmatage de la colonne pendant les essais avec un rétro-lavage une fois par semaine.

Le tableau ci-dessous résume les principaux résultats obtenus en termes de rendements d'élimination (R_w) pour les trois procédés de traitement complémentaire permettant d'éliminer le plus grand nombre de substances (charbon actif en grain, ozone, ozone+peroxyde) par famille de substances.

| Famille | Charbon actif en grain | Ozone | Ozone+H ₂ O ₂ |
|-----------------------------------|---|--|--|
| Métaux (15) | Comportement variable. Adsorbés au début des essais : B, Cr, Zn, Pb. Pas d'effet : Ti, Ba. Relargués au début des essais : Ni, As, Mo | Comportement variable. Non affectés : B, Ti, V, Ba, As, Co, U. Partiellement éliminés : Cu, Zn, Pb, Cd. C° plus élevées en sortie : Cr, Mo | Même comportement qu'avec l'O ₃ , Sn relargué en concentrations relativement élevées |
| Médicaments Bêtabloquants (4) | Très bien éliminés pendant toute la durée des essais (>99% mois 6) | Très bien éliminés (>98%) | Diminution du rendement avec ajout de H ₂ O ₂ par rapport ozone seul |
| Médicaments Antibiotiques (10) | Bien éliminés pendant toute la durée des essais (>73%) | Bien éliminés (>72%) | Très bien éliminés (>93%). Pas d'amélioration avec excès de H ₂ O ₂ . |
| Autres médicaments (4) | Bien éliminés pendant toute la durée des essais (>85% mois 6) | Très bien éliminés (>99%) sauf diazépam (75%) | Pas d'amélioration sauf pour diazépam (+22%) |
| HAP (19) | Partiellement adsorbés bien qu'en faible C° en entrée. Rendement diminue au cours du temps | Très bien éliminés (acénaphthylène, acénaphène et pyrène >90%) ou partiellement éliminés | Amélioration du rendement avec ajout de H ₂ O ₂ (+15 à 50%) sauf pour les HAP très bien éliminés par O ₃ seul |
| Alkylphénols (6) | Comportement variable. 4NP1EC toujours adsorbé (>97%), 4NP1EO et 4NP2EO adsorbés si C° entrée élevées. 4NP, 4tOP et 4tBP partiellement adsorbés | Comportement variable. 4NP2EO et 4NP1EC très bien éliminés (>92%). 4NP et 4tBP partiellement éliminés (>65%). 4NP1EO et 4tOP retrouvés en sortie à des C° plus élevées | Pas d'amélioration pour 4NP2EO et 4NP1EC. Amélioration du rendement pour 4NP, 4NP1EO, 4tOP et 4tBP |
| Pesticides urée et triazine (4) | Bien éliminés pendant toute la durée des essais (>85%) | Partiellement éliminés (>55%) sauf diuron, très bien éliminé (91%) | Amélioration du rendement (+5 à 50%). Meilleur rendement avec excès de H ₂ O ₂ |
| Pesticides (glyphosate, AMPA) (2) | Éliminés au début des essais. Plus du tout éliminés au mois 3 pour l'AMPA et au mois 6 pour le glyphosate | NC (glyphosate), partiellement éliminé (AMPA 67%) | NC (glyphosate), amélioration du rendement (+27% AMPA) |

NC : non calculable

| | | | |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|
| R _w < 30% | 30 < R _w < 70% | 70 < R _w < 90% | R _w > 90% |
|----------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|

Coûts de traitement

A partir des résultats des essais, les 5 technologies étudiées ont été dimensionnées à taille réelle afin de calculer leurs coûts pour 2 tailles de STEU différentes (200 000 EH et 60 000 EH). Au niveau des coûts, il existe de fortes (pour les coûts d'investissement CAPEX) à très fortes (pour les coûts de fonctionnement OPEX) disparités entre les 5 technologies étudiées. Les coûts minimaux sont obtenus pour ozone seul et ozone/H₂O₂ et les coûts maximaux pour les technologies de procédés d'oxydation avancée avec des UV. Le positionnement du charbon actif en grain est variable en fonction de la taille de la STEU et des scénarios envisagés. L'effet de la capacité de la STEU est sensible en particulier pour ozone seul et ozone/H₂O₂ qui sont favorables à forte capacité. Pour les autres procédés, la variation de coût est plus en proportion par rapport à la variation de capacité. L'ordre de compétitivité est le suivant : ozone seul > ozone/ H₂O₂ > ozone/UV > H₂O₂/UV ou CAG, selon la taille de la STEU.

En cohérence avec l'évaluation des performances, l'application de POA n'est pas nécessairement justifiée. L'ozonation apparaît comme une solution compétitive, dans les conditions de l'étude. Le coût de la filtration sur CAG est fortement influencé par les objectifs de traitement et est davantage favorisée pour les stations de moyenne capacité.

Globalement, pour aboutir à une rétention supérieure à 70% de 3/4 des micropolluants organiques étudiés, il faudrait mettre en place une filière complémentaire conduisant à un coût spécifique de traitement supplémentaire par rapport à une filière classique à boues activées de 1,5 à 17,6 centimes d'euros par m³ traités, ce qui correspond à une facture entre 2 et 20 €/EH/an supplémentaires.

Ces conclusions sont valables dans les conditions de l'étude et dépendent plus particulièrement du choix des substances étudiées et des scénarios choisis.

Impact environnemental

L'impact environnemental des 5 procédés a été évalué grâce à la méthodologie de l'ACV. Néanmoins, cette étude d'impact environnemental n'est pas une analyse de cycle de vie complète car elle ne prend en compte que l'exploitation des traitements tertiaires (et pas la construction et la fin de vie des installations de traitement). Par ailleurs, cette étude se limite également à une comparaison des traitements tertiaires entre eux et ne compare pas les procédés étudiés avec une STEU ne présentant pas de traitement complémentaire.

Pour la grande STEU (200 000 EH), le charbon actif est plus impactant que les autres procédés sur tous les impacts évalués sauf un (rayonnement ionisant). Ces impacts sont notamment liés à la consommation élevée de réactif charbon actif (2 941 m³/an) ainsi qu'à sa fin de vie en décharge. L'hypothèse que le charbon actif était réutilisé n'a pas été évaluée dans ce projet mais elle permettrait sûrement de réduire fortement l'impact du procédé charbon actif en grain. On peut classer les POA par ordre d'impact croissant : ozone < ozone/H₂O₂ < ozone/UV ~ UV/H₂O₂.

Pour la STEU moyenne (60 000 EH), en revanche, le charbon actif n'est plus le procédé le plus impactant excepté en ce qui concerne les impacts sur l'occupation du sol (liés à la fin de vie du charbon actif en décharge). Il devient comparable aux autres solutions au niveau de l'impact environnemental.

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| 1. Contexte | 13 |
| 2. Objectifs de l'étude et choix des filières étudiées | 14 |
| 3. Micropolluants analysés et méthodes analytiques | 16 |
| 4. Description des filières étudiées et démarche expérimentale | 18 |
| 4.1. Site A _w (Boue activée + filtre à sable + ozone) | 18 |
| 4.1.1. Description du site | 18 |
| 4.1.2. Essais avec le pilote charbon actif | 18 |
| 4.1.3. Essais avec le pilote de procédés d'oxydation avancée (POA) | 21 |
| 4.2. Site B _w (Bioréacteur à membrane) | 24 |
| 4.2.1. Description du site | 24 |
| 4.2.2. Essais avec le pilote POA | 24 |
| 4.3. Démarche expérimentale | 24 |
| 4.3.1. Matériel utilisé | 24 |
| 4.3.2. Stratégie d'échantillonnage | 24 |
| 5. Evaluation technique | 25 |
| 5.1. Caractérisation chimique des eaux d'entrée des traitements tertiaires étudiés | 25 |
| 5.2. Elimination des micropolluants | 27 |
| 5.2.1. Méthodologie suivie pour le calcul de rendement d'élimination | 27 |
| 5.2.2. Résultats et discussions sur les rendements d'élimination des micropolluants par le pilote CAG sur le site A _w | 29 |
| 5.2.3. Résultats et discussions sur les rendements d'élimination des micropolluants par les POA sur les sites A _w et B _w | 31 |
| 5.2.4. Résultats et discussions sur les rendements d'élimination des micropolluants par le couplage ozone/charbon actif en grain (site A _w) | 36 |
| 5.2.5. Comparaison globale des procédés étudiés | 37 |
| 6. Evaluation économique | 41 |
| 6.1. Conditions et cadre de l'étude | 41 |
| 6.2. Dimensionnement à pleine échelle | 41 |
| 6.3. Hypothèses retenues | 43 |
| 6.4. Résultats de l'étude économique | 43 |
| 6.4.1. Coûts d'investissement (CAPEX) | 43 |
| 6.4.2. Coûts de fonctionnement (OPEX) | 45 |
| 6.4.3. Indices de coûts (CAPEX + 20 OPEX) | 46 |
| 6.4.4. Coût spécifique de traitement par m ³ d'eau traitée | 48 |
| 7. Evaluation environnementale | 49 |
| 7.1. Conditions et cadre de l'étude | 49 |
| 7.2. Calcul des impacts environnementaux | 49 |
| 7.3. Résultats | 52 |
| 7.3.1. Grande STEU (200 000 EH) | 52 |
| 7.3.2. STEU moyenne (60 000 EH) | 53 |
| 8. Conclusion et perspectives | 56 |

| | |
|--|-----------|
| 9. Sigles & Abréviations | 58 |
| 10. Bibliographie..... | 61 |
| 11. Table des illustrations | 64 |
| 11.1. Figures..... | 64 |
| 11.2. Tableaux | 65 |
| 12. Annexe I : Substances étudiées | 66 |
| 13. Annexe II : Schéma de fonctionnement de la colonne de charbon actif..... | 68 |
| 14. Annexe III : Caractérisation chimique des eaux en entrée et sortie des pilotes (paramètres majeurs) | 69 |
| 15. Remerciements | 70 |

1. Contexte

Depuis plusieurs dizaines d'années, des études scientifiques ont démontré la présence de micropolluants dans les rejets d'eaux usées, la contamination des eaux naturelles (Pham *et al.*, 1999 ; Karvelas *et al.*, 2003 ; EU-Project POSEIDON, 2004 ; Miège *et al.*, 2009 ; Coquery *et al.*, 2011) et l'impact des micropolluants sur le milieu et la faune aquatique (Gimeno *et al.*, 1997). Les procédés conventionnels de traitement des eaux usées, bien que n'ayant pas été conçus initialement pour cela, réalisent une élimination non négligeable des micropolluants. Cette élimination se fait essentiellement par adsorption sur les boues (substances hydrophobes), par une dégradation par voie biologique, ou encore par dégradation abiotique (oxydation, photodégradation...) pour certaines substances. Ainsi, dans le cadre du projet AMPERES (ANR PRECODD 2006-2009), pour le procédé boues activées à aération prolongée par exemple, des rendements d'élimination de la phase liquide des effluents de l'ordre de 50 à 85 % pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et pour certains métaux, de 75 à 85 % pour les alkylphénols (AKP) et les diphenylétherbromés (PBDE), et de 75 à 95 % pour les hormones oestrogéniques et les analgésiques/anti-inflammatoires, ont été mesurés (Coquery *et al.*, 2011).

Néanmoins, certaines substances ne sont que partiellement ou pas du tout dégradées (par exemple certains pesticides et médicaments hydrophiles). Elles peuvent être qualifiées de « réfractaires » au traitement biologique. Ainsi, certains micropolluants (environ 15 % des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau, DCE ; EC, 2008) sont encore présents dans les rejets en sortie de stations conventionnelles de traitement des eaux usées à des concentrations significatives ($> 0,1 \mu\text{g/L}$) (Coquery *et al.*, 2011).

Pour ramener les niveaux de concentrations des micropolluants à des valeurs compatibles avec le bon état du milieu récepteur (i.e., respecter les normes de qualité environnementales de la DCE), des traitements complémentaires pourraient être envisagés pour les substances réfractaires. Les procédés les plus efficaces actuellement pour éliminer ces substances réfractaires des eaux traitées sont des technologies avancées semblables à celles utilisées pour la production d'eau potable : ozonation, adsorption sur charbon actif en poudre ou en grain, filtration par membranes (en particulier osmose inverse). La plupart des résultats disponibles sur l'efficacité de ces traitements proviennent d'études en laboratoire. Néanmoins, l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de différentes classes de micropolluants quantifiés dans les effluents rejetés par les stations d'épuration (STEU) municipales a été démontrée (Huber *et al.*, 2005 ; Pereira *et al.*, 2007 ; Margot *et al.*, 2011).

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

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

Des traitements dits complémentaires (ou tertiaires) peuvent être appliqués pour obtenir une élimination complémentaire des micropolluants retrouvés en sortie de traitement secondaire.

Deux types de procédés situés en étage tertiaire sont possibles :

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

Seuls les procédés complémentaires de type tertiaires avancés font l'objet de ce rapport. Parmi les procédés tertiaires avancés, on distingue les procédés membranaires (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse), les procédés d'adsorption (charbon actif en poudre ou en grain) et les procédés d'oxydation (ozonation, irradiation par UV et procédés d'oxydation avancée comme UV/peroxyde d'hydrogène, ozone/UV, Fenton).

Les procédés sélectionnés pour cette étude sont l'adsorption sur charbon actif en grain, l'ozonation et certains procédés d'oxydation avancée. En effet, cette étude a pour objectifs : i) d'évaluer des procédés qui sont efficaces sur les micropolluants et qui n'occasionnent qu'un surcoût de traitement limité et un impact environnemental réduit ; et ii) d'évaluer et d'optimiser des filières dans leur globalité.

Les procédés membranaires (en particulier l'osmose inverse) sont très efficaces pour de nombreuses substances prioritaires mais ce sont aussi les solutions les plus coûteuses et les plus gourmandes en énergie. Le devenir des concentrats reste à étudier et représente également une des limites de ces procédés (Martin-Ruel et al., 2011). Ces procédés n'ont pas été étudiés dans le projet ARMISTIQ.

Le charbon actif est efficace pour de nombreuses substances mais sa durée de vie pour une application en eaux usées a été peu étudiée. Deux solutions existent : le charbon actif en grains (CAG), avec une masse élevée de matériau adsorbant installée dans le filtre qui lui confère un pouvoir tampon important mais qui nécessite un renouvellement ou une régénération du matériau pour maintenir les performances vis-à-vis des micropolluants ; et le charbon actif en poudre (CAP) qui peut être mis en œuvre dans un réacteur de contact diffus dédié qui nécessite une étape de séparation spécifique ou dans un contacteur séparateur intégré (type Pulsagreen). Le traitement est assuré par une dose de CAP « à la demande » définie en fonction de la qualité de l'eau à traiter et des objectifs de réduction des micropolluants de l'eau. Margot et al. (2011) ont testé un traitement par CAP et ultrafiltration (UF) à la STEU de Vidy (Lausanne, Suisse). Cette combinaison de procédés a permis d'éliminer à plus de 80% 30 des 46 micropolluants étudiés (produits pharmaceutiques et pesticides) avec un dosage de CAP compris entre 10 et 20 mg/L. Cependant, cette filière a posé problème car les membranes d'UF étaient fréquemment colmatées, entraînant un surcoût d'exploitation.

L'utilisation de CAG mis en place dans des filtres a été moins étudiée pour une application en eaux usées que l'utilisation de CAP. La durée de vie du CAG et le possible colmatage des filtres pour le traitement d'eaux usées tertiaires ont été très peu étudiés en eaux usées. C'est pourquoi, il a été décidé d'étudier une colonne de charbon actif en grain avec un fonctionnement continu pendant une durée de 6 mois, en aval d'une filière déjà utilisée à pleine échelle pour la désinfection : un filtre à sable suivi d'une ozonation à 3 g O₃/m³.

L'ozonation est également un procédé intéressant pour le traitement des micropolluants réfractaires mais les doses à utiliser (5 à 20 g O₃/m³), selon les matrices d'eau résiduaires secondaires et les micropolluants à traiter, pour le traitement des micropolluants impliquent un coût et une consommation d'énergie élevés. Les procédés d'oxydation avancés (POA) permettent de réduire les doses d'ozone utilisées et le temps de séjour dans les réacteurs. Ils impliquent la production de radicaux hydroxyles HO°, qui ont une constante de réaction plus élevée que celle de l'ozone et sont moins sélectifs que l'ozone moléculaire. Les réactions sont donc plus rapides, ce qui permet de réduire le temps de séjour dans les réacteurs et ainsi de réduire les volumes de réacteurs.

Plusieurs procédés d'oxydation avancée existent ; il a été décidé d'en étudier trois en comparaison avec l'ozonation seule : O_3/UV , O_3/H_2O_2 , UV/H_2O_2 . Bien que le procédé $O_3/H_2O_2/UV$ soit considéré comme encore plus efficace, il a été décidé de ne pas l'étudier dans le cadre de ce projet car il est plus coûteux et plus compliqué à mettre en place, avec notamment peu de références dans la littérature pour le dosage optimal des deux oxydants (ozone et H_2O_2).

Les 3 POA ont été étudiés, en comparaison avec un traitement à l'ozone seul, dans deux filières afin de comparer l'importance des traitements en amont : après une boue activée faible charge et un filtre à sable (FAS) pour le site A_w et après un bioréacteur à membranes (BRM) pour le site B_w .

3. Micropolluants analysés et méthodes analytiques

Les micropolluants analysés dans cette étude ainsi que les techniques de préparation, d'extraction et d'analyse et les limites de quantification pour chaque famille de molécules sont présentés de façon concise dans le Tableau 1. Au total 15 métaux et 49 substances organiques ont été analysés.

Tableau 1 : Micropolluants analysés, méthodes analytiques et limites de quantification

| Familles de substances | Substances | Préparation/ | Techniques analytiques | Limites de quantification (ng/L) |
|---|--|--------------------|------------------------|----------------------------------|
| | | Extraction | | |
| Métaux (15) | B, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Ba, Pb, U | - | ICP-MS | 10 à 2000 |
| Médicaments Bêta-bloquants (4) | Aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol | SPE | HPLC/MS/MS | 0,5 à 1 |
| Médicaments antibiotiques (10) | Sulfaméthazine, sulfadiméthazine, sulfaméthoxazole, sulfadiazine, triméthoprime, erythromycine, roxithromycine, clindamycine, lincomycine, tylosine | SPE | HPLC/MS/MS | 5 à 280 |
| Autres médicaments (4) | Carbamazépine, diazépam, ibuprofène, diclofénac | SPE | HPLC/MS/MS | 0,5 à 1 |
| Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (19) | Naphthalène, dibenzothiophène, phénanthrène, anthracène, acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène + triphénylène, 2,1 benzo-naphthothiophène, benzo(b+j+k)fluoranthène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, pérylène, indeno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h + a,c)anthracène, benzo(ghi)perylène | SPME | GC/MS | 0,1 à 1 |
| Alkylphénols (6) | 4-nonylphénol monoéthoxylate, 4-nonylphénol diéthoxylate, 4-nonylphénol, 4-ter octylphénol, acide 4-nonylphenoxyacétique, 4 ter butylphénol | SPE ou SPME | HPLC/MS/MS et GC/MS | 3 à 10 |
| Herbicides, pesticides (4) | Atrazine, simazine, diuron, isoproturon | SPE | HPLC/MS/MS | 5 à 15 |
| Herbicides, pesticides (2) | Glyphosate, AMPA | SPE- Dérivation | HPLC/MS/MS | 100 |

Les substances analysées ont été choisies en fonction de leur occurrence dans les eaux traitées (Martin Ruel *et al.*, 2011 ; Coquery *et al.*, 2011 ; Soulier *et al.* 2011), de leurs propriétés physico-chimiques (principalement des substances hydrophiles et non biodégradables), de leur toxicité et de la législation (certaines substances de la DCE ont été incluses) mais également de leur limite de quantification (LQ) et de la disponibilité d'une méthode analytique fiable. Les micropolluants ont été recherchés uniquement dans la phase dissoute d'échantillons prélevés en entrée et sortie de traitements tertiaires, compte-tenu des très faibles concentrations en matières en suspension (MES) de ces échantillons (< 5 mg/L).

Les analyses de micropolluants ont été réalisées par trois laboratoires reconnus pour les performances de leurs techniques analytiques dans les matrices chargées du domaine de l'assainissement. Les performances des méthodes développées ont été établies en termes de limite de quantification (quelques ng/L), de rendement d'extraction, de répétabilité et reproductibilité. Les métaux et bêta-bloquants ont été analysés au laboratoire LAMA d'Irstea Lyon. Les HAP, AKP et certains composés pharmaceutiques (hors bêta-bloquants et antibiotiques) ont été analysés par le laboratoire EPOC-LPTC de l'Université Bordeaux 1. Enfin, les antibiotiques et pesticides ont été analysés par le laboratoire d'analyse PAS du CIRSEE-Suez Environnement au Pecq.

L'ensemble du matériel utilisé pour préparer et conserver les échantillons est soumis à des étapes de nettoyage spécifique (Choubert *et al.*, 2009 ; Eymery *et al.*, 2011). Des blancs de méthode sont réalisés systématiquement, puis analysés conjointement aux échantillons, pour vérifier l'adéquation de ces procédures aux faibles niveaux de concentrations mesurés.

Pour les substances organiques, une filtration sur filtre de type GF/F (0,7 µm, en fibre de verre) a été appliquée avant analyse ; les échantillons filtrés ont été extraits rapidement (<12h) ou congelés. La conservation des composés lors de la congélation a été testée sur une période de un an et n'a pas révélé de pertes significatives (récupération > 90%). Pour les métaux, des filtres de type PVDF (0,45 µm) ont été utilisés. Les échantillons filtrés sont conservés après acidification avec de l'acide nitrique ultra-pur.

Les méthodes d'analyse (et l'explication des abréviations associées à ces méthodes) sont détaillées dans l'annexe I avec les LQ associées pour chaque micropolluant.

Pour les substances organiques, les échantillons subissent avant analyse une étape d'extraction spécifique à chaque famille. Pour tous les médicaments, les pesticides et les alkylphénols (NP1EO, NP2EO et NP1EC), une étape préalable d'extraction en phase solide (SPE) est nécessaire avant analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS). Les HAP et les autres AKP (4-NP, 4-t-OP) sont extraits par micro-extraction en phase solide (SPME) et analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Pour se prémunir des effets matrices, des contrôles de qualité ont été mis en place (traceurs internes de méthode, suivi des rendements d'analyse sur échantillons dopés et sur les échantillons analysés, blancs méthodes).

Les métaux sont analysés directement par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS). Le contrôle qualité est assuré par l'analyse d'étalons de contrôle (préparés avec des solutions mères indépendantes) et de matériaux de référence certifiés (TM 27-3, eau de lac, National Water Research Institute, Environment Canada) ; de plus, Irstea participe régulièrement aux essais inter-laboratoires AGLAE pour la mesure des métaux dans les eaux résiduares.

A dire d'expert (et confirmé par des tests en réplicats), l'incertitude admise sur les résultats des analyses réalisées dans cette étude, incluant toutes les étapes de production des données de concentrations (c'est-à-dire le prélèvement, le prétraitement et l'analyse), est considérée inférieure à 30% pour les concentrations supérieures à 5xLQ, et comprise entre 50 et 100% pour les concentrations comprises entre LQ et 5xLQ.

4. Description des filières étudiées et démarche expérimentale

4.1. Site A_w (Boue activée + filtre à sable + ozone)

4.1.1. Description du site

Le site A_w est une station d'épuration avec une capacité de 97 000 équivalents habitant (EH). La station fonctionne en sous-charge avec une charge équivalente à 22 000 à 35 000 EH selon les saisons.

La station dispose d'un traitement classique par boues activées (BA) et d'un traitement tertiaire pour la désinfection composé de 8 filtres à sable (FAS) en parallèle de 25 m³ (surface totale des filtres de 48,2 m²) dans lesquels l'eau s'écoule à 3.6 m/h et suivis de deux bassins d'ozone de 120 m³ avec une dose d'ozone de 3 g O₃/m³, en fonctionnement classique, comme le montre la Figure 1. L'ozoneur a été intégré à cette filière pour les besoins de désinfection des eaux usées traitées.

Les eaux traitées sont ensuite rejetées dans un bassin à marée puis dans la mer lors des marées descendantes par l'intermédiaire d'un émissaire sous-marin.

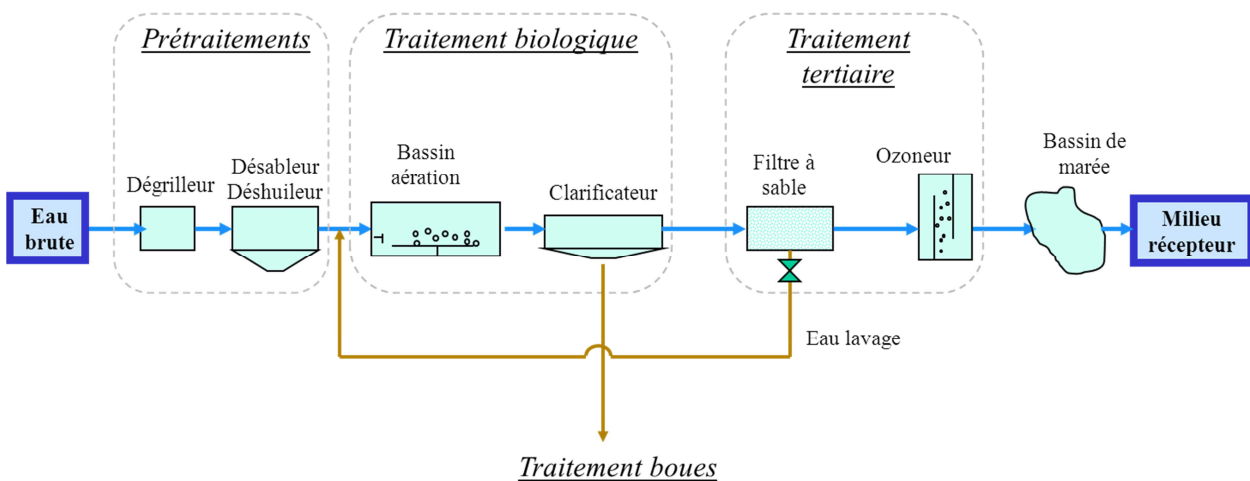


Figure 1 : Schéma du site A_w (BA + FAS + ozone)

4.1.2. Essais avec le pilote charbon actif

Description du pilote

Le premier pilote installé sur le site A_w est une colonne de charbon actif en grain (CAG). Il a été installé sur le site A_w, en aval du traitement tertiaire existant (FAS + ozonation), pendant une période de 6 mois afin d'évaluer l'efficacité du charbon actif lors d'un fonctionnement continu pendant une période relativement longue.

Les principales caractéristiques de la colonne - pilote CAG - sont les suivantes :

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

Le schéma de principe de fonctionnement du pilote CAG est présenté en annexe II. Les conditions générales de fonctionnement du pilote CAG sont résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Conditions de fonctionnement du pilote CAG

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

La colonne est accompagnée d'une panoplie qui permet de régler les débits de fonctionnement ainsi que les débits d'air et d'eau lors des rétro-lavages. La Figure 2 présente la colonne – pilote CAG - installée sur le site A_w.



Figure 2 : Colonne de charbon actif avec sa panoplie sur le site A_w

Plan expérimental

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

Le plan d'expériences suivi lors des essais avec la colonne de charbon actif est détaillé dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Plan d'expérience, colonne de charbon actif

| Essais | Objectifs | Paramètres | Prélèvements pour l'analyse des micropolluants |
|--|--|---|--|
| 1. Variation de la dose d'ozone, semaine 1 | Evaluer l'incidence de la dose d'ozone sur l'élimination des micropolluants et l'efficacité de la colonne avec un charbon actif neuf | Doses appliquées : 5 et 10 gO ₃ /m ³ ; HRT colonne : 10 minutes | Jours 1 et 2 |
| 2. Variation de la dose d'ozone, semaine 3 | Evaluer l'incidence de la dose d'ozone sur l'élimination des micropolluants et l'efficacité de la colonne avec un charbon actif utilisé pendant 2 semaines | Doses appliquées : 5 et 10 gO ₃ /m ³ ; HRT colonne : 10 minutes | Jours 20 et 21 |
| 3. Fonctionnement normal, mois 3 | Evaluer l'incidence de l'utilisation de la colonne pendant trois mois sur l'efficacité de rétention des micropolluants | Dose appliquée: 5 gO ₃ /m ³ ; HRT colonne : 10 minutes | Jour 93 |
| 4. Fonctionnement normal, mois 6 | Evaluer l'incidence de l'utilisation de la colonne pendant six mois sur l'efficacité de rétention des micropolluants | Dose appliquée: 3 gO ₃ /m ³ ; HRT colonne : 10 minutes | Jour 186 |

Trois doses d'ozone ont été utilisées lors des essais : la dose la plus faible de 3 g O₃/m³ correspond à la dose appliquée en fonctionnement dit « normal » sur le site A_w pour la désinfection. C'est la dose qui a été utilisée pendant toute la durée des essais (6 mois), excepté lors des jours de prélèvements des essais 1, 2 et 3 (jours 1 et 2, jours 20 et 21 et jour 93 respectivement). Lors de ces journées d'essais, des doses plus élevées d'ozone (5 et 10 g O₃/m³) ont été appliquées afin d'évaluer l'efficacité de l'ozonation à des doses recommandées dans la littérature pour le traitement des micropolluants (Margot *et al.*, 2011; Chapman, 2003).

La Figure 3 indique l'emplacement des points de prélèvement. Lors du troisième mois de fonctionnement du pilote CAG (jour 93), un prélèvement a également été réalisé sur l'eau de lavage de la colonne afin de mesurer la concentration des micropolluants dans l'eau de lavage. Au total, 20 prélèvements ont donc été réalisés sur une période de 6 mois.

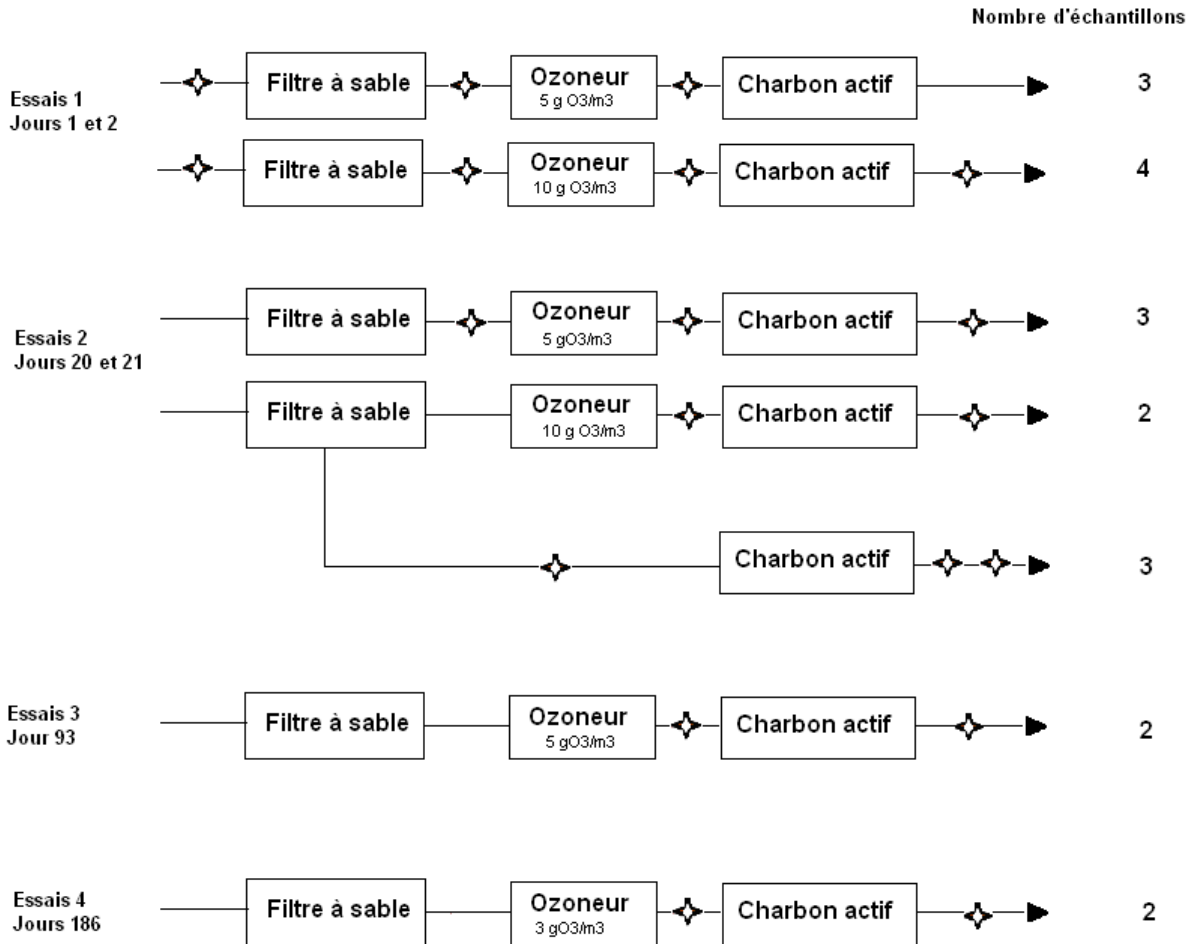


Figure 3 : Points de prélèvements lors de la campagne pilote CAG sur le site A_w

4.1.3. Essais avec le pilote de procédés d'oxydation avancée (POA)

Description du pilote

Le deuxième pilote installé sur le site A_w est un pilote permettant de tester divers POA. Il s'agit d'un container de 2,4 m sur 6 m avec une hauteur de 2,6 m dans lequel tous les éléments sont intégrés (Figure 4).



Figure 4 : Pilote POA

Le pilote est équipé d'un générateur d'ozone, d'une lampe UV basse pression et de pompes permettant l'injection de peroxyde d'hydrogène afin de pouvoir combiner ces trois procédés et de produire des radicaux hydroxyles HO^\bullet . Plusieurs combinaisons d'oxydants sont possibles : O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Les ajouts d'oxydants sont réalisés dans le réacteur photochimique au sein duquel se trouve la lampe UV (Figure 5).

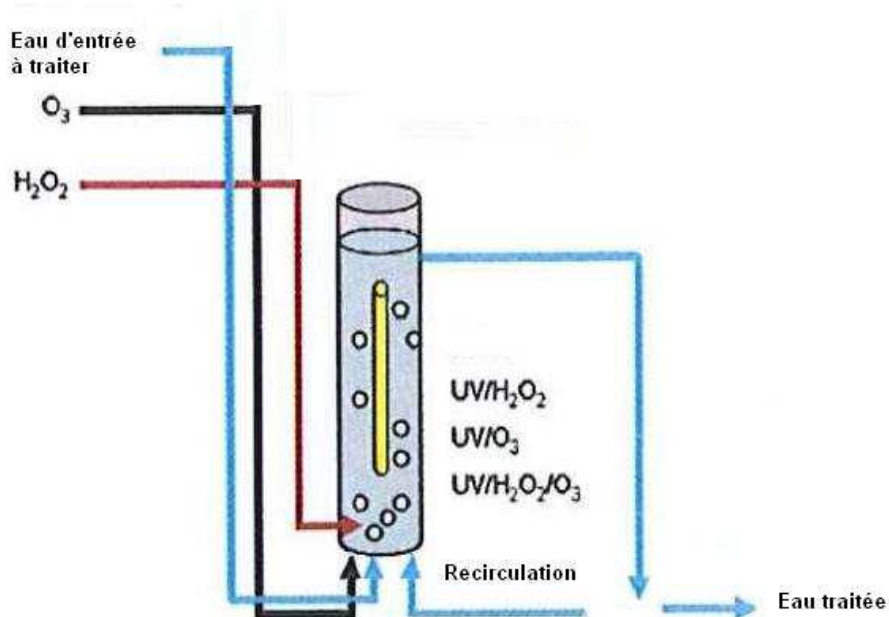


Figure 5 : Le réacteur photochimique du pilote POA

Les essais ont toujours été réalisés dans le réacteur photochimique, même quand la lampe UV n'était pas en fonctionnement, afin d'avoir des conditions semblables pour toutes les combinaisons testées pour pouvoir les comparer.

Plan expérimental

Le pilote a été placé en aval des filtres à sable pendant trois semaines. Le plan d'expérience suivi lors des essais avec le pilote POA sur le site A_w est détaillé dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Plan d'expérience, pilote POA

| Essais | Objectifs | Analyses/mesures | Paramètres | Nombre d'échantillons (analyse micropolluants) |
|-------------------|--|---|---|--|
| 1. Ozone seul | Comparer l'ozone avec les POA | Micropolluants, dose d'ozone | 5 gO ₃ /m ³ | 2 |
| 2. Ozone/peroxyde | Evaluer l'incidence de la dose d'ozone avec du peroxyde sur l'élimination des micropolluants | Micropolluants, dose d'ozone, dose de H ₂ O ₂ | 5 gO ₃ /m ³ ; H ₂ O ₂ Ratio 0,5/1; 1/1 et 1,5/1 | 5 |
| 3. Ozone/UV | Evaluer l'incidence de la dose d'ozone avec des UV sur l'élimination des micropolluants | Micropolluants, dose d'ozone | 5 gO ₃ /m ³ ; UV 398 et 795 mJ/cm ² | 3 |
| 4. UV/peroxyde | Evaluer l'incidence de la dose de peroxyde avec des UV sur l'élimination des micropolluants | Micropolluants, dose d'H ₂ O ₂ | UV 795 mJ/cm ² ; H ₂ O ₂ 5 et 10 mg/L | 3 |

Quatre types de traitements (ozone, ozone/H₂O₂, ozone/UV et UV/ H₂O₂) ont été testés. Le traitement par ozone a été évalué à une dose de 5 g O₃/m³ avec un temps de séjour court afin d'évaluer l'optimisation possible grâce à l'ajout de peroxyde ou d'UV. Les paramètres de fonctionnement, tels que les doses d'UV et les concentrations de H₂O₂ et d'ozone, ont été fixés sur les bases de l'étude bibliographique réalisée dans le livrable A1 (Besnault *et al.*, 2011).

Les différentes combinaisons et dosages des oxydants testés ont été numérotés afin de faciliter la présentation des résultats et sont détaillés dans le Tableau 5. Les différentes combinaisons ont été testées lors d'essais durant approximativement une journée chacune et l'ensemble des expérimentations s'est étalé sur une période de trois semaines.

Tableau 5 : Combinaisons d'oxydants testées avec le pilote POA

| Essais | Condition | Description | Dose d'ozone appliquée (gO ₃ /m ³) | Dose de H ₂ O ₂ (mg/L) | Dose d'UV (mJ/cm ²) | Temps de séjour (min) |
|--------|-----------|----------------------|---|--|---------------------------------|-----------------------|
| 1 | I | Ozone seul | 5 | 0 | 0 | 3 |
| 2 | II.1 | Ozone peroxyde 1/0,5 | 5 | 1,8 | 0 | 3 |
| | II.2 | Ozone peroxyde 1/1 | 5 | 3,5 | 0 | 3 |
| | II.3 | Ozone peroxyde 1/1,5 | 5 | 5,3 | 0 | 3 |
| 3 | III.1 | Ozone UV 1 | 5 | 0 | 398 | 5 |
| | III.2 | Ozone UV 2 | 5 | 0 | 795 | 10 |
| 4 | IV.1 | UV peroxyde 1 | 0 | 5 | 795 | 10 |
| | IV.2 | UV peroxyde 2 | 0 | 10 | 795 | 10 |

Les deux points de prélèvement ont été identiques pour toutes les combinaisons testées : entrée du réacteur photochimique (pilote POA) et sortie du réacteur photochimique. Au total, 13 prélèvements ont donc été réalisés sur une période de 3 semaines.

4.2. Site B_w (Bioréacteur à membrane)

4.2.1. Description du site

Le site B_w est une station d'épuration avec une capacité de 60 000 EH. Les effluents du site B_w se déversent dans deux cours d'eau ayant un faible débit et classés comme sensibles à l'eutrophisation, c'est pourquoi le traitement du site B_w est réalisé dans un bioréacteur à membranes (BRM) qui permet habituellement d'améliorer la qualité des eaux en sortie de station en comparaison avec une boue activée (moins de MES, turbidité et DCO réduites...)(Mémento technique de l'eau, Degrémont).

Le traitement biologique comprend deux bassins d'aération en parallèle suivis de 4 bassins membranaires (Figure 6). Les membranes sont en fibres creuses. Le volume de chaque bassin biologique est de 7550 m³ et le volume de chaque bassin membranaire est de 70 m³.

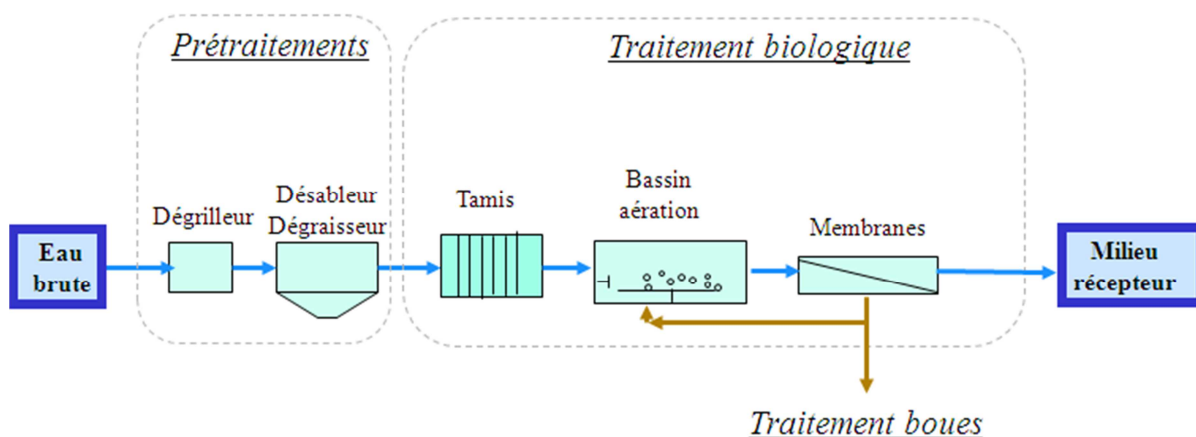


Figure 6 : Schéma du site B_w (BRM)

4.2.2. Essais avec le pilote POA

Le pilote est le même que celui utilisé sur le site A_w. Le plan d'expérience est le même que celui des essais suivis sur le site A_w (Tableau 4). Les combinaisons testées sont identiques (Tableau 5). Ainsi il est possible de comparer les deux filières : BA + FAS + POA et BRM + POA et déterminer l'impact du traitement secondaire en amont des procédés d'oxydation avancée testés.

4.3. Démarche expérimentale

La démarche expérimentale (matériel et prélèvement) a été identique pour les 3 essais réalisés (CA site A_w et POA sites A_w et B_w).

4.3.1. Matériel utilisé

La chaîne de prélèvement a été particulièrement réfléchi de façon à se prémunir des contaminations possibles des échantillons. Cette étape est un pré-requis dès lors que l'on travaille sur les micropolluants. Le matériel spécifique acquis lors du projet AMPERES a été utilisé lors de ce travail pour les campagnes à l'échelle de la STEU (Choubert et al., 2009). Nous avons prélevé les échantillons à l'aide d'éprouvettes en verre (1 L) et d'une bombonne en verre de 34 L. L'utilisation de matières plastiques a été bannie au profit du verre et du téflon.

4.3.2. Stratégie d'échantillonnage

Etant donné les temps de séjour très courts des pilotes (10 minutes pour le CA, 3 à 10 minutes pour les POA), l'échantillonnage a été limité à une durée de 2 heures. 10 prélèvements ponctuels de 1 L ont été effectués à l'aide d'une éprouvette en verre graduée pendant 2 heures en entrée et en sortie des pilotes, décalés du temps de séjour pour la sortie. Ces prélèvements ont été ensuite versés dans une bombonne en verre afin de reconstituer un échantillon moyen représentatif.

5. Evaluation technique

Cette partie a pour but de présenter les résultats obtenus avec les pilotes testés pour l'élimination des micropolluants.

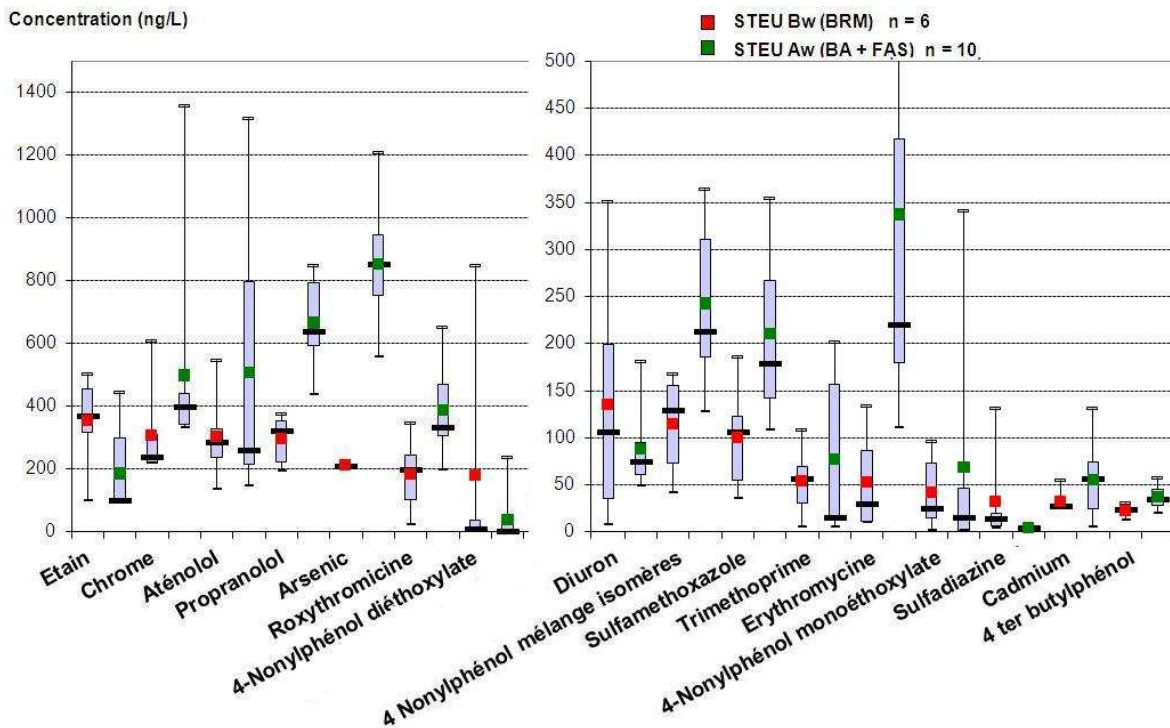
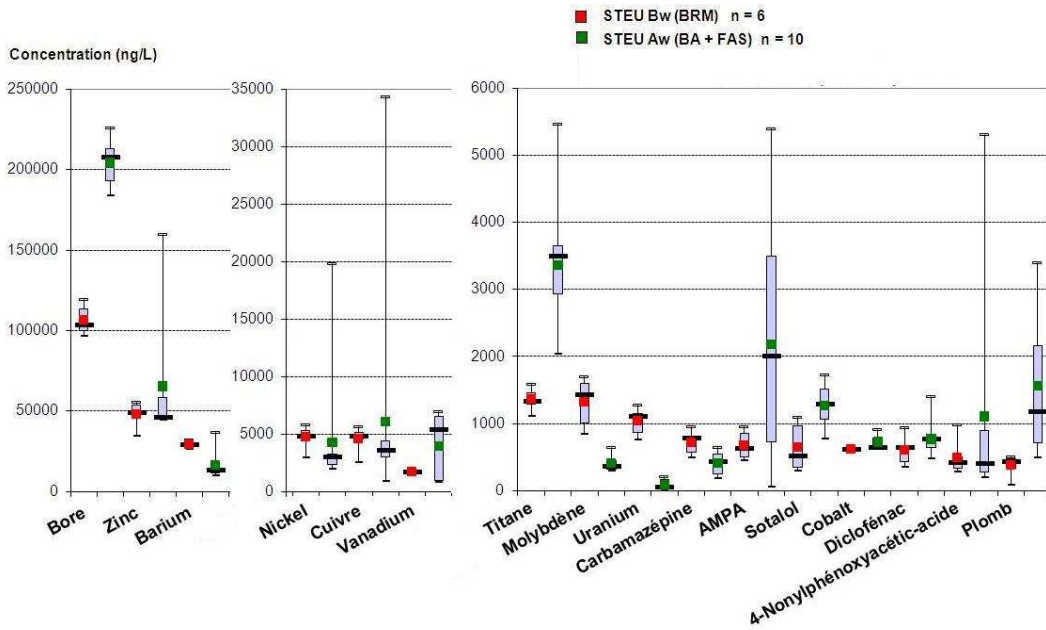
5.1. Caractérisation chimique des eaux d'entrée des traitements tertiaires étudiés

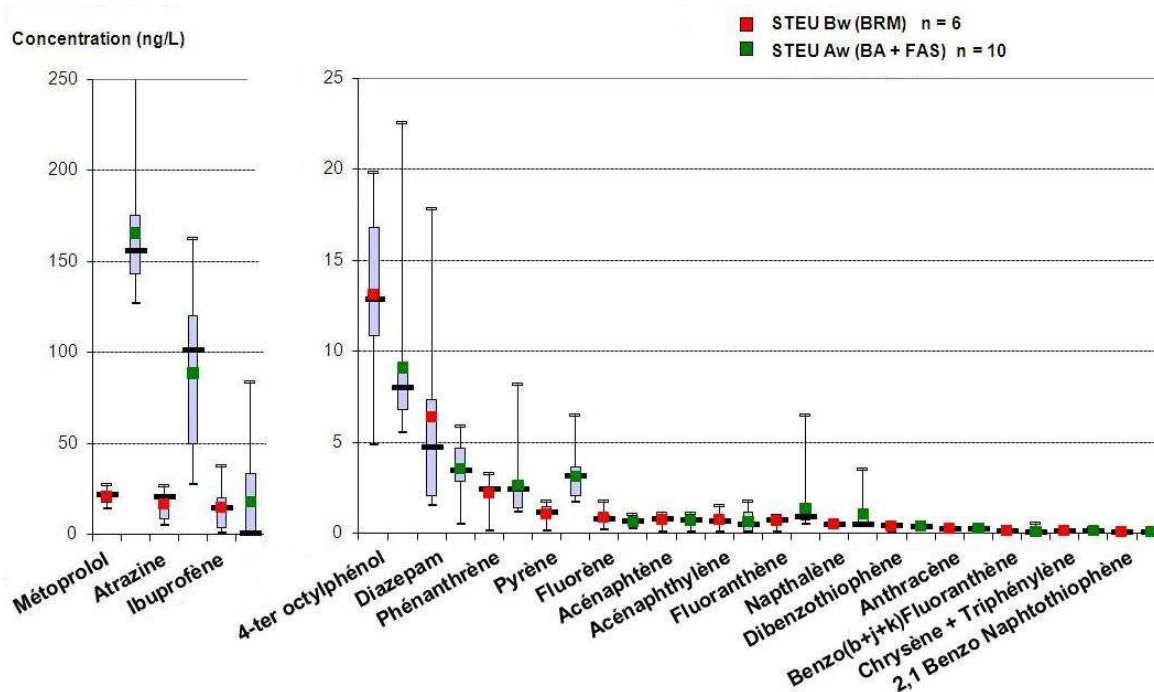
Une caractérisation chimique des eaux d'entrée des pilotes (i.e., sortie de traitement secondaire) a été réalisée pendant les essais avec des mesures de matières en suspension (MES), ammonium, nitrate, nitrite, phosphore, carbone organique dissous (COD) et demande biologique en oxygène (DBO₅) pour chaque échantillon (paramètres majeurs). Ces mesures n'ont pas été réalisées en entrée des sites A_w et B_w.

Les concentrations en MES sont très faibles à l'entrée des pilotes (< 2 mg/L pour tous les échantillons sauf deux à 5 et 3 mg/L). Les paramètres majeurs n'ont pas varié sur la durée des expérimentations, excepté pour ce qui concerne le phosphore pour le site A_w. En effet, la concentration en phosphore a varié en fonction de l'ajout de chlorure ferrique par les opérateurs de la station A_w, pour la déphosphatation physico-chimique. Le COD à l'entrée des pilotes était compris entre 7,5 et 9,0 mg C/L pour le site A_w après BA + FAS + ozone, entre 7,5 et 14 mg C/L pour le site A_w après BA + FAS, et entre 4,7 et 8,7 mg C/L pour le site B_w. Les tableaux en annexe III récapitulent les valeurs moyennes, minimales et maximales obtenues pour les paramètres majeurs en entrée et en sortie des pilotes sur les deux sites.

Les métaux sont, pour la plupart, retrouvés à des concentrations moyennes au-dessus des concentrations mesurées pour les micropolluants organiques (Figure 7) : entre 96 et 226 µg/L pour le bore, entre 1,9 et 19,7 µg/L pour le nickel ou encore entre 1,1 et 5,4 µg/L pour le titane. L'AMPA (acide aminométhylphosphonique), qui provient en partie de la dégradation du pesticide glyphosate, est la molécule organique qui atteint les concentrations les plus élevées (jusqu'à 5400 ng/L pour le site A_w). Les bêtabloquants, la carbamazépine et le diclofénac sont les médicaments retrouvés aux concentrations les plus élevées (sotalol de 173 à 298 ng/L par exemple, carbamazépine de 174 à 955 ng/L et diclofénac de 344 à 1401 ng/L). Les alkylphénols ont également été quantifiés à des concentrations relativement hautes (1,5 à 5303 ng/L). Le glyphosate n'a pas toujours été quantifié sur le site A_w (fréquence de quantification de 45%) et n'a jamais été quantifié dans les eaux de sortie du site B_w (BRM). Les autres pesticides et médicaments sont quantifiés à des concentrations plus faibles (< 400 ng/L). Et enfin, les HAP ont été retrouvés à des concentrations très faibles (toujours <10 ng/L) ; en effet, ces molécules sont en grande partie transférées vers les boues lors du traitement biologique. Lincomycine, sulfaméthazine, simazine, pérylène, indéno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h + a,c)anthracène et benzo(g,h,i)pérylène n'ont jamais été quantifiés dans les eaux analysées. Ils ne sont donc pas représentés sur la Figure 7. Benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, isoproturon et glyphosate ne sont également pas représentés car ils ont été quantifiés dans moins de 10% des échantillons d'entrée des traitements tertiaires étudiés, ce qui ne permettait pas de calculer des moyennes et des quartiles (moins de 30% pour le glyphosate).

Comme le montre la Figure 7, les concentrations en micropolluants sont dans les mêmes ordres de grandeur pour les deux sites étudiés. Néanmoins, les micropolluants sont en général quantifiés à des concentrations supérieures dans les eaux du site A_w (BA + FAS) en comparaison avec le site B_w (BRM). Les gammes de concentrations retrouvées pour le site A_w sont néanmoins plus étendues que celle du site B_w. Il semble que le BRM permette de lisser les concentrations de micropolluants. En revanche, les résultats ne permettent pas de conclure sur l'efficacité du procédé BRM par rapport à une boue activée suivie d'un filtre à sable, puisque seules les concentrations en sortie de traitement secondaire ont été mesurées.





Moyenne en rouge ■ pour la STEU B_w (BRM) et en vert ■ pour la STEU A_w, le rectangle bleu représente les premiers et troisièmes quartiles, la médiane ainsi que le maximum et le minimum sont représentés par -

Figure 7 : Concentrations en micropolluants dans les eaux d'entrée des pilotes étudiés sur les sites A_w (BA + FAS) et B_w (BRM)

5.2. Elimination des micropolluants

5.2.1. Méthodologie suivie pour le calcul de rendement d'élimination

Le domaine de l'élimination des micropolluants par les procédés de traitement nécessite l'utilisation de précautions particulières pour le calcul des rendements d'élimination. En particulier, des conclusions hâtives et parfois erronées peuvent être tirées sur les rendements d'élimination dans le cas où les substances ne sont plus présentes en sortie de STEU, ou bien lorsque la variation de concentration entre l'entrée et la sortie de STEU se situe dans l'incertitude de mesure, au demeurant généralement plus élevée pour les micropolluants que pour les paramètres conventionnels (ex. DCO, NTK, P).

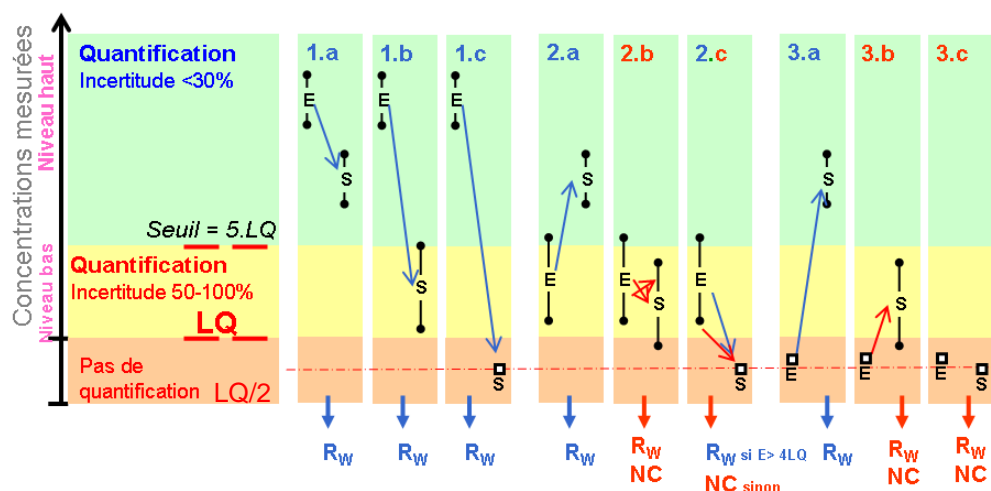
Une règle de calcul des rendements d'élimination (R_w) intégrant l'incertitude globale (prélèvement + analyse) a été appliquée de manière à obtenir des résultats de rendements dit « consolidés ». La Figure 8 présente les différentes situations dans lesquelles les rendements sont obtenus de façon « robuste » et celles pour lesquelles des valeurs aberrantes sont obtenues. Cette approche permet d'aller plus loin que le simple calcul arithmétique ne prenant pas en compte les incertitudes sur les résultats.

Pour chacune des substances étudiées, nous avons défini un seuil de concentration égal à $5 \times LQ$ pour les eaux d'entrée et de sortie de traitements tertiaires. Ce seuil sépare deux niveaux de performance :

- Le niveau "haut", pour les concentrations supérieures à $5 \times LQ$, est caractérisé par une incertitude admise sur les résultats des analyses réalisées dans cette étude de 30 % au maximum ;
- Le niveau "bas", pour les concentrations comprises entre LQ et $5 \times LQ$, est caractérisé par une incertitude admise sur les résultats des analyses réalisées dans cette étude comprise entre 50 et 100%.

Dans les situations où les concentrations en entrée et sortie de traitements tertiaires sont dans le niveau haut, le calcul de rendement est toujours possible. Lorsqu'au moins une des deux concentrations est dans le niveau

bas ou $< LQ$, alors il faut vérifier que la valeur obtenue est pertinente. Les cas où les calculs de rendement sont possibles ou non sont présentés dans la Figure 8 et décrits ci-après.



NC : non-calculable ; LQ : limite de quantification ; R_w : rendement de la phase eau.

Figure 8 : Méthodologie pour l'obtention de rendements d'élimination des micropolluants (R_w) consolidés à partir des données de concentrations en entrée (E) et en sortie (S) de traitement tertiaires (adapté de Choubert *et al.*, 2011)

Calcul de rendement possible (R_w) : les écarts de concentrations entre l'entrée et la sortie de procédés tertiaires sont interprétables au regard de l'incertitude admise sur le résultat de concentration.

- Cas 1.a : les concentrations d'entrée et de sortie sont dans le niveau haut ;
- Cas 1.b : la concentration d'entrée est dans le niveau haut et la concentration de sortie est dans le niveau bas ;
- Cas 1.c : la concentration d'entrée est dans le niveau haut et la concentration de sortie est inférieure à LQ. Dans ce cas, la concentration de sortie est remplacée par une valeur égale à $LQ/2$ pour calculer le rendement ;
- Cas 2.a : la concentration d'entrée est dans le niveau bas et la concentration de sortie est dans le niveau haut ;
- Cas 2.c : la concentration d'entrée est dans le niveau bas mais reste supérieure à $4 \times LQ$, et la concentration de sortie est inférieure à LQ. Dans ce cas, la concentration de sortie est remplacée par une valeur égale à $LQ/2$ pour calculer le rendement ;
- Cas 3.a : la concentration d'entrée est inférieure à LQ et la concentration de sortie est dans le niveau haut. Dans ce cas, la concentration d'entrée est remplacée par une valeur égale à $LQ/2$ pour calculer le rendement.

Rendement non-calculable (NC) : les écarts de concentrations entre l'entrée et la sortie de procédé tertiaire ne sont pas interprétables au regard de l'incertitude admise.

- Cas 2.b : les concentrations d'entrée et de sortie sont dans le niveau bas ;
- Cas 2.c : la concentration d'entrée est dans le niveau bas mais inférieure à $4 \times LQ$, et la concentration de sortie est inférieure à LQ ;
- Cas 3.b : la concentration d'entrée est inférieure à LQ et la concentration de sortie est dans le niveau bas ;
- Cas 3.c : les concentrations d'entrée et de sortie sont inférieures à LQ.

Quand le rendement est calculable, il est calculé avec la formule $[(\text{Conc. entrée} - \text{Conc. sortie}) / \text{Conc. entrée}]$, sauf pour les cas particuliers cités ci-dessus (où l'une des deux concentrations est remplacée par $LQ/2$).

5.2.2. Résultats et discussions sur les rendements d'élimination des micropolluants par le pilote CAG sur le site A_w

Sur le site A_w, les rendements d'élimination des micropolluants par la colonne de charbon actif en grain et leur variation au cours du temps (J2, J20, J93 et J186) sont présentés dans le Tableau 6 pour les métaux et dans le Tableau 7 pour les molécules organiques.

Tableau 6 : Rendements d'élimination des métaux avec le pilote CAG pendant 6 mois sur le site A_w (BA + FAS)

Rouge Rw<30%, Jaune 30%<Rw<70%, Vert 70%<Rw<90%, Bleu Rw>90%
NC : Non calculable

| Famille de substances | Substances | Volume traité m ³ / kg CAG | → | | | |
|-----------------------|-------------|--|--------|---------|---------|----------|
| | | | 0,2 | 2,5 | 16 | 32 |
| | | Gamme de concentrations en entrée (µg/L) | Jour 2 | Jour 20 | Jour 93 | Jour 186 |
| Métaux | Bore | 183 - 214 | | | | |
| | Titane | 2 - 14 | NC | | | |
| | Vanadium | 0.8 - 2.1 | NC | NC | NC | |
| | Chrome | 0.4 - 1.5 | | | | |
| | Cobalt | 0.7 - 0.7 | NC | NC | NC | |
| | Nickel | 1.8 - 12.8 | | | | |
| | Cuivre | 1.4 - 3.7 | | | | |
| | Zinc | 43 - 110 | | | | |
| | Arsenic | 0.5 - 0.9 | | | | |
| | Molybdène | 0.3 - 0.8 | | | | |
| | Cadmium | 0.01 - 0.13 | NC | | NC | NC |
| | Etain | 0.7 - 1.5 | NC | NC | NC | NC |
| | Baryum | 8.7 - 36.7 | | | | |
| | Plomb | 0.7 - 2.2 | | | | |
| Uranium | 0.01 - 0.23 | | | | | |

Les **métaux** ont un comportement variable (Tableau 6). Certains métaux sont adsorbés sur le charbon actif surtout au début des essais (bore, chrome, zinc, plomb). Pour ces quatre métaux, on observe un effet de saturation de la colonne avec une diminution des rendements d'élimination au cours du temps. Choubert *et al.* (2011) ont également observé l'adsorption du chrome, du zinc et du plomb sur le charbon actif lors d'essais d'une durée limitée, pour un pilote placé en aval d'un procédé boues activées. Pour les autres métaux, la colonne ne semble pas avoir d'impact (titane, arsenic, baryum). En revanche, certains métaux sont relargués par le charbon actif lors des premiers jours de fonctionnement de la colonne (nickel, arsenic, molybdène), le charbon actif pouvant contenir des métaux. Ce relargage n'est plus observé à partir du jour 20.

Tableau 7 : Rendements d'élimination des substances organiques avec le pilote CAG pendant 6 mois sur le site A_w (BA + FAS)

Rouge R_w<30%, Jaune 30%<R_w<70%, Vert 70%<R_w<90%, Bleu R_w>90%
 NC: Non calculable

| Famille de substances | Sous-famille | Substances | Gamme de concentrations en entrée (µg/L) | Volume traité m ³ / kg CAG | | | |
|------------------------------|---------------|--------------------------|--|---------------------------------------|----------|---------|----------|
| | | | | 0,2 | 2,5 | 16 | 32 |
| | | | | Jour 2 | Jour 20 | Jour 93 | Jour 186 |
| Médicaments | Bêtabloquants | Aténolol | 36 - 1004 | | | | |
| | | Métoprolol | 25 - 98 | | | | |
| | | Propranolol | 6 - 76 | NC | | | |
| | | Sotalol | 6 - 148 | NC | | | |
| | Antibiotiques | Sulfaméthoxazole | 49 - 62 | | NC | NC | NC |
| | | Erythromycine | 117 - 213 | NC | | | NC |
| | Autres | Carbamazépine | 3 - 97 | NC | | | |
| | | Diazépam | 1 - 4 | NC | NC | | |
| | | Ibuprofène | 7 - 41 | | | | NC |
| | | Diclofénac | 4 - 114 | | | | |
| HAP | HAP | Naphtalène | 2.0 - 3.3 | | NC | NC | NC |
| | | Dibenzothiophène | 0.2 - 0.8 | | | | NC |
| | | Phénanthrène | 0.8 - 1.9 | | | | |
| | | Anthracène | 0.2 - 0.5 | NC | NC | | NC |
| | | Acénaphthène | 0.4 - 1.1 | | | | NC |
| | | Fluorène | 0.2 - 0.8 | | NC | | |
| | | Fluoranthène | 0.3 - 0.8 | | | | |
| | | Pyrène | 0.5 - 2.0 | | | | |
| | | Chrysène + Triphenylène | 0.1 - 0.4 | NC | NC | | NC |
| | | Benzo(b+j+k)Fluoranthène | 0.3 - 0.3 | NC | | NC | NC |
| | | Alkylphénols | Alkylphénols | 4-Nonylphénol monoéthoxylate | 20 - 147 | | |
| 4-Nonylphénol diéthoxylate | 67 - 74 | | | NC | NC | | NC |
| 4 Nonylphénols | 90 - 200 | | | | | | |
| 4-ter octylphénol | 8 - 19 | | | | | | |
| Acide 4-Nonylphénoxyacétique | 91 - 1204 | | | | | | |
| 4 ter butylphenol | 14 - 33 | | | | NC | | NC |
| Pesticides | Pesticides | Atrazine | 19 - 42 | | | | |
| | | Diuron | 6 - 163 | NC | | | |
| | | Simazine | 19 - 99 | NC | NC | | |
| | | AMPA | 2 400 - 19 000 | | | | |
| | | Glyphosate | 300 - 900 | NC | NC | | |

Les médicaments sont très bien éliminés par le pilote de charbon actif pendant toute la durée des essais (R_w> 90% pour aténolol, métoprolol, sotalol, ibuprofène). Les rendements d'élimination des 4 bêtabloquants sont même supérieurs à 99% à la fin du sixième mois de fonctionnement de la colonne. Les autres médicaments analysés (carbamazépine, diazépam, diclofénac) sont bien éliminés pendant toute la durée des essais (excepté à J93 pour la carbamazépine et le diazépam). Ces résultats sont en accord avec la littérature et avec les résultats obtenus lors du projet AMPERES (Livrablé A1, Besnault *et al.*, 2011 ; Soulier *et al.*, 2011).

Les rendements d'élimination mesurés à J93 sont légèrement inférieurs pour la carbamazépine et le diazépam (53%) bien que leurs concentrations en entrée soient dans les mêmes gammes que celles mesurées les autres jours de fonctionnement du pilote CAG. Les concentrations des paramètres globaux en entrée sont similaires durant les 6 mois de l'étude, excepté pour le phosphore qui est retrouvé en concentration beaucoup plus élevée à J93 (2620 µg/L P au lieu de 200 µg/L P en moyenne en entrée du pilote). Il est possible que le phosphore ait pu rentrer en compétition pour l'adsorption par rapport aux micropolluants à J93. En effet, Choubert *et al.* (2014, livrablé B) ont par exemple observé une légère adsorption du phosphore sur le charbon actif.

Les HAP, bien qu'étant quantifiés en très faibles concentrations dans l'eau en entrée du pilote (< 4 ng/L), sont partiellement éliminés à la sortie du pilote CAG (R_w < 80 %), ceci quel que soit leur poids moléculaire. Le rendement d'élimination varie selon la molécule et aussi selon la date d'échantillonnage, avec une tendance à décroître au cours du temps. L'adsorption des HAP sur du charbon actif en eaux usées a été très peu étudiée car ce sont des molécules retrouvées en très faibles concentrations dans les eaux du fait de leur nature hydrophobe. Du fait de leur hydrophobie, ils sont majoritairement transférés vers les boues lors de leur passage en station d'épuration (Martin Ruel *et al.*, 2010).

Le comportement des alkylphénols est variable. L'acide 4-nonylphénoxyacétique est bien éliminé par la colonne CAG pendant toute la durée des essais (R_w > 90%). Les 4-nonylphénol mono- et diéthoxylates sont également bien éliminés par la colonne CAG lorsqu'ils sont en concentrations élevées en entrée : à J2 et J20, le 4-nonylphénol monoéthoxylate est quantifié en concentrations plus faibles en entrée (respectivement 77 et

20 ng/L) qu'à J93 (147 ng/L), ce qui pourrait expliquer la différence de rendement d'élimination (17% à J20 versus 91% à J93). Les nonylphénols sont partiellement retenus par la colonne CAG (R_w entre 20 et 50%) ; et enfin, le 4-ter octylphénol est moins bien retenu quand la durée d'utilisation du CAG augmente ($R_w=69%$ à J20 mais seulement $R_w=6%$ à J193), ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors du projet AMPERES (Martin-Ruel *et al.*, 2011 ; Choubert *et al.*, 2011).

Les pesticides de type urée et les triazines (atrazine, simazine et diuron) sont également bien éliminés par le pilote CAG ($R_w>85%$ quelle que soit la date d'échantillonnage), ce qui est conforme à la revue bibliographique (Livrable A1, Besnault *et al.* 2011). Par contre, l'AMPA et le glyphosate qui sont éliminés au début des essais (100% pour l'AMPA le jour 2) ne sont plus éliminés après 3 mois (J93) et 6 mois (J186) respectivement. Le glyphosate a une solubilité élevée dans l'eau et n'est pas censé s'adsorber sur le charbon actif. Néanmoins, Hall & Camm (2007) ont montré que le glyphosate et l'AMPA, bien que très peu adsorbables, peuvent être éliminés par du charbon actif en grain neuf mais seulement sur une très courte période (quelques jours). Les résultats obtenus lors d'essais de courte durée sur un pilote de charbon actif en grain avec un temps de séjour élevé ont aussi montré une bonne élimination du glyphosate et de l'AMPA (Choubert *et al.*, 2011).

5.2.3. Résultats et discussions sur les rendements d'élimination des micropolluants par les POA sur les sites A_w et B_w

Les mêmes combinaisons et dosages des oxydants (Tableau 5) ont été testées avec le pilote POA sur deux sites différents (B_w - BRM et A_w - boue activée + FAS). Les résultats correspondant à chaque essai sont similaires et donnent la même tendance, suggérant que la qualité de l'eau en entrée du pilote n'a pas eu d'impact dans cette étude sur l'efficacité des POA testés (i.e. qualité de l'eau équivalente entre les 2 sites).

Les rendements moyens d'élimination pour les deux sites ont donc été calculés et sont présentés dans les figures ci-dessous par famille ou groupe de substances. Lorsque le rendement n'était pas calculable, il n'a pas pu être présenté sur les figures. L'absence de barre de rendement pour une combinaison ne signifie donc pas que le rendement était nul mais qu'il n'a pas pu être calculé.

Métaux :

La plupart des métaux (B, Ti, V, Ba, As, Co, U) n'a pas été éliminée par le pilote POA avec des rendements compris entre -5 et 5% quelles que soient les combinaisons. Certains métaux (Cr, Mo, Sn) ont été retrouvés en concentrations plus élevées en sortie. Dans le cas de l'étain, des concentrations allant jusqu'à 200 $\mu\text{g/L}$ ont été mesurées dans l'eau traitée en sortie du pilote POA (concentration moyenne de 0,2 $\mu\text{g/L}$ en entrée) pour les combinaisons comprenant du peroxyde d'hydrogène ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). Soit l'étain provient du peroxyde d'hydrogène lui-même, soit il peut être issu d'un élément du pilote non identifié qui ne serait pas en acier inoxydable, et qui pourrait être attaqué par le peroxyde d'hydrogène. D'autres métaux (cuivre, zinc) sont partiellement éliminés ($R_w<30%$). Enfin, le plomb et le cadmium ont des rendements d'élimination supérieurs à 50% pour la plupart des combinaisons testées. Contrairement à ce qui a été observé pour les autres substances, le nickel a eu un comportement différent sur les deux sites : il a été retrouvé en concentrations plus élevées dans les eaux traitées par POA du site A_w et partiellement éliminé dans les eaux du site B_w ($R_w<15%$). Il était en concentration légèrement supérieure dans les eaux du site B_w (environ 5 $\mu\text{g/L}$ contre environ 3 $\mu\text{g/L}$ pour le site A_w).

Antibiotiques :

La sulfadiazine, la thrimétoprime et le sulfaméthoxazole sont bien abattus par l'ozone seul ($R_w>92%$), tandis que la roxithromycine et l'érythromycine ne sont pas complètement éliminés par l'ozone seul (R_w respectivement de 72 et 74%). Pour la clindamycine, il n'a pas été possible de calculer de rendement d'élimination avec l'ozone seul. L'ajout de 0,5 à 1 mole de peroxyde d'hydrogène par mole d'ozone permet d'augmenter le rendement d'élimination de plus de 20% pour la roxithromycine et l'érythromycine par rapport à l'ozone seul (Figure 9). En revanche, l'ajout de 1,5 mole de H_2O_2 ne permet pas d'augmenter le rendement d'élimination par rapport à l'ozone seul. Le rapport stœchiométrique de la réaction de production de radicaux libres HO° à partir d'ozone et d' H_2O_2 est en effet de 2 moles d' O_3 par mole de H_2O_2 et un excès de peroxyde peut inhiber la production de radicaux à cause des recombinaisons (Paillard *et al.*, 1988). Pour les molécules qui sont déjà très bien éliminées par l'ozone seul (sulfadiazine, thrimétoprime et sulfaméthoxazole), les POA ne permettent pas d'améliorer le rendement d'élimination. Les combinaisons $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ sont aussi efficaces que les combinaisons $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ pour la thrimétoprime (rendement calculable seulement pour la dose $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 1/1) et le sulfaméthoxazole. L'augmentation de la dose de peroxyde, combinée à l'UV, de 5 à 10 mg/L avec un temps de séjour identique n'a pas permis d'améliorer le rendement d'élimination des antibiotiques. En excès, le peroxyde d'hydrogène est dismuté en radicaux moins actifs lors de réaction secondaires en

présence ou non d'UV (Legrini *et al.*, 1993). L'augmentation du temps de séjour ainsi que de la dose d'UV (O_3/UV 795 mJ/cm^2) ont permis d'augmenter le rendement d'élimination de l'érythromycine et de la roxithromycine en comparaison avec la combinaison O_3/UV 398 mJ/cm^2 , contrairement à ce qui est observée pour thriméthoprime et sulfaméthoxazole. Kim *et al.* (2009) ont également montré que le rendement d'élimination de l'érythromycine augmente avec la dose d'UV. Peu de rendements ont pu être calculés pour la sulfadiazine et la clindamycine.

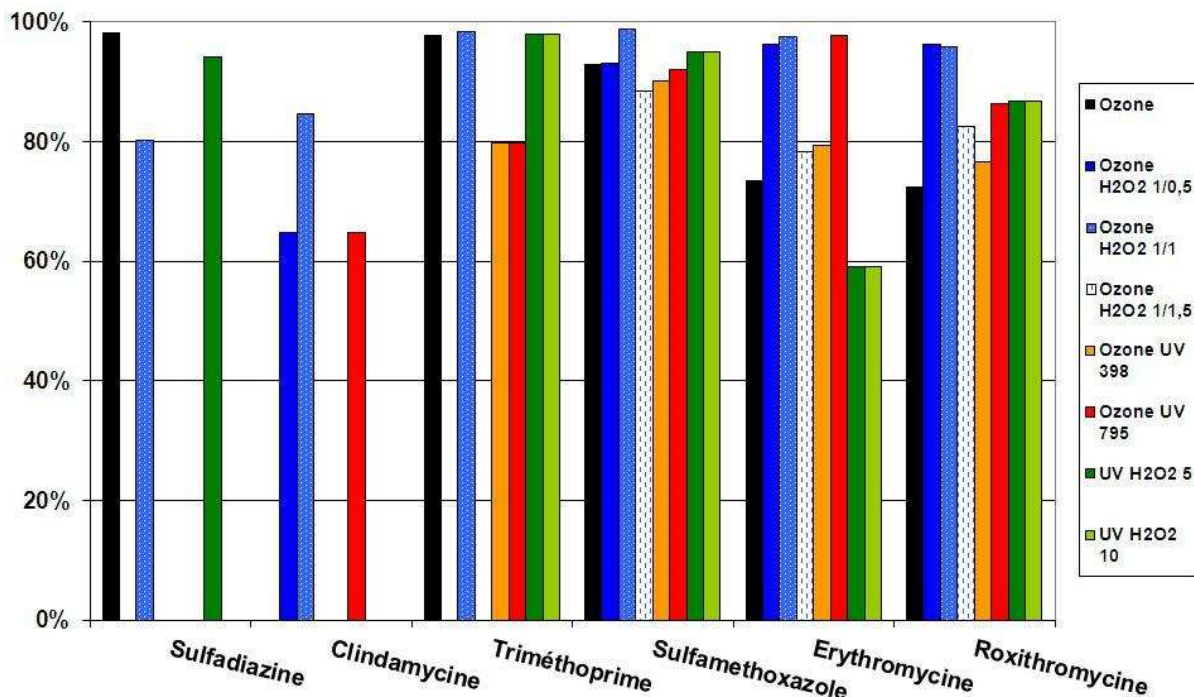


Figure 9 : Elimination des antibiotiques par le pilote POA ; moyennes des rendements pour les sites A_w et B_w

Bêtabloquants et autres médicaments :

Bien que la dose d'ozone et surtout le temps de séjour choisis soient relativement faibles par rapport à la littérature (5 g O₃/m³ et moins de 3 minutes) afin d'évaluer l'optimisation possible grâce aux AOP, l'ozone seul a permis d'éliminer à plus de 98% les bêtabloquants (sotalol, propranolol, aténolol et métoprolol) ainsi que la carbamazépine et le diclofénac (Figure 10). Excepté pour la carbamazépine, le diclofénac et le propranolol qui ont été très bien éliminés par toutes les combinaisons testées, la mise en œuvre des POA a réduit le rendement d'élimination de ces médicaments. Brunet *et al.* (1984) ont en effet montré que l'ajout de H₂O₂ ou de rayons UV à l'ozone n'est pas efficace pour améliorer l'élimination des composés qui sont facilement éliminés par l'ozone. C'est le cas des bêtabloquants (Tableau 8), du diclofénac et de la carbamazépine qui possèdent des groupes fonctionnels avec une densité d'électrons élevée (cycle aromatique, amine...) sur lesquels l'attaque de l'ozone moléculaire est favorisée. Dans ce cas, la mise en place de mécanismes radicalaires (ajout de H₂O₂ ou UV) réduit la disponibilité de l'ozone moléculaire pour réagir avec ces molécules, ce qui explique que des rendements inférieurs puissent être obtenus pour ces combinaisons.

Il n'a pas été possible de calculer de rendement d'élimination pour l'ibuprofène avec l'ozone seul, mais celui-ci est très bien éliminé par les combinaisons ozone/peroxyde et UV/peroxyde testées (>96%). Selon Ikehata *et al.* (2006), l'ibuprofène a une réactivité modérée avec l'ozone ($k(O_3)=9.6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mais l'ajout de peroxyde d'hydrogène à l'ozone ou UV/H₂O₂ permet d'augmenter le rendement d'élimination ($k(OH^\bullet)=7.4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour H₂O₂/UV).

Le diazépam n'est pas complètement éliminé par l'ozone seul ($R_w = 75\%$). L'ajout de 1,5 mole de H₂O₂ à l'ozone permet d'augmenter le rendement d'élimination du diazépam de 22% par rapport à l'ozone seul. Les combinaisons UV/ H₂O₂ testées permettent également d'obtenir un rendement plus élevé que celui obtenu avec l'ozone seul. Le diazépam réagit peu avec l'ozone ($k(O_3)=0.75 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) du fait notamment de la désactivation des noyaux aromatiques par sa fonction imine (-C=N-) et par l'atome de Cl (Ikehata *et al.*, 2006). Sa constante de réaction avec le radical hydroxyle est beaucoup plus élevée ($k(OH^\bullet)=7.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La voie de dégradation radicalaire est donc plus favorable pour le diazépam que celle avec l'ozone moléculaire.

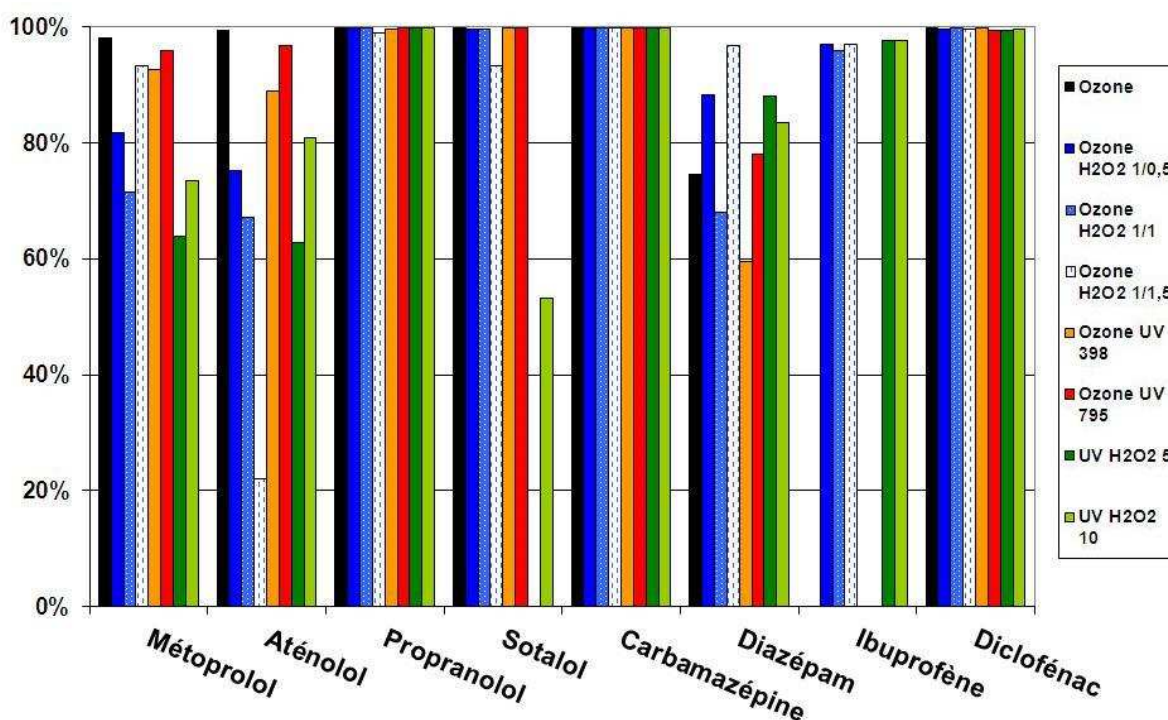


Figure 10 : Elimination des bêtabloquants et autres médicaments par le pilote POA ; moyennes des rendements pour les sites A_w et B_w

Tableau 8 : Formule chimique de certains médicaments

| Molécule | Structure | Molécule | Structure |
|-------------|-----------|---------------|-----------|
| Sotalol | | Aténolol | |
| Propranolol | | Métoprolol | |
| Diazépan | | Carbamazépine | |

HAP :

Bien que les concentrations en HAP en entrée du pilote soient déjà très faibles (toujours <10 ng/L), les POA ont permis de les diminuer significativement. Excepté pour l'acénaphthylène, l'acénaphène et le pyrène qui sont bien éliminés par l'ozone seul ($R_w > 90\%$), l'ajout de H_2O_2 à l'ozone a permis d'augmenter le rendement d'élimination de 15 à 50% (Figure 11). En revanche, l'ajout d'UV à l'ozone réduit de façon notable les rendements d'élimination par rapport à l'ozone seul. Ces dernières combinaisons sont les moins efficaces de toutes celles testées sur les HAP. Les combinaisons UV/ H_2O_2 sont moins efficaces ou similaires aux combinaisons O_3/H_2O_2 .

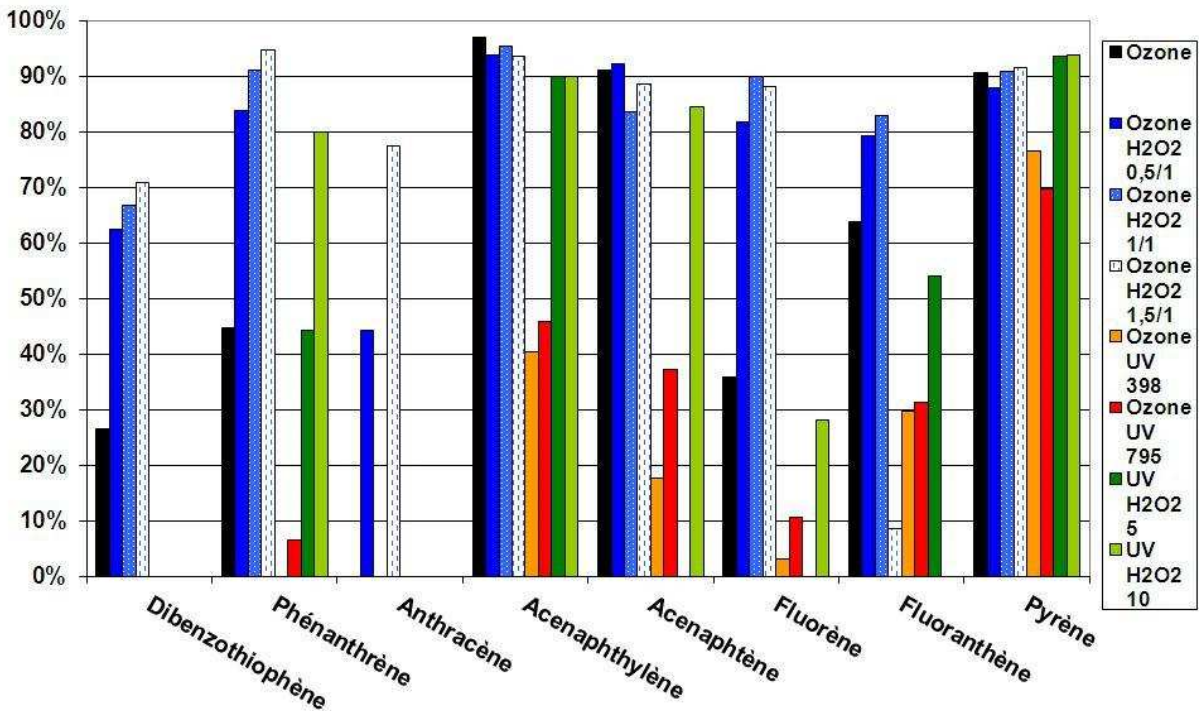


Figure 11 : Elimination des HAP par le pilote POA ; moyennes des rendements pour les sites A_w et B_w

Alkyphénols :

L’ozone seul permet d’éliminer le 4-NP2EO et le 4-NP1EC à plus de 90%. Pour ces molécules bien éliminées par l’ozone seul, les POA ne permettent pas d’améliorer le rendement significativement (Figure 12). Des rendements d’élimination élevés du NP2EO avec l’ozone seul ont également été observés par Schaar *et al.* (2010) ($R_w > 60\%$).

Les 4-NP sont également bien éliminés par l’ozone seul ($R_w = 80\%$). L’ajout de peroxyde d’hydrogène (ratio 0,5/1) permet d’augmenter le rendement d’élimination de 10%. Les combinaisons ozone/UV et UV/H₂O₂ sont cependant moins efficaces que l’ozone seul sur les 4-NP.

La concentration en NP1EO en sortie du pilote était supérieure à celle mesurée en entrée lors du traitement à l’ozone seul. Selon Schaar *et al.* (2010), les NPnEO (non mesurés dans cette étude) peuvent être dégradés en NP1EO avec une chaîne plus courte, ce qui expliquerait cette augmentation. La même explication peut être avancée pour le cas du 4-t-OP. Pour ces molécules (NP1EO et 4-t-OP), les POA ont permis d’augmenter le rendement d’élimination, par rapport à l’ozone seul. Pour le 4-t-OP, les combinaisons ozone/H₂O₂ sont efficaces ($R_w > 80\%$). Ozone/UV et UV/H₂O₂ ont de moins bons rendements ($R_w < 55\%$). Tous les rendements n’ont pas pu être calculés pour le 4-t-BP. Il est partiellement éliminé par l’ozone seul (65%), l’ajout de peroxyde permet d’augmenter le rendement de 20%. Les combinaisons UV/H₂O₂ sont également efficaces ($R_w = 85\%$). L’ajout UV à l’ozone n’a en revanche pas permis d’améliorer le rendement du 4-t-BP par rapport à l’ozone seul.

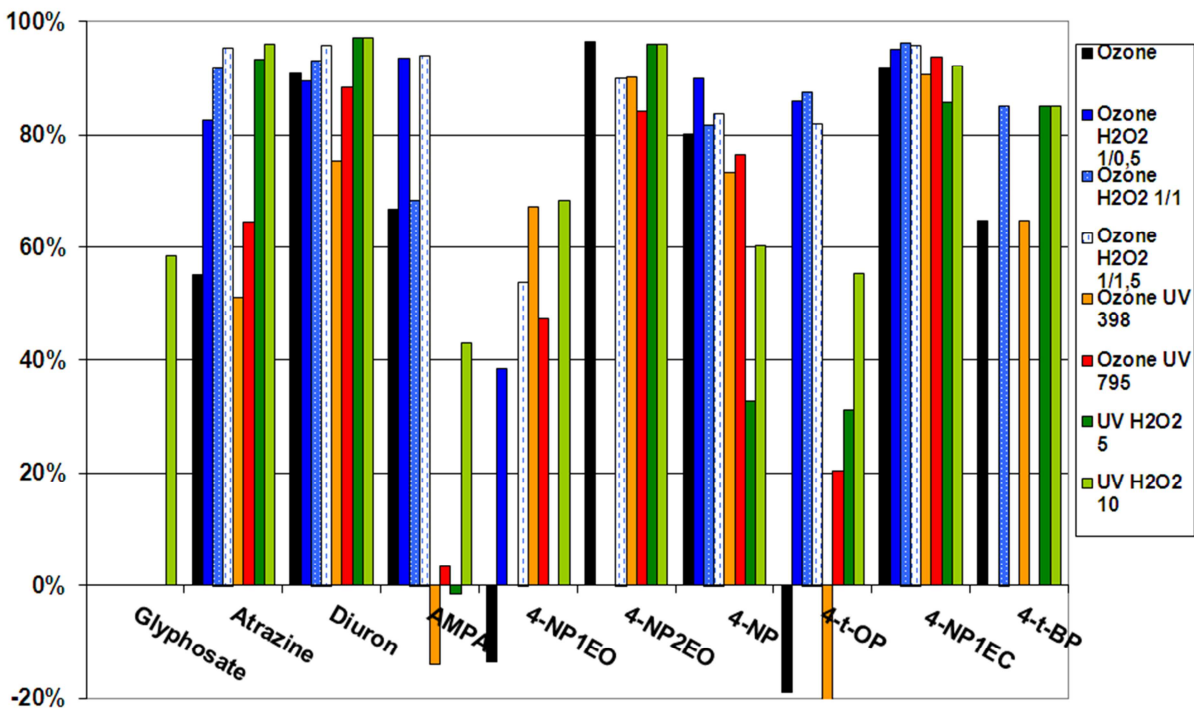


Figure 12 : Elimination des pesticides et des alkyphénols par le pilote POA ; moyennes des rendements pour les sites A_w et B_w

Pesticides :

Pour la simazine et l’isoproturon, il n’a pas été possible de calculer de rendements (simazine jamais quantifiée et isoproturon quantifié dans moins de 10% des échantillons).

L’ozone seul n’est pas suffisant pour éliminer complètement l’AMPA et l’atrazine (<70%) qui sont connus pour être réfractaires à une dégradation par l’ozone moléculaire (Figure 12) (Ikehata & El-Din, 2005). Le diuron en revanche est bien éliminé par l’ozone seul (91%). Ce rendement est supérieur à ceux habituellement retrouvés dans la littérature (Schaar *et al.*, 2010 : 79% en eaux usées à des doses comparables à celles de notre étude ; Ormad *et al.*, 2008 : 75% avec 4,3 mg O₃/L pour de l’eau potable) ; mais Ikehata & El-Din (2005) ont confirmé que le diuron avait une bonne réactivité vis-à-vis de l’ozone.

L'AMPA est retrouvé en concentration plus élevée en sortie du pilote qu'en entrée dans certains cas, probablement à cause d'une dégradation du glyphosate dont l'AMPA est un sous-produit. Pour tous les pesticides, l'ajout de H₂O₂ à l'ozone permet d'augmenter le rendement d'élimination de 5 à 50% environ. Contrairement à ce qui est observé pour les antibiotiques, plus la dose de H₂O₂ ajoutée est élevée, meilleur est le rendement d'élimination. Les rendements les plus élevés sont obtenus avec une dose de 1,5 moles de H₂O₂ pour une mole d'ozone, suggérant que la voie radicalaire est toujours efficace, même en cas d'excès de peroxyde. Les combinaisons ozone/UV sont moins efficaces dans les conditions testées, en particulier avec une dose d'UV de 398 mJ/cm². Des rendements d'élimination élevés sont obtenus avec les combinaisons UV/H₂O₂ confirmant que les radicaux HO° sont les principaux responsables de la dégradation des pesticides et non l'ozone moléculaire. Pour le glyphosate, le rendement d'élimination n'est calculable que pour une seule condition (UV/H₂O₂ 10 : R_w = 58%) car le glyphosate a été quantifié dans moins de 30% des échantillons. Une dose encore plus élevée de peroxyde aurait probablement pu augmenter le rendement d'élimination du glyphosate. En effet, Manassero *et al.* (2010) ont montré qu'une dose de 75 à 200 mg/L de H₂O₂ permettait d'obtenir le rendement le plus élevé pour les combinaisons UV/H₂O₂.

5.2.4. Résultats et discussions sur les rendements d'élimination des micropolluants par le couplage ozone/charbon actif en grain (site A_w)

Lors de la troisième semaine de fonctionnement du pilote de charbon actif sur le site A_w (J21), celui-ci a été déplacé directement après le filtre à sable (sans prétraitement à l'ozone) pendant une journée puis il a été replacé après l'ozone pour le reste des essais. A J20, des prélèvements ont été effectués en sortie de FAS suivi de l'ozone pleine échelle (avec des doses de 5 et 10 g O₃/m³), puis en sortie du pilote de charbon actif ; ceci permet de faire une comparaison entre le charbon actif avec ou sans prétraitement à l'ozone (Figure 3). La Figure 13 présente les rendements d'élimination obtenus à J20 avec ozone à 5 et 10 gO₃/m³ + charbon actif, et à J21 avec le charbon actif seul sans prétraitement à l'ozone. Toutes les molécules sont représentées, excepté les 23 pour lesquelles il n'a pas été possible de calculer de rendement d'élimination pour au moins une des combinaisons (CA seul ou ozone + CA). Ces 23 molécules sont : V, Co, Sn, naphthalène, acénaphthylène, benzo(a)anthracène, 2,1 BenzoNaphtoThiophène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, pérylène, indéno(123,c-d)pyrène, dibenzo(a,h+a,c)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène, 4-NP2EO, glyphosate, sulfadiazine, lincomycine, sulfaméthazine, sulfadiméthazine, clindamycine, tylosine, simazine et isoproturon.

Globalement, l'ajout d'ozone avant le charbon actif permet d'améliorer le rendement d'élimination par rapport au CAG seul, en particulier avec la dose la plus élevée d'ozone, uniquement pour certaines molécules qui ne sont pas très bien retenues par le CAG. C'est le cas de certains HAP (pyrène, fluoranthène, dibenzothiophène et acénaphthène), de métaux (cuivre, zinc, nickel et titane), ainsi que du 4-t-OP et de l'AMPA. En revanche, le 4-NP1EO est retrouvé en concentrations plus élevées après ozone + charbon actif, comme ce qui avait été observé avec l'ozone seul pour le pilote POA. Pour toutes les autres substances, le couplage ozone-charbon actif ne semble pas présenter d'intérêt particulier en ce qui concerne l'amélioration du rendement d'élimination.

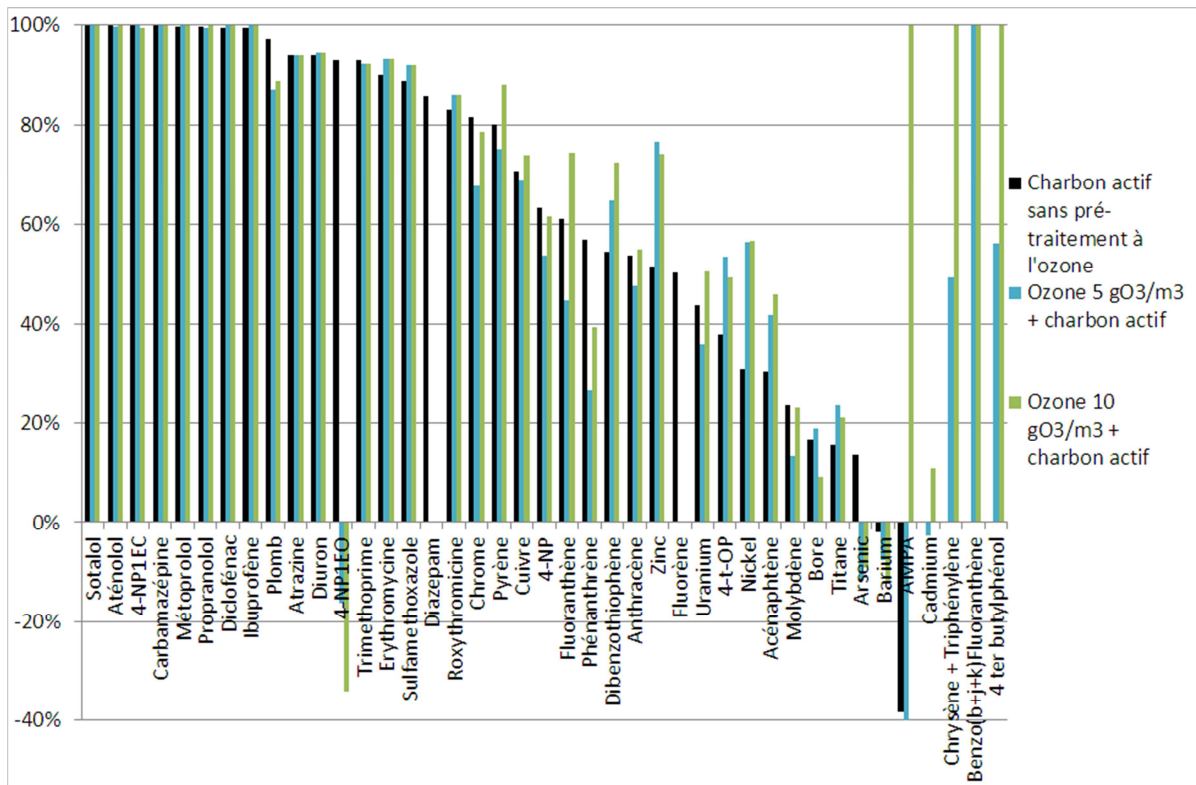


Figure 13 : Rendement d'élimination des micropolluants avec charbon actif seul et ozone + charbon actif sur le site A_w (BA + FAS)

5.2.5. Comparaison globale des procédés étudiés

Comparaison globale des différentes combinaisons testées avec le pilote POA pour les micropolluants organiques :

Globalement, l'ozone « seul » a permis d'obtenir un $R_w > 70\%$ pour environ 70% des micropolluants organiques quantifiés dans cette étude pour lesquels un rendement est calculable (Figure 14). L'ajout de peroxyde à l'ozone n'a pas permis d'augmenter le nombre de substances déjà très bien éliminées (i.e. avec $R_w > 90\%$) par l'ozone seul. En revanche, le nombre de substances bien éliminées ($R_w > 70\%$) a été augmenté d'environ 20% grâce à l'ajout de H_2O_2 . L'excès de peroxyde n'a en revanche pas permis d'augmenter le nombre de substances bien ou très bien éliminées par rapport à la dose stœchiométrique (0,5/1). Dans les conditions testées, les combinaisons UV/ H_2O_2 et O_3 /UV n'ont pas permis d'augmenter significativement le nombre de molécules bien ou très bien éliminées ($>70\%$) par rapport à l'ozone seul.

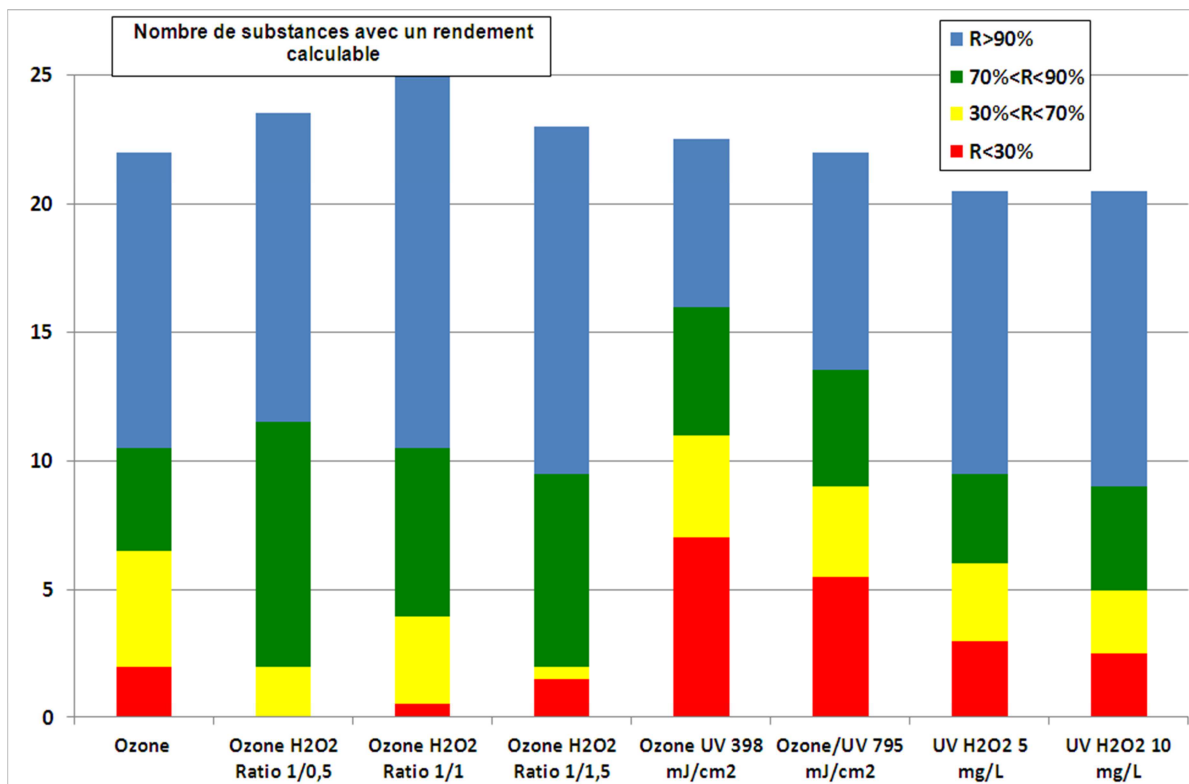


Figure 14 : Nombre de substances organiques avec un rendement calculable pour chacune des combinaisons testées pour le pilote POA ; moyennes des rendements pour les sites A_w et B_w

Synthèse par procédé :

Les concentrations en micropolluants en entrée des différents traitements tertiaires étant du même ordre de grandeur, une comparaison peut être établie entre les différents procédés de traitement complémentaires (Figure 15).

- L'ozone « seul » (5 g O₃/m³) ainsi que le charbon actif en grain « seul » permettent d'abattre à plus de 70% plus de deux tiers des substances organiques quantifiées lors de cette étude. Ils n'agissent pas exactement sur les mêmes substances.
- L'ajout de H₂O₂ à l'ozone en proportion stœchiométrique permet d'augmenter significativement (de 20%) le nombre de substances bien éliminées (R_w>70%) par l'ozone seul bien qu'il n'augmente pas le nombre de substances très bien éliminées (R_w>90%).
- La combinaison ozone + CAG n'a pas permis d'augmenter significativement le nombre de substances bien ou très bien éliminées par rapport au charbon actif seul sans pré-ozonation.

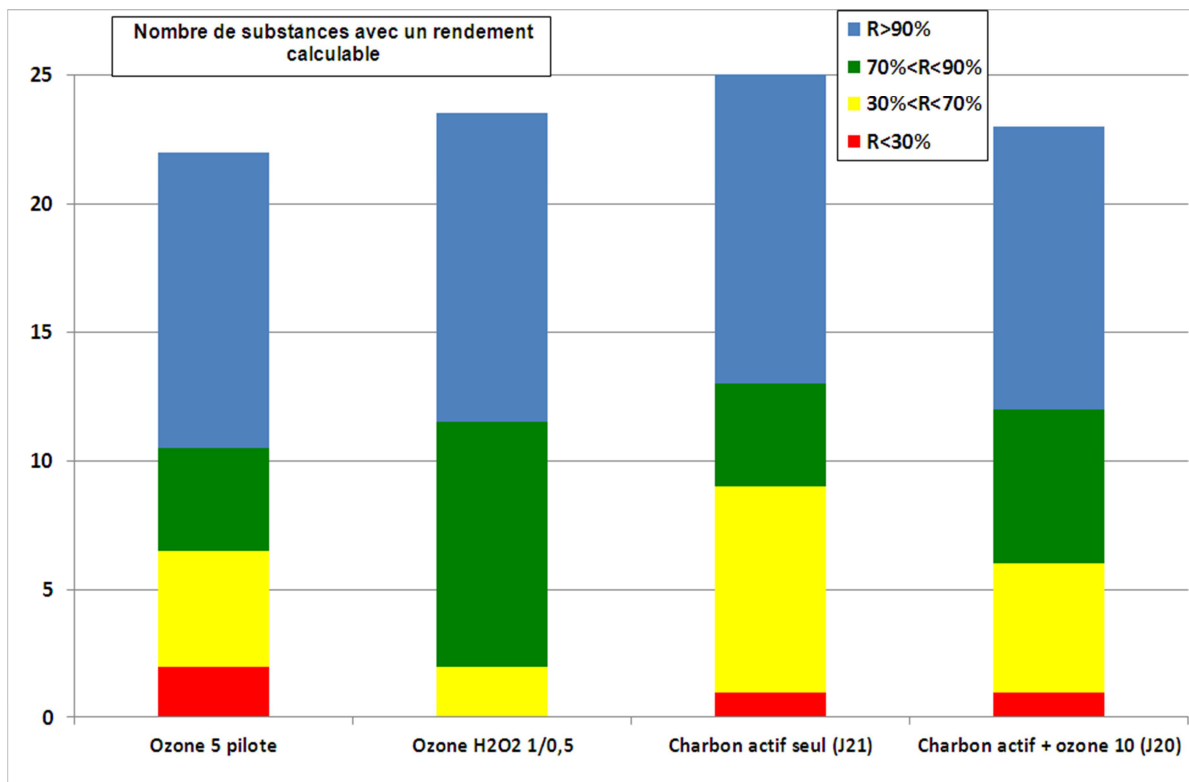


Figure 15 : Rendement d'élimination des micropolluants organiques, vue globale

Remarque : Cette étude est centrée sur l'élimination d'une liste finie de micropolluants, la création d'éventuels sous-produits engendrés par les procédés mis en œuvre n'est pas abordée.

Synthèse par famille de micropolluants :

L'efficacité des trois procédés de traitement complémentaire permettant d'éliminer le plus grand nombre de substances (charbon actif en grain, ozone, ozone + peroxyde) est présentée dans le Tableau 9 par famille de substances.

Tableau 9 : Tableau comparatif des rendements d'élimination (R_w) selon les procédés par famille de micropolluants

| Famille | Charbon actif en grain | Ozone | Ozone+H ₂ O ₂ |
|-----------------------------------|---|---|--|
| Métaux (15) | Comportement variable. Adsorbés au début des essais : B, Cr, Zn, Pb. Pas d'effet : Ti, Ba. Relargués au début des essais : Ni, As, Mo | Comportement variable. Non affectés : B, Ti, V, Ba, As, Co, U. Partiellement éliminés : Cu, Zn, Pb, Cd. C° plus élevées en sortie : Cr, Mo | Même comportement qu'avec l'O₃, Sn relargué en concentrations relativement élevées |
| Médicaments Bêtabloquants (4) | Très bien éliminés pendant toute la durée des essais (>99% mois 6) | Très bien éliminés (>98%) | Diminution du rendement avec ajout de H₂O₂ par rapport ozone seul |
| Médicaments Antibiotiques (10) | Bien éliminés pendant toute la durée des essais (>73%) | Bien éliminés (>72%) | Très bien éliminés (>93%). Pas d'amélioration avec excès de H₂O₂. |
| Autres médicaments (4) | Bien éliminés pendant toute la durée des essais (>85% mois 6) | Très bien éliminés (>99%) sauf diazépam (75%) | Pas d'amélioration sauf pour diazépam (+22%) |
| HAP (19) | Partiellement adsorbés bien qu'en faible C° en entrée. Rendement diminue au cours du temps | Très bien éliminés (acénaphthylène, acénaphthène et pyrène >90%) ou partiellement éliminés | Amélioration du rendement avec ajout de H₂O₂ (+15 à 50%) sauf pour les HAPs très bien éliminés par O₃ seul |
| Alkylphénols (6) | Comportement variable. 4NP1EC toujours adsorbé (>97%), 4NP1EO et 4NP2EO adsorbés si C° entrée élevées. 4NP, 4tOP et 4tBP partiellement adsorbés | Comportement variable. 4NP2EO et 4NP1EC très bien éliminés (>92%). 4NP et 4tBP partiellement éliminés (>65%). 4NP1EO et 4tOP retrouvés en sortie à des C° plus élevées | Pas d'amélioration pour 4NP2EO et 4NP1EC. Amélioration du rendement pour 4NP, 4NP1EO, 4tOP et 4tBP |
| Pesticides urée et triazine (4) | Bien éliminés pendant toute la durée des essais (>85%) | Partiellement éliminés (>55%) sauf diuron, très bien éliminé (91%) | Amélioration du rendement (+5 à 50%). Meilleur rendement avec excès de H₂O₂ |
| Pesticides (glyphosate, AMPA) (2) | Éliminés au début des essais. Plus du tout éliminés au mois 3 pour l'AMPA et au mois 6 pour le glyphosate | NC (glyphosate), partiellement éliminé (AMPA 67%) | NC (glyphosate), amélioration du rendement (+27% AMPA) |

| | | | |
|--------------|-------------------|-------------------|--------------|
| $R_w < 30\%$ | $30 < R_w < 70\%$ | $70 < R_w < 90\%$ | $R_w > 90\%$ |
|--------------|-------------------|-------------------|--------------|

NC : Non calculable

6. Evaluation économique

6.1. Conditions et cadre de l'étude

Le coût des procédés de traitement tertiaire évalués dans cette étude (charbon actif, ozone et procédés d'oxydation avancés) a été calculé en extrapolant les résultats des essais pilotes décrit dans le chapitre précédent à deux installations de taille réelle hypothétiques. Les deux sites considérés pour l'évaluation économique sont une station d'épuration de 200 000 EH (2 740 m³/h traités) et une station d'épuration de 60 000 EH (660 m³/h traités). Les tailles de ces deux stations ont été choisies car elles permettent de prendre en compte l'effet de la taille de la station sur le coût des traitements.

Il n'a pas été pris en compte de pré-traitement après la boue activée (par exemple du type filtre à sable) avant les 3 types de traitements tertiaires évalués dans cette étude (charbon actif, ozone et procédés d'oxydation avancés). En revanche, les filières tertiaires ont été dimensionnées en prenant en compte une qualité d'eau correspondant à une sortie de décanteur.

Il est important de noter que tous les technologies étudiées n'ont pas le même degré de maturité : les filières ozone seul, ozone/H₂O₂ et charbon actif sont mieux connues et donc plus faciles à dimensionner que les filières ozone/UV et UV/H₂O₂ pour lesquelles nous disposons de moins de recul. Toutes les technologies étudiées sont néanmoins émergentes sur l'application considérée qui est le traitement des micropolluants en eaux usées.

6.2. Dimensionnement à pleine échelle

Le dimensionnement des procédés à taille réelle a été effectué à partir des résultats d'efficacité d'élimination des micropolluants obtenus dans cette étude, en conservant à minima les conditions de fonctionnement correspondant à l'atteinte des objectifs :

- Les doses d'ozone transféré, de peroxyde d'hydrogène et d'UV
- Le temps de contact minimum dans le réacteur d'oxydation, zone de contact (3 min)
- Le temps de contact dans le réacteur à charbon actif en grains de 10 min.

Et en portant d'autres à des valeurs plus représentatives de conditions d'application pleine échelle

- Le temps de contact global dans les réacteurs d'oxydation compte-tenu des temps de séjour dans les zones de transfert en amont et en aval de la zone de contact
- Une fréquence de renouvellement du charbon fixée à deux mois (qui équivaut aux six mois de l'étude pilote en terme de volume d'eau traité par kg de charbon actif).

Deux scénarios ont été envisagés afin de pouvoir comparer les différents procédés à résultats équivalents :

- scénario 1 : 50% des substances de l'étude quantifiées en entrée (excepté les métaux) sont éliminées à plus de 90%. Cet objectif a été atteint pour toutes les combinaisons étudiées, sauf ozone/UV ;
- scénario 2 : 75% des substances de l'étude quantifiées en entrée (excepté les métaux) sont éliminées à plus de 70%. Cet objectif n'a été atteint que par les filières ozone seul et ozone/H₂O₂ dans les proportions stœchiométriques (1 mole d'ozone pour 0,5 mole de H₂O₂). Il a donc été nécessaire d'extrapoler les résultats obtenus pour les autres filières qui n'ont pas atteint l'objectif du scénario (extrapolation des paramètres de dimensionnement de chaque procédé).

Le choix de ces scénarios conditionne fortement les résultats mais il était nécessaire afin de pouvoir comparer les différents procédés à résultats équivalents.

Deux niveaux de confiance sont à garder en mémoire: élevé lorsque l'objectif a été atteint lors de l'étude et que le dimensionnement a été obtenu grâce à une interpolation (ozone, ozone/ H₂O₂) et moins élevé lorsque l'objectif du scénario n'a pas été atteint lors de l'étude et que le dimensionnement a été obtenu grâce à une extrapolation. C'est le cas des procédés UV-AOPs (avec les réacteurs UV) et CAG.

Les réacteurs pleine échelle qui ont été considérés pour cette étude sont ceux de Degrémont :

- Pour les procédés ozone seul et ozone/H₂O₂, un réacteur simple avec une tour d'ozonation à bulles avec diffuseurs poreux a été considéré (Figure 16). Le réacteur a un corps en béton et une alimentation à contre-courant.

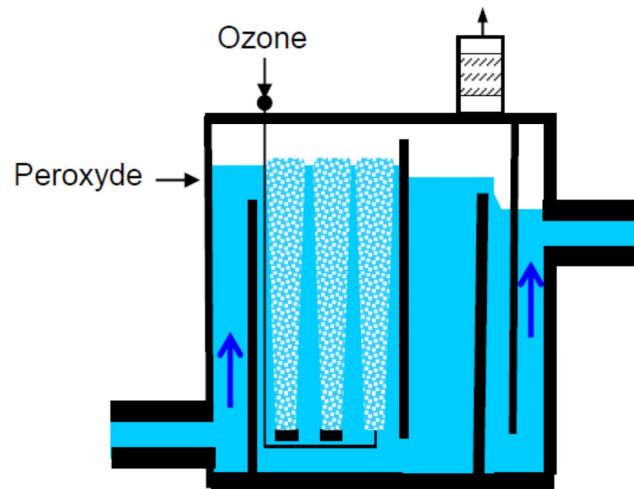


Figure 16 : Exemple de réacteur ozone et ozone/ H₂O₂ (Degrémont)

- Pour les procédés avec des UV, le réacteur Aquaray (Figure 17) qui est habituellement utilisé pour la désinfection des eaux usées traitées avec une lampe basse pression (UV 254). Le système est composé d'un réseau de lampes maintenues ensemble sur un châssis dans un ou plusieurs canaux.

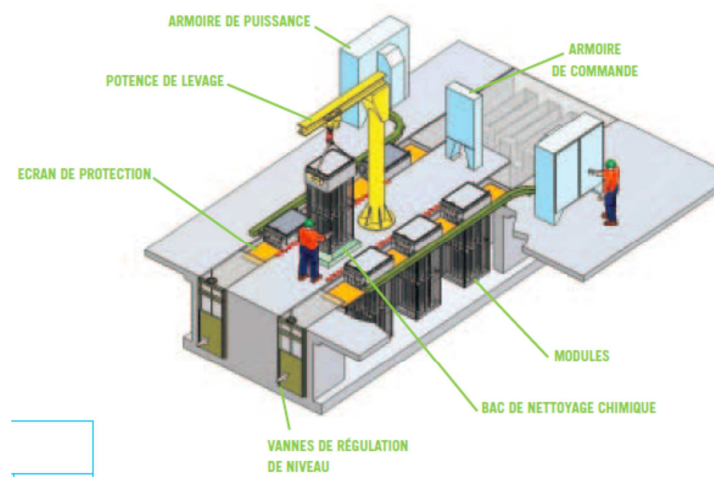


Figure 17 : Exemple de réacteur Aquaray (Degrémont)

- Pour le charbon actif en grains, le réacteur Carbazur (Figure 18), fréquemment utilisé en eau potable. Le réacteur Carbazur est un filtre ouvert à flux descendant avec un lavage air puis eau.

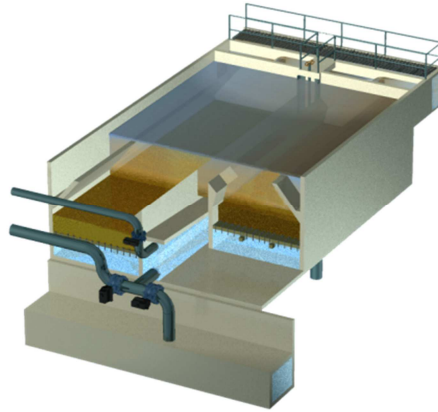


Figure 18 : Exemple de réacteur Carbazur (Degremont)

6.3. Hypothèses retenues

Les coûts unitaires suivants ont été considérés :

| | |
|-----------------------------------|----------------------|
| Electricité | 0,07 €/kW |
| Oxygène | 0,1 €/kg |
| CAG | 603 €/m ³ |
| H ₂ O ₂ pur | 1 €/kg |

Le coût d'investissement (CAPEX) englobe l'ensemble des dépenses engagées avant la mise en service, à savoir les coûts de base et les intérêts intercalaires. Le coût de base comprend des coûts directs de construction (génie civil, équipements, montage, essais et mise en service) et des coûts indirects (terrain, frais administratifs, frais de maître d'œuvre, frais de pré-exploitation et aléas divers) qui représentent 20 à 25 % des coûts de base. Les intérêts intercalaires tiennent compte de l'emprunt effectué, et varient selon le taux d'actualisation et l'échéancier des dépenses de construction.

Le coût de fonctionnement (OPEX) englobe l'ensemble des dépenses engagées après la mise en service, à savoir les frais de gestion parmi lesquels les plus importants postes de dépenses sont les suivants : réactifs, énergie, main d'œuvre, frais de maintenance, réparation, remplacement et contrôle qualité.

Les coûts sont annualisés et amortis sur une période de 20 ans pour le génie civil et les équipements. Pour la fin de vie du charbon actif, nous avons considéré qu'il était mis en décharge. La régénération du charbon actif n'a pas été considérée dans le cadre de cette étude. Le renouvellement et les pièces de rechange ont été pris en compte sur les 20 ans.

6.4. Résultats de l'étude économique

6.4.1. Coûts d'investissement (CAPEX)

Le coût d'investissement est présenté sur la Figure 19 pour les 5 procédés étudiés et les 2 tailles de STEU considérées.

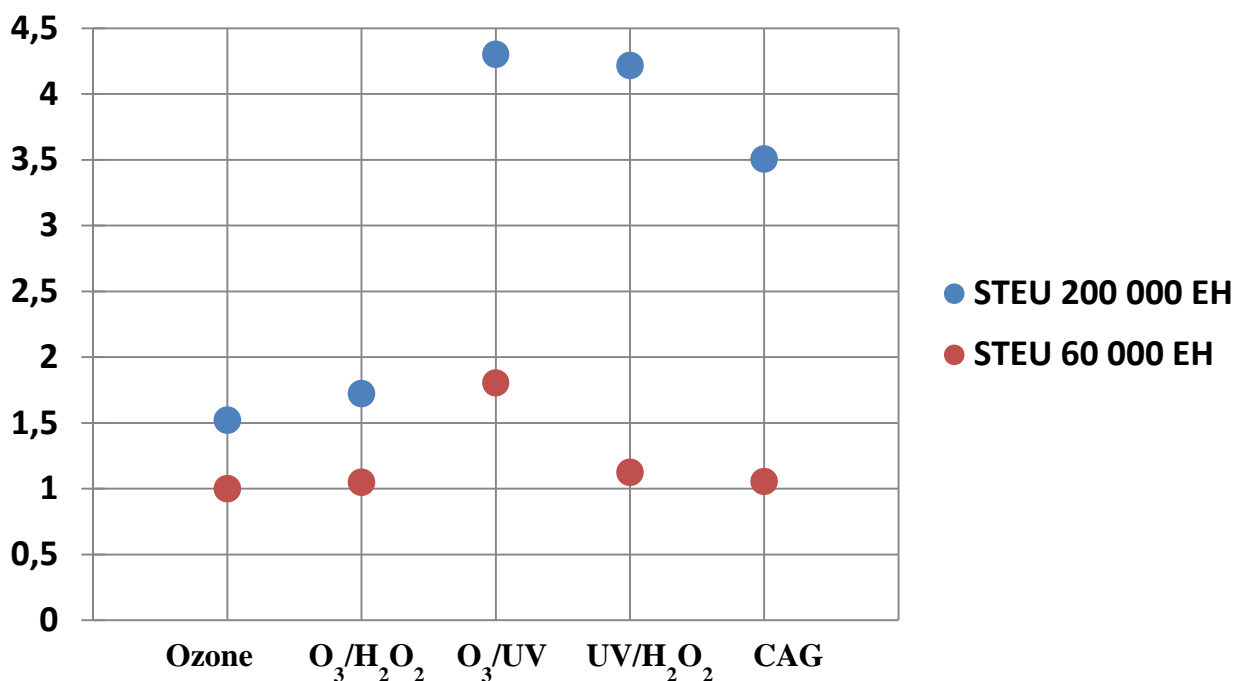


Figure 19 : CAPEX des différents procédés étudiés (normalisés par rapport à la technologie la moins chère) pour le scénario 1 pour les deux tailles de STEU considérées

Il existe une forte disparité entre les technologies étudiées qui se répartissent en deux catégories : d'une part, ozone et ozone/H₂O₂ dont les CAPEX sont les moins élevés et dont le coût augmente peu avec l'augmentation de la taille de la STEU ; et d'autre part, les technologies avec des UV et le charbon actif qui ont des CAPEX plus élevés et dont le coût augmente en proportion avec l'augmentation de la taille de la STEU. Les technologies ozone et ozone/H₂O₂ sont nettement plus favorables à forte capacité car le coût des ozoneurs augmente peu avec la capacité. Les CAPEX sont identiques pour les scénarios 1 et 2 pour les solutions O₃ seul, O₃/H₂O₂ et H₂O₂/UV respectivement car les conditions de fonctionnement choisies sont les mêmes. En effet, elles permettent d'atteindre les objectifs des deux scénarios.

Si l'on rapporte le coût d'investissement au m³/h traité (Tableau 10), on constate logiquement que l'augmentation de la taille de la STEU permet de diminuer le coût de traitement par rapport à la charge traitée.

Tableau 10 : CAPEX des différents procédés étudiés pour les deux scénarios et pour les deux tailles de STEU considérées

| CAPEX (k€/m ³ /h) | Ozone | Ozone/H ₂ O ₂ | Ozone/UV | UV/ H ₂ O ₂ | CAG |
|------------------------------|-------|-------------------------------------|----------|-----------------------------------|------|
| 200 000 EH - scénario 1 | 0,44 | 0,50 | 1,25 | 1,23 | 1,02 |
| 200 000 EH - scénario 2 | 0,44 | 0,50 | 1,31 | 1,23 | 1,44 |
| 60 000 EH - scénario 1 | 1,21 | 1,27 | 2,18 | 1,36 | 1,28 |
| 60 000 EH - scénario 2 | 1,21 | 1,27 | 2,27 | 1,36 | 1,74 |

Pour la plus petite taille de station (60 000 EH) et pour le scénario 1, il y a un facteur de 1,8 entre la solution la moins coûteuse (O₃ seul) et la solution au coût maximal (O₃/UV). Pour cette taille de station, toutes les solutions, hormis O₃/UV, ont des coûts d'investissement très proches, l'écart moyen sur le CAPEX étant de seulement de 0,27 k€/m³/h avec une augmentation d'environ 5% entre la solution O₃ seul et CAG. Pour le scénario 2 également, les CAPEX des solutions O₃ seul, O₃/H₂O₂ et UV/ H₂O₂ sont très proches pour la plus petite STEU; en revanche, les deux autres solutions sont plus coûteuses. Pour la plus grande STEU, les solutions O₃ seul et O₃/H₂O₂ sont similaires et les moins coûteuses. Pour les deux tailles de STEU, le choix du scénario a peu d'influence, excepté pour le CAG (CAPEX plus élevé pour le scénario 2).

6.4.2. Coûts de fonctionnement (OPEX)

Le coût de fonctionnement est présenté sur la

Figure 20 pour les 5 procédés étudiés et les 2 tailles de STEU. Pour les OPEX, la disparité entre les technologies est encore plus marquée et dépend fortement de la taille de la STEU. Là encore, ozone seul et ozone/H₂O₂ sont les technologies les moins coûteuses.

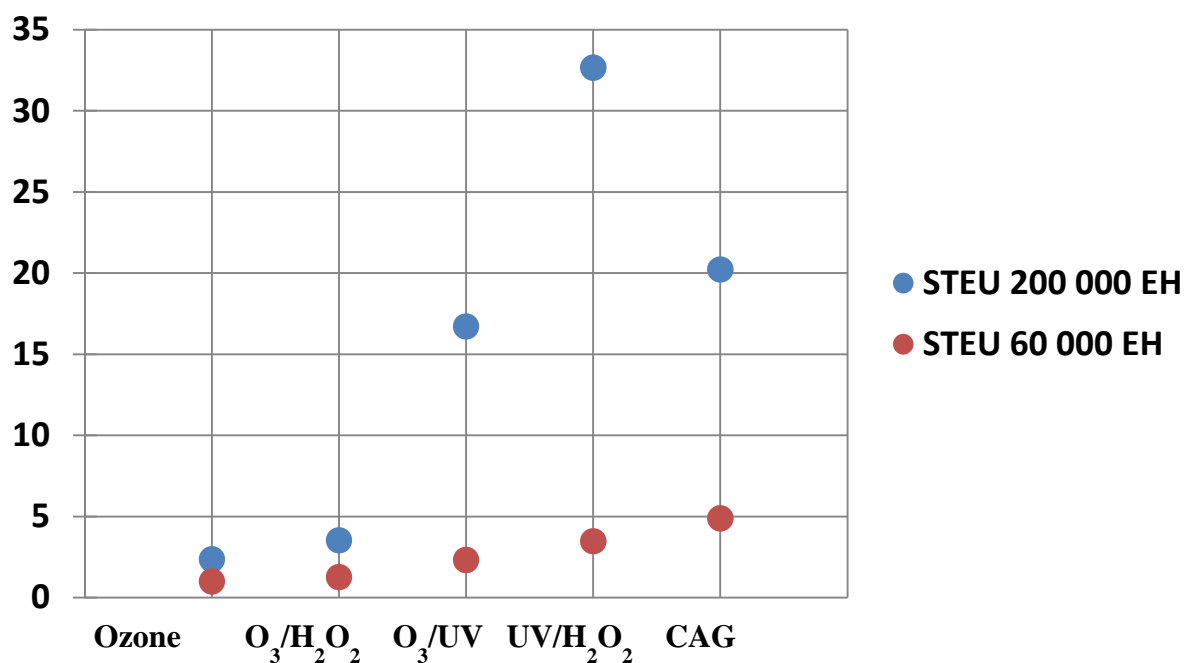


Figure 20 : OPEX des différents procédés étudiés (normalisés par rapport à la technologie la moins chère) pour le scénario 1 pour les deux tailles de STEU considérées

Contrairement à ce qui a été observé pour les CAPEX, l'augmentation de la taille de la STEU ne diminue pas significativement le coût de traitement par rapport à la charge traitée, comme le montre le Tableau 11.

Tableau 11 : OPEX des différents procédés étudiés pour les deux scénarios et pour les deux tailles de STEU considérées

| OPEX (€/m ³) | Ozone | Ozone/H ₂ O ₂ | Ozone/UV | UV/H ₂ O ₂ | CAG |
|--------------------------|-------|-------------------------------------|----------|----------------------------------|------|
| 200 000 EH - scénario 1 | 0,01 | 0,02 | 0,09 | 0,17 | 0,10 |
| 200 000 EH - scénario 2 | 0,01 | 0,02 | 0,10 | 0,17 | 0,14 |
| 60 000 EH - scénario 1 | 0,02 | 0,03 | 0,05 | 0,07 | 0,10 |
| 60 000 EH - scénario 2 | 0,02 | 0,03 | 0,06 | 0,07 | 0,15 |

D'après l'observatoire des services publics de l'eau et de l'assainissement (Eaufrance 2012), le prix moyen de l'eau est de 3,62 €/m³ décomposé en :

- 1,9 €/m³ pour l'eau potable (dont 0,35 de taxes et redevances)
- 1,72 €/m³ pour l'assainissement : dont 0,18€/m³ de taxes et redevances et 1,54 €/m³ correspondant au prix de l'assainissement collectif incluant,
 - réseaux et investissements : 1,24 €/m³
 - exploitation des STEU : 0,30 €/m³ (énergie, main d'œuvre, réactifs, gestion des déchets des réactifs, renouvellement des équipements)

L'augmentation des OPEX avec l'ajout d'une étape de traitement des micropolluants selon les solutions varierait entre +3% et +56% par rapport au coût moyen d'exploitation des STEU en France de 0,30 €/m³.

6.4.3. Indices de coûts (CAPEX + 20 OPEX)

Les indices de coût sont calculés sur 20 ans pour prendre en compte l'amortissement des installations avec la formule suivante : CAPEX + 20×OPEX. Ces indices de coûts pour chaque technologie sont ensuite rapportés à l'indice de la technologie la moins coûteuse (ozone seul). Les figures 21 à 24 présentent les indices de coûts relatifs pour toutes les technologies étudiées et pour les 2 scénarios.

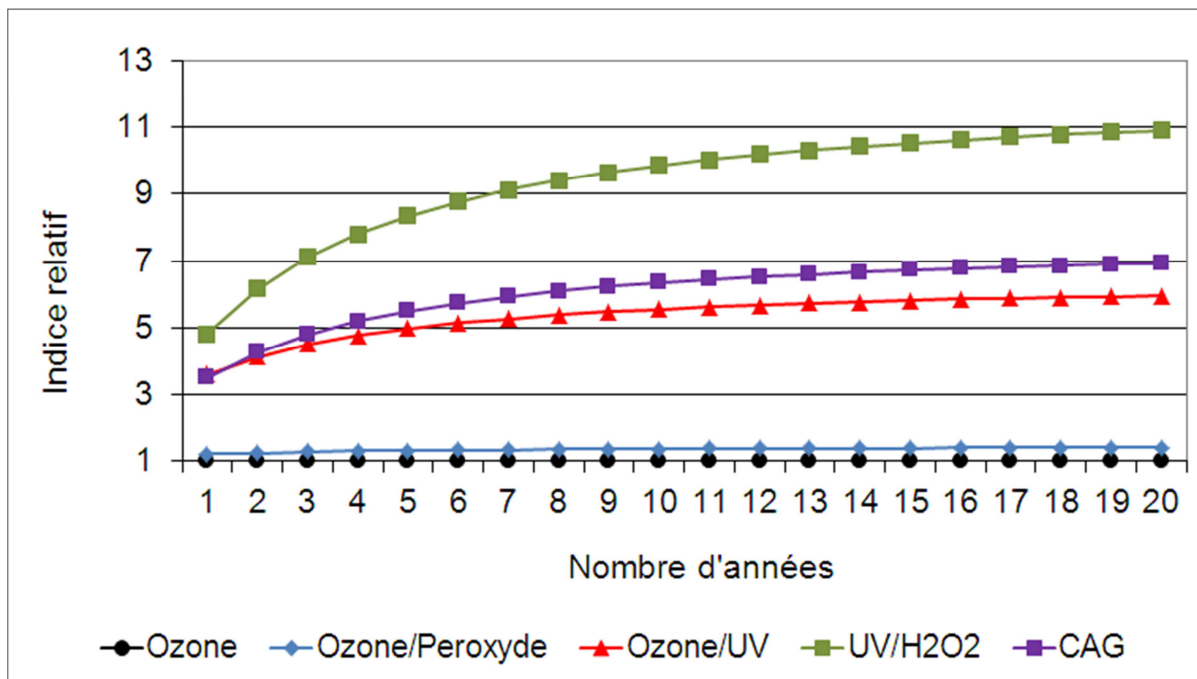


Figure 21 : Indices de coûts scénario 1, station 200 000 EH

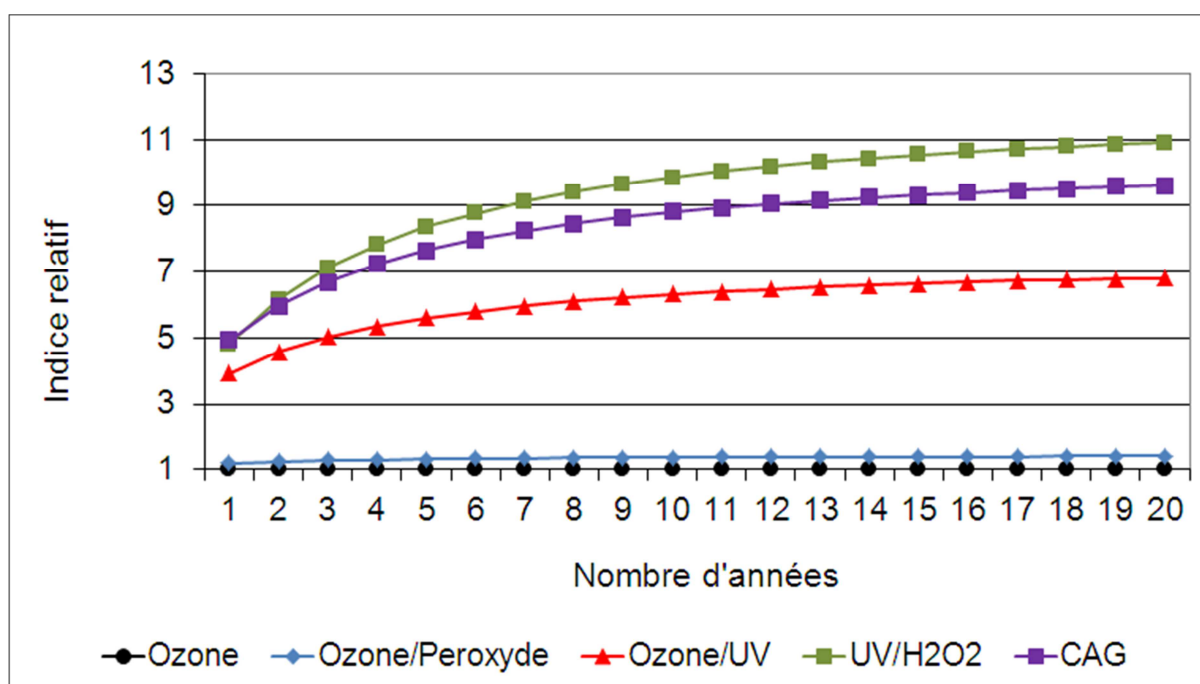


Figure 22 : Indices de coûts scénario 2, station 200 000 EH

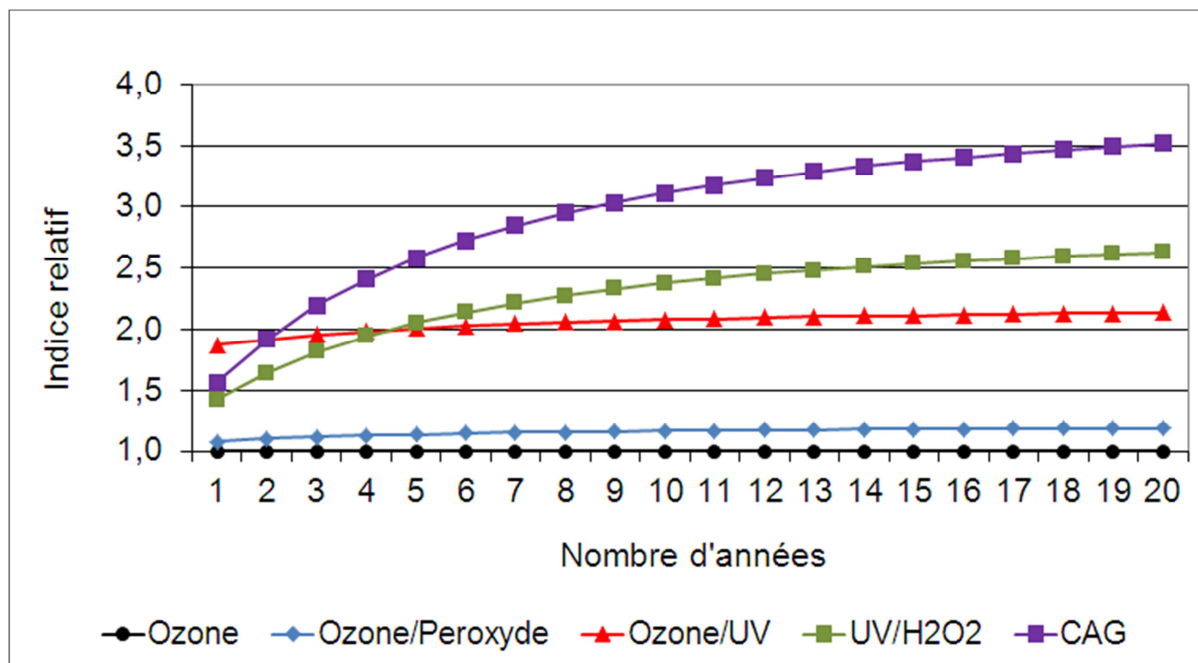


Figure 23 : Indices de coûts scénario 1, station 60 000 EH

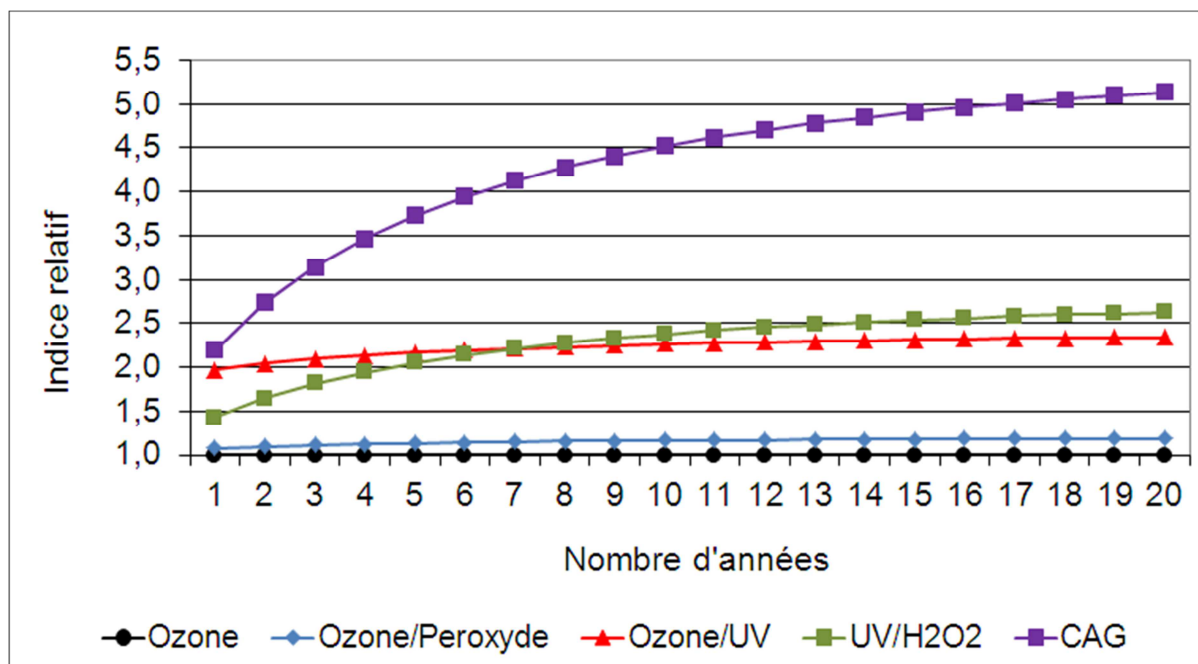


Figure 24 : Indices de coûts scénario 2, station 60 000 EH

L'écart entre les indices de coûts se situe dans des échelles différentes pour les deux tailles de stations : l'écart entre les différentes technologies est beaucoup plus important pour la station de plus grande taille (facteur jusqu'à 11 entre les technologies les moins coûteuses et les plus coûteuses) que pour la plus petite station (facteur 5 au maximum).

L'ordre de compétitivité varie également légèrement entre les deux tailles de STEU. La technologie la moins coûteuse est l'ozone seul, suivie de ozone/H₂O₂ et ozone/UV. Le charbon actif est la technologie la plus coûteuse pour la plus petite STEU, tandis que c'est H₂O₂/UV pour la STEU de 200 000 EH.

L'ozone apparaît comme une solution très compétitive dans cette étude du fait des doses d'ozone et des temps de séjour faibles qui sont montrés suffisants et appliqués. Ces choix ont été justifiés par l'étude technique car de bonnes performances d'abattelements des micropolluants ont été obtenues avec ces paramètres. Il faut noter également que le coût d'un traitement à l'ozone dépend du dimensionnement du réacteur par rapport aux vitesses de réactions chimiques et par rapport à la capacité de transfert du réacteur par rapport à la dose appliquée. Mieux l'ozone est transféré, moins il sera nécessaire d'appliquer une dose élevée (l'ozone permettant d'éliminer les micropolluants étant l'ozone transféré et non tout l'ozone appliqué). Les optimisations de transfert de l'ozone et de la capacité de production d'ozone installée simultanément permettent de réduire la consommation d'ozone et ainsi les coûts.

Par ailleurs, ces résultats sont valables dans le cadre de cette étude. Ils dépendent de la liste initiale des substances choisies et des scénarios étudiés.

6.4.4. Coût spécifique de traitement par m³ d'eau traitée

Le coût spécifique de traitement qu'entraînerait la mise en place d'un traitement tertiaire sur la STEU a été calculé avec la formule suivante : CAPEX + 20xOPEX (€/m³ traités par la STEU en 20 ans).

Les coûts spécifiques de traitement sont présentés en centimes d'euros dans le Tableau 12 .

Tableau 12 : Coût total en centimes d'euros par m³

| Coût total: centimes d'€/m ³ | Ozone | Ozone/H ₂ O ₂ | Ozone/UV | H ₂ O ₂ /UV | GAC |
|---|-------|-------------------------------------|----------|-----------------------------------|------|
| 200 000 EH - scénario 1 | 1,5 | 2,1 | 9,3 | 17,6 | 11,0 |
| 200 000 EH - scénario 2 | 1,5 | 2,1 | 10,7 | 17,6 | 15,3 |
| 60 000 EH - scénario 1 | 2,8 | 3,4 | 14,9 | 8,2 | 11,2 |
| 60 000 EH - scénario 2 | 2,8 | 3,4 | 6,9 | 8,2 | 16,4 |

Les coûts spécifiques de traitement des micropolluants seraient compris entre **1,5 et 17,6 centimes d'euros par m³ traités** selon les technologies, les objectifs et les tailles de STEU.

Le coût spécifique pour les technologies ozone et ozone/H₂O₂ est relativement faible par rapport à ce qui a été observé dans la littérature. Cela s'explique par les doses d'ozone et surtout les temps de séjour faibles (<3 min) choisis dans cette étude afin d'évaluer l'optimisation possible avec les POA par l'ozone seul et qui ont permis d'atteindre de bons rendements d'élimination pour la plupart des micropolluants organiques. Pour les essais de la STEU de Vidy (Margot *et al.*, 2011), par exemple, il a été calculé un coût total de 15 à 20 centimes de francs suisses (12 à 16 centimes d'euros) par m³ pour le traitement par ozone seul. Pour le charbon actif par contre, les coûts sont plus proches (autour de 20 centimes de francs suisses par m³).

Pour les deux tailles de STEU étudiées, cela revient à un coût de **2 à 20 €/EH/an, selon les technologies.**

7. Evaluation environnementale

7.1. Conditions et cadre de l'étude

L'évaluation environnementale a été faite à l'aide la méthodologie de l'analyse de cycle de vie (ACV) avec le logiciel SIMAPRO® 7.3 (développé par Pré Consultants), qui est un logiciel dédié à l'ACV.

L'ACV ou écobilan est aujourd'hui considérée comme la principale méthode d'évaluation environnementale « produit ». C'est la démarche la plus représentative de l'éco-conception.

Initialement conçue pour l'étude d'un produit, l'ACV quantifie la pression d'un produit sur les ressources et l'environnement tout au long de son cycle de vie, de l'extraction des matières premières jusqu'à son traitement en fin de vie (mise en décharge, incinération, recyclage, etc.), cycle souvent qualifié de berceau au tombeau (« cradle to grave » en anglais). Cette méthode est apparue dans les années 70. Elle est maintenant normalisée (série de Normes ISO 14040). Selon l'ISO, il s'agit de la "Compilation et évaluation des consommations d'énergie, des utilisations de matières premières, et des rejets dans l'environnement, ainsi que de l'évaluation de l'impact potentiel sur l'environnement associé à un produit ou un procédé ou un service, sur la totalité de son cycle de vie".

Néanmoins, l'étude d'impact environnemental que nous avons réalisée **n'est pas une analyse de cycle de vie complète** car **elle ne prend en compte que l'exploitation** des traitements tertiaires, et pas la construction et la fin de vie des installations de traitement.

Les données ont été obtenues pour les deux installations hypothétiques de taille réelle telles qu'elles ont été dimensionnées dans l'étude économique (une station d'épuration de 200 000 EH (2 740 m³/h traités) et une station d'épuration de 60 000 EH (660 m³/h traités)). Pour l'étude environnementale, seules les consommations d'électricité et de réactifs (oxygène pour la production d'ozone, peroxyde d'hydrogène et charbon actif) ont été prises en compte. La fin de vie du charbon actif a été incluse (mise en décharge). L'hypothèse de régénération du charbon actif n'a pas été considérée.

Les calculs ont été faits uniquement sur le scénario 1 (Voir chapitre 6).

Par ailleurs, notre étude se limite à une comparaison des traitements tertiaires entre eux. La comparaison avec une STEU ne comportant pas de traitements avancés n'a pas été réalisée.

7.2. Calcul des impacts environnementaux

Les impacts détaillés ci-dessous font l'objet d'une quantification selon la méthode ReCiPe développée par Pré Consultants (groupe hollandais). Cette méthode a pour base Eco-Indicateur 99 et CML 2002.

Les impacts environnementaux définis dans la méthode ReCiPe version 1.04 développée par Pré Consultants sont au nombre de 17 et sont listés et explicités ci-après.

a) Epuisement des ressources abiotiques

- a. ressources en métaux
- b. ressources fossiles

Epuisement des ressources minérales et énergétiques – non renouvelables – de la planète. Cet impact est divisé en deux autres qui portent chacun sur une ressource spécifique : les métaux et le pétrole. Ces trois impacts s'expriment respectivement en m³, kg Fe équivalent et kg oil équivalent.

b) Acidification terrestre

L'acidification terrestre a trait aux émissions de certaines substances inorganiques tels que les sulfates, nitrates et phosphates, sur les sols. La diminution de pH qui en résulte induit généralement une baisse des teneurs en nutriments ainsi qu'un accroissement de la mobilité et de la toxicité de certains éléments comme les cations métalliques. Or, les végétaux ont besoin de vivre dans un environnement avec un pH défini par leur métabolisme. L'acidification du sol peut donc être à l'origine de changement de la flore. Elle est surtout connue par le phénomène d'acidification des eaux de pluie liée à l'émission de SO₂, de NO_x et de NH_x. L'indicateur calculé s'exprime donc en kg SO₂ équivalent.

c) Eutrophisation

- a. eutrophisation en eau douce
- b. eutrophisation en milieu marin

L'eutrophisation d'un milieu aquatique consiste en un enrichissement excessif en nutriments (N et P). L'apport important de nutriments favorise des blooms algaux qui se produisent à l'occasion de périodes de fort ensoleillement. Cette production primaire excessive engendre ensuite, par sa décomposition, une chute des teneurs en O₂ dissous et menace la faune halieutique.

La méthode ReCiPe distingue l'eutrophisation marine de l'eutrophisation en eau douce, exprimant la première en **kg N équivalent** et la seconde en **kg P équivalent**.

d) Réchauffement climatique (sur 100 ans)

Le changement climatique est ici défini comme l'impact des émissions humaines sur l'absorption des radiations infrarouges émises par la Terre, au niveau de la troposphère. Ce phénomène, connu comme étant l'effet de serre, est à l'origine d'une augmentation de température à la surface de la Terre. Les gaz à effet de serre sont les suivants : CO₂, CH₄, N₂O, CFC, HCFC, CO et COV. L'indicateur calculé s'exprime en **kg CO₂ équivalent**.

e) Dégradation de la couche d'ozone

La diminution de la quantité d'ozone stratosphérique entraîne un accroissement d'intensité du rayonnement ultra-violet qui atteint la surface de la Terre. Cet accroissement a des effets nuisibles sur la santé humaine ainsi que sur les écosystèmes. La destruction de l'ozone proviendrait de son interaction avec les composés organiques bromés ou chlorés suffisamment stables pour traverser la stratosphère (CFC et HCFC). L'indicateur calculé s'exprime en **kg CFC-11 équivalent**.

f) Toxicité humaine

La toxicité humaine recouvre les impacts potentiels sur la santé humaine des substances toxiques émises dans l'environnement. Elle se fonde sur les connaissances scientifiques à l'égard de l'effet de substances sur quelques grandes pathologies (effets cancérogènes, mutagènes, tératogènes et allergènes). Les indices sont obtenus par normalisation des ETP (potentiel d'écotoxicité) de chaque substance à l'ETP du 1,4 dichlorobenzène. L'indicateur d'impact est donc le **kg 1,4 DCB équivalent**.

g) Ecotoxicité

- a. écotoxicité en eaux douces

L'écotoxicité s'intéresse plus généralement plus à l'ensemble des impacts potentiels d'une substance sur le milieu considéré. Elle est à relier aux PNEC (predicted no effect concentrations). La toxicité vis à vis de différents compartiments environnementaux est évaluée par le biais d'un concept similaire à celui de la toxicité humaine. Il s'agit de valeurs d'ETP (ecotoxicity potential). Elles se calculent comme le produit, pour chaque compartiment, d'un coefficient traduisant le devenir du toxique dans le compartiment considéré et d'un coefficient proportionnel à l'effet du toxique obtenu par le ratio PEC/PNEC (Predicted Environmental Concentration sur Predicted No Effect Concentration). L'indicateur d'impact est donc le **kg 1,4 DCB équivalent**.

- b. écotoxicité marine

Cet impact est calculé selon le même principe que le précédent. Toutefois ce paramètre fait l'objet de nombreuses controverses dans le monde et semble ne pas donner de résultat fiable. Aucune méthode d'ACV qui calcule cet impact, n'est recommandée, de ce fait il est difficile à évaluer. Pour la méthode ReCiPe, l'indicateur s'exprime en **kg 1,4 DCB équivalent**.

- c. écotoxicité en milieu terrestre

Cet impact est calculé selon le même principe que le précédent.

h) Photo-oxydation

La formation de photo-oxydants consiste en la formation de composés réactifs tels que l'ozone par action de la lumière solaire sur certains composés précurseurs émis dans l'atmosphère. Des photo-oxydants se forment ainsi dans la troposphère par action des UV conduisant à l'oxydation photochimique de COV ou de CO, en présence de NOx. Le smog estival des grandes métropoles est étroitement lié à cette production de photo-oxydants. Les indices sont obtenus par comparaison du potentiel de création photochimique d'ozone (POCP) à celui des NMVOC (Non Methane Volatil Organical Compounds). L'indicateur d'impact est donc le **kg NMVOC équivalent**.

Pour cet impact comme pour celui qui porte sur la formation de particules, les facteurs qui intègrent le calcul de l'indicateur sont dérivés des mises à jour des modèles atmosphériques et des études environnementales.

i) Occupation et transformation des espaces

- a. Occupation de terrains agricoles
- b. Occupation d'espaces urbains
- c. Transformation du milieu naturel

Les systèmes évalués à l'aide de l'ACV nécessitent l'occupation d'une certaine surface au sol, ceux-ci sont soit des terrains agricoles, soit des espaces urbains. De plus, l'installation d'infrastructures suppose la transformation du terrain sur lequel celle-ci se trouvera. ReCiPe quantifie cet impact en fonction de données existantes. Dans le cas d'une activité d'extraction, l'impact est calculé en fonction du nombre de m² utilisés habituellement pour ce type d'activité.

Ces trois impacts sont exprimés en **m²**. Le type d'agriculture (intensive ou non) est pris en compte dans la méthode ReCiPe.

j) Formation de poussières

Les particules auxquelles se sont intéressés les développeurs de la méthode ReCiPe ont un diamètre inférieur à 10 µm ; elles sont désignées par le nom PM₁₀ (Particulate Matter). Ces particules sont étudiées du fait de leur dangerosité pour l'homme qui les absorbe par voie respiratoire. Son unité est le **kg PM₁₀ équivalent**.

k) Rayonnement ionisant

Cet impact distingue la dangerosité sur la santé humaine et celle des écosystèmes. Dans le premier cas, il s'agit de considérer la quantité de substance radioactive libérée régulièrement dans l'environnement, impactant ainsi sur la vie humaine. Dans le second cas il s'agit d'établir à partir de quelle concentration de ces substances, la moitié d'une espèce considérée dans un écosystème, meurt. Cet impact s'exprime en **kg U235 équivalent**.

Pour rendre plus intelligibles les résultats du calcul, une normalisation est réalisée de façon à exprimer les différents impacts avec une unité commune. En règle générale, la normalisation se fonde sur une comparaison des contributions d'un procédé à l'ensemble des contributions relatives d'un secteur géographique. Dans le cas présent, les indicateurs d'impact sont rapportés à une estimation de l'impact annuel de l'Europe des 28.

L'impact normalisé sera donc exprimé de la façon suivante : impact annuel du système étudié sans unité.

Les émissions moyennes d'un individu européen ont été calculées par les développeurs de la méthode ReCiPe. Les résultats sont présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Impacts estimés à l'échelle de l'Europe des 28

| Traduction des noms d'impacts | Normalisation | Unités |
|--|---------------|-------------------------------|
| Acidification terrestre | 0,029 | kg SO ₂ équivalent |
| Eutrophication des eaux douces | 3,97 | kg P eq |
| Eutrophication marine | 0,0806 | kg N eq |
| Changement climatique | 0,000089 | kg CO ₂ équivalent |
| Disparition de la couche d'ozone | 45,4 | kg éq CFC-11 |
| Toxicité humaine | 0,00165 | kg 1-4 DCB équivalent |
| Ecotoxicité des eaux douces | 0,0924 | kg 1-4 DCB équivalent |
| Ecotoxicité marine | 0,242 | kg 1-4 DCB équivalent |
| Ecotoxicité terrestre | 0,122 | kg 1-4 DCB équivalent |
| Occupation de terrains agricoles | 0,000221 | m ² a |
| Occupation de zones urbaines | 0,00245 | m ² a |
| Occupation de sols vierges | 6,18 | m ² |
| Disparition des ressources en eau | 0 | m ³ |
| Disparition des ressources en métal | 0,0014 | kg Fe eq |
| Disparition des ressources fossiles | 0,000526 | kg oil eq |
| Formation de matière sous forme particulaire | 0,067 | kg PM ₁₀ eq |
| Rayonnement ionisant | 0,00016 | kg U ₂₃₅ eq |
| Formation de substances oxydantes photochimiques | 0,0177 | kg NMVOC |

7.3. Résultats

7.3.1. Grande STEU (200 000 EH)

Les impacts environnementaux des 5 procédés étudiés (ozone, ozone/H₂O₂, ozone/UV, UV/H₂O₂ et charbon actif) ont été calculés pour la grande STEU (200 000 EH) et sont présentés sur la Figure 25.

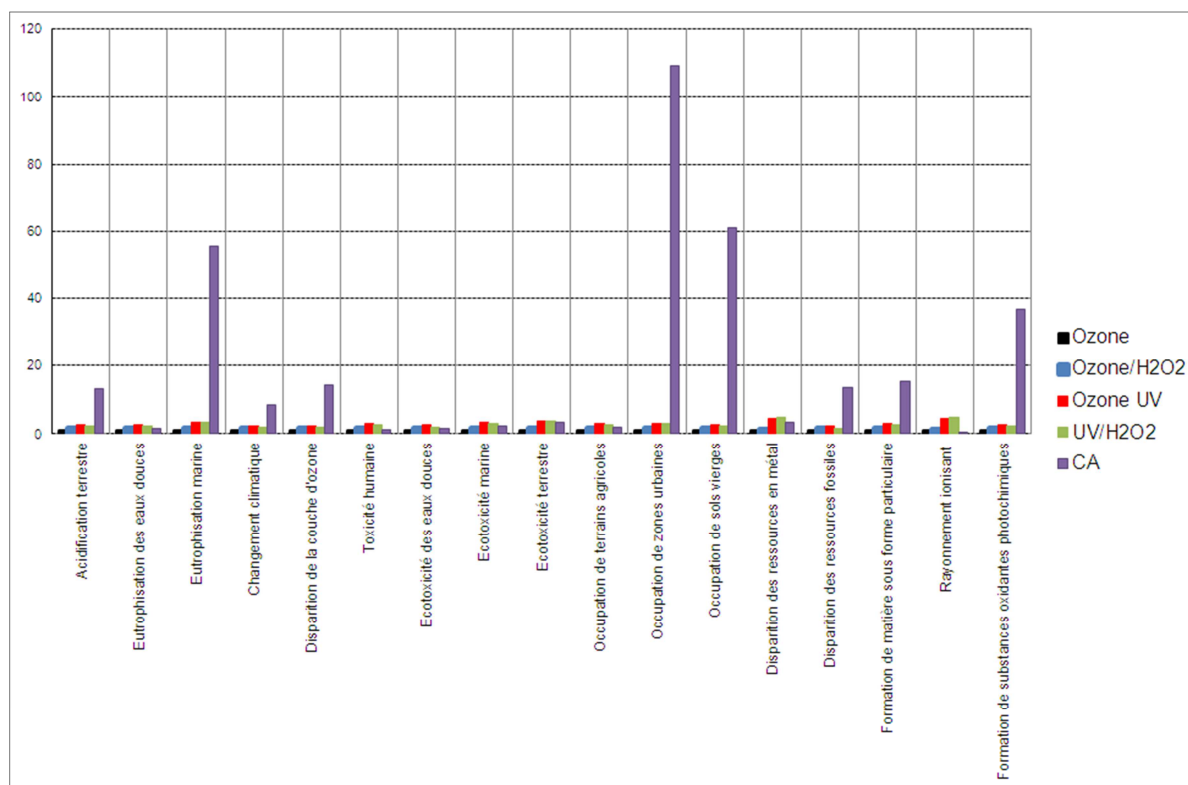


Figure 25 : Impacts normalisés pour les 5 procédés étudiés (STEU 200 000 EH)

Le charbon actif est plus impactant que les autres procédés, excepté en ce qui concerne les rayonnements ionisants sur lequel le charbon actif est le procédé ayant le plus faible impact. Cet impact est en effet lié à l'utilisation d'électricité (notamment produite par le nucléaire) et le charbon actif est le procédé qui consomme le moins d'électricité. En revanche, le charbon actif a un impact très supérieur aux autres procédés sur, dans l'ordre décroissant, l'occupation de zones urbaines, l'occupation des sols vierges, l'eutrophisation marine, la formation de substances photochimiques et l'acidification terrestre, la disparition des ressources fossiles et de la couche d'ozone, et la formation de matière sous forme particulaire. Ces impacts sont notamment liés à la consommation élevée de réactif charbon actif (2 941 m³/an) ainsi qu'à sa fin de vie en décharge. L'hypothèse que le charbon actif soit réutilisé n'a pas été évaluée dans ce projet, mais elle permettrait certainement de réduire fortement l'impact du procédé charbon actif.

Afin de comparer les autres procédés entre eux, il est nécessaire d'exclure le charbon actif (qui écrase les autres courbes). La Figure 26 présente les impacts pour les POA étudiés normalisés par rapport à l'ozone, qui est le procédé globalement le moins impactant. On peut classer les POA par ordre d'impact croissant : ozone < ozone/H₂O₂ < ozone/UV ~ UV/H₂O₂.

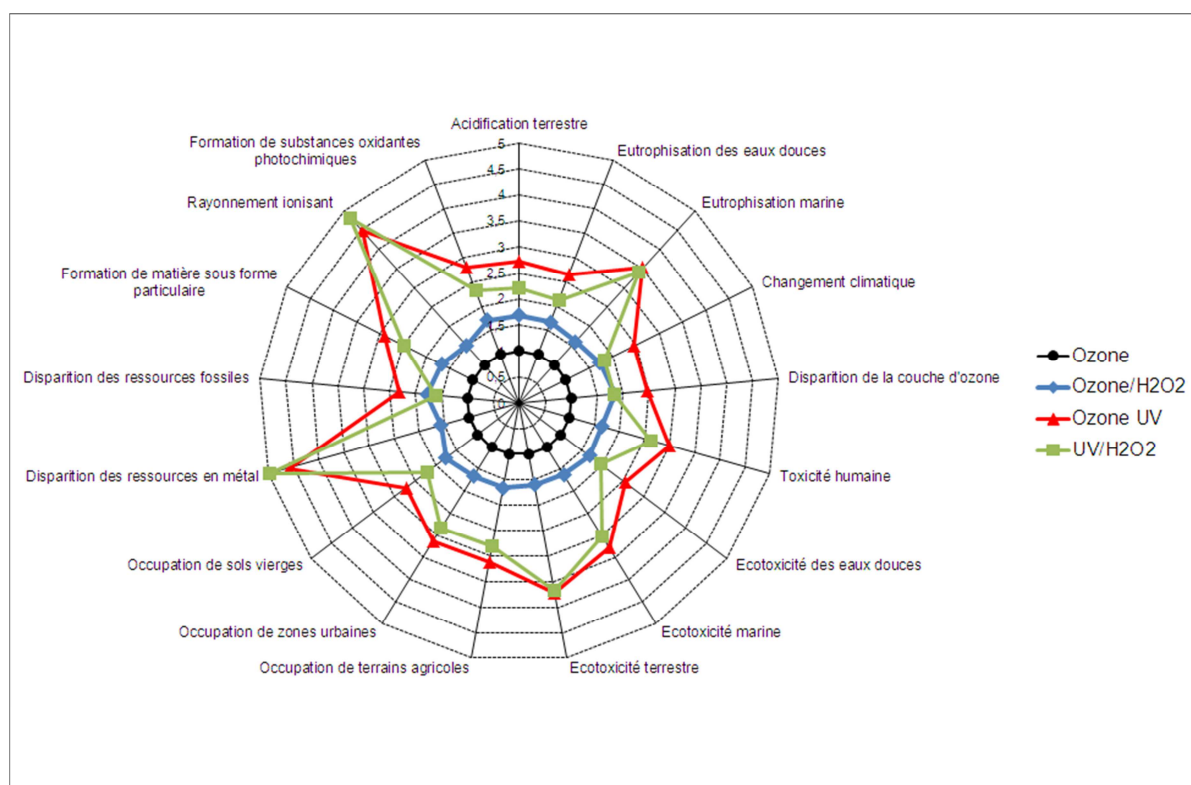


Figure 26 : Impacts pour les 4 procédés étudiés normalisés par rapport à l'ozone (STEU 200 000 EH)

7.3.2. STEU moyenne (60 000 EH)

Les impacts environnementaux des 5 procédés étudiés (ozone, ozone/H₂O₂, ozone/UV, UV/H₂O₂ et charbon actif) ont été calculés pour la STEU moyenne (60 000 EH) et sont présentés sur la Figure 27.

Le charbon actif n'est plus le procédé le plus impactant, excepté en ce qui concerne les impacts sur l'occupation du sol (liés à la fin de vie du charbon actif en décharge). En ce qui concerne les rayonnements ionisants, c'est à nouveau le procédé de moins impactant grâce à la consommation d'électricité réduite pour le charbon actif par rapport aux POA.

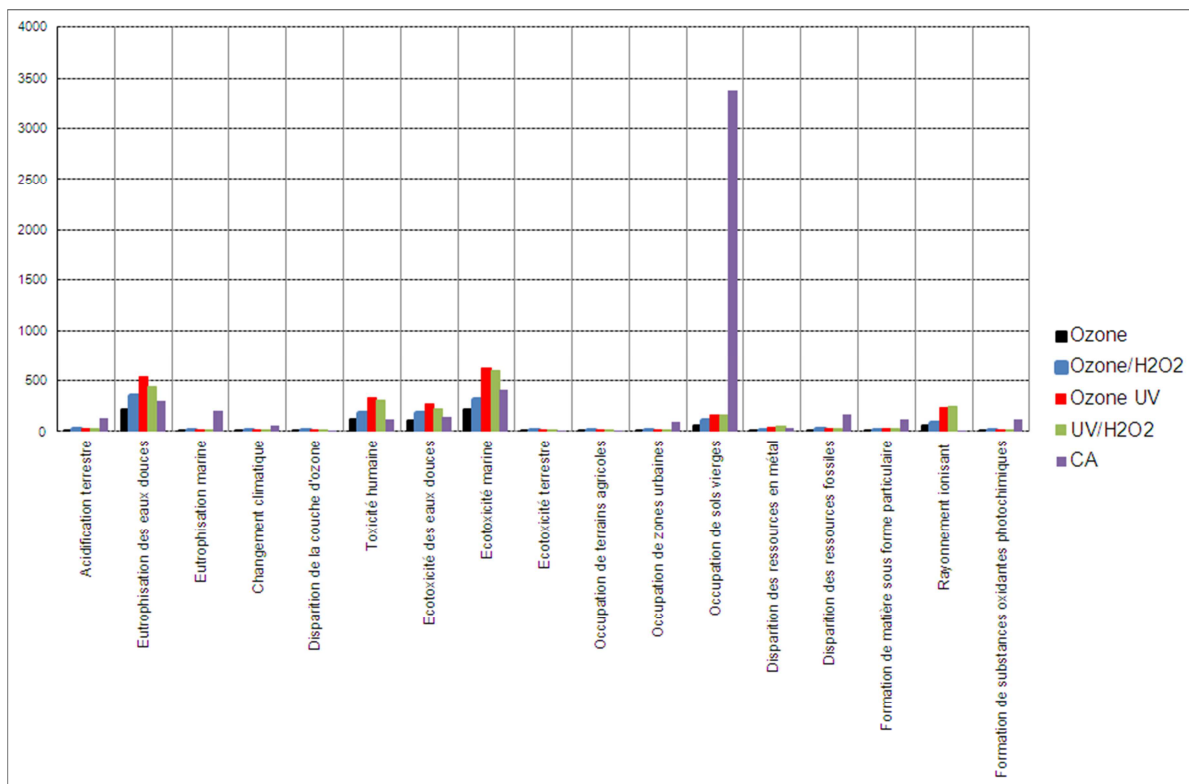


Figure 27 : Impacts normalisés pour les 5 procédés étudiés (STEU 60 000 EH)

On peut comparer plus finement les 5 procédés grâce à un diagramme radar (Figure 28), en enlevant les impacts sur l'occupation du sol (occupation de sols vierges, de zones urbaines et de terrains agricoles) pour lesquels le charbon actif est beaucoup plus impactant que les POA.

Hors ces 3 impacts d'occupation au sol, le charbon actif est moins impactant que les POA sur certains impacts (rayonnements ionisants, eutrophisation des eaux douces, toxicité humaine) mais plus impactant sur d'autres (formation de matière sous forme particulière, disparition des ressources fossiles). Comme le charbon actif est beaucoup plus impactant sur certains impacts et moins impactant sur d'autres impacts que les autres procédés, il n'est plus possible de classer les procédés POA par rapport au charbon actif.

En revanche, on peut à nouveau classer les POA par ordre d'impact croissant : ozone < ozone/H₂O₂ < ozone/UV ~ UV/H₂O₂ (identique à celui obtenu pour la grande STEU).

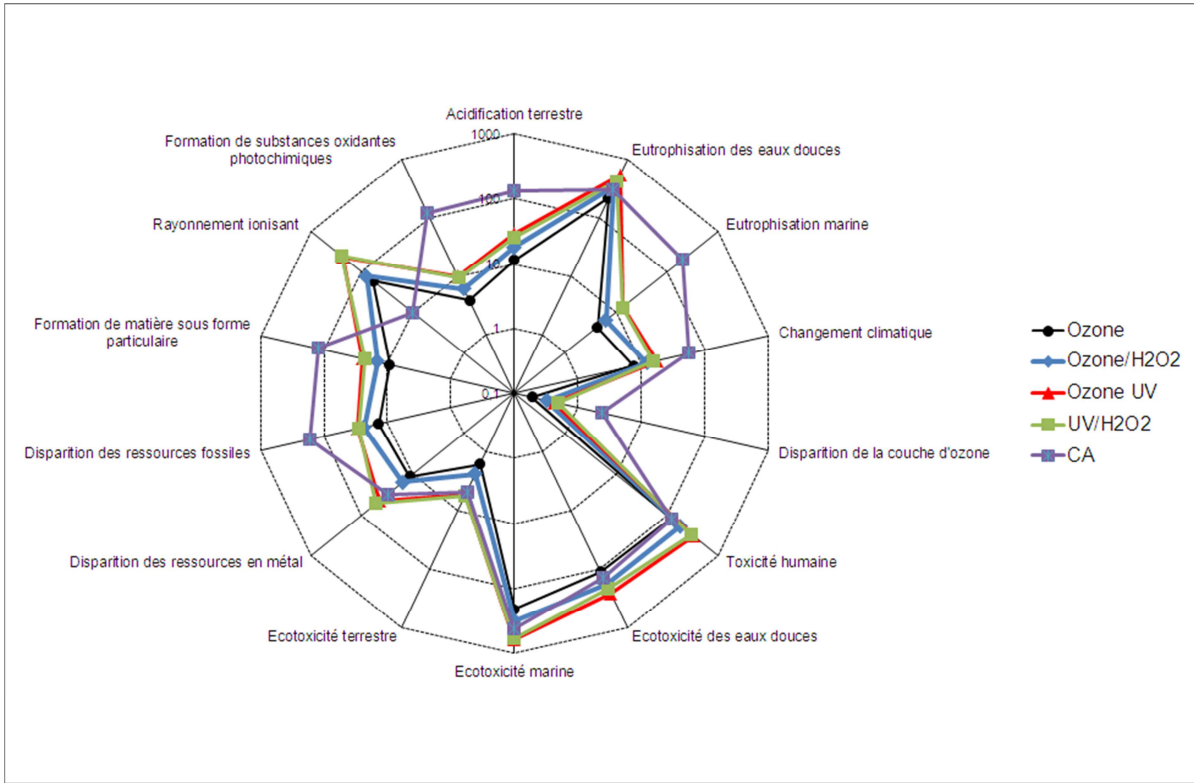


Figure 28 : Impacts normalisés pour les 5 procédés étudiés (STEU 60 000 EH) hors occupation des sols

8. Conclusion et perspectives

Cette étude complète a permis de faire une évaluation technique, économique et environnementale de plusieurs procédés tertiaires pour l'élimination complémentaire des micropolluants réfractaires en sortie de STEU. Les procédés sélectionnés sont l'ozone, le charbon actif, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (O_3/UV , O_3/H_2O_2 , UV/H_2O_2).

Au total, 64 micropolluants ont été analysés dans les échantillons d'eau en entrée et en sortie de traitements complémentaires. Les substances analysées ont été choisies en fonction de leur occurrence dans les eaux traitées, de leurs propriétés physico-chimiques (principalement des substances hydrophiles et non biodégradables), de leur toxicité et de la législation, mais également de leur limite de quantification (LQ) et de la disponibilité d'une méthode analytique fiable. Les familles choisies sont les métaux (10), les médicaments bêtabloquants (4), les médicaments antibiotiques (10), d'autres médicaments (4), les HAP (19), les alkylphénols (6) et les herbicides et pesticides (6).

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

Les concentrations en micropolluants sont dans les mêmes ordres de grandeur pour les deux sites étudiés (BRM et BA + FAS). Les gammes de concentrations retrouvées pour le site A_w sont toutefois plus étendues que celle du site B_w . Il semble que le BRM permette de lisser les concentrations de micropolluants. En revanche, les résultats ne permettent pas de conclure sur l'efficacité du procédé BRM par rapport à une boue activée suivie d'un filtre à sable puisque seules les concentrations en sortie de traitement secondaire ont été mesurées.

Les concentrations en micropolluants en entrée des différents traitements tertiaires étant du même ordre de grandeur, une comparaison peut être établie entre les différents procédés étudiés.

- L'ozone seul ($5 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) ainsi que le charbon actif « seul » permettent d'abattre à plus de 70% plus de deux tiers des substances organiques quantifiées lors de cette étude. Ils n'agissent pas exactement sur les mêmes substances.
- L'ajout de H_2O_2 à l'ozone en proportion stœchiométrique permet d'augmenter significativement de 20% le nombre de substances organiques bien éliminées ($R_w > 70\%$) par l'ozone seul, bien que cela n'augmente pas le nombre de substances très bien éliminées ($R_w > 90\%$).
- Les combinaisons ozone/UV et UV/H_2O_2 n'ont pas permis d'augmenter le nombre de substances organiques bien éliminées par rapport à l'ozone seul.
- La combinaison ozone + CAG n'a pas permis d'augmenter significativement le nombre de substances bien ou très bien éliminées par rapport au charbon actif seul sans pré-ozonation.
- Certains métaux ont pu être éliminés par les procédés étudiés : bore, chrome, zinc, plomb sont adsorbés sur le charbon actif surtout au début des essais ; cuivre, zinc, plomb, cadmium sont partiellement éliminés par les POA et l'ozone. Mais la plupart des métaux n'a pas été retenue par les procédés tertiaires.
- Le charbon actif en grain a été efficace ($R_w > 70\%$) après six mois de fonctionnement en continu, en particulier pour les médicaments, les pesticides urées et les triazines. Dans les conditions des essais, après un FAS à faible vitesse et après ozone pour la désinfection, il n'y a pas eu de problème de colmatage de la colonne pendant les 6 mois des essais avec un rétro-lavage une fois par semaine.

A partir des résultats de l'évaluation technique, les 5 procédés tertiaires étudiés ont été dimensionnés à taille réelle afin de calculer leurs coûts pour deux tailles de STEU différentes (200 000 EH et 60 000 EH). Deux scénarios avec des objectifs différents ont été choisis pour effectuer les comparaisons entre les procédés. Au niveau des coûts, il existe de fortes (pour les coûts d'investissement - CAPEX) à très fortes (pour les coûts de fonctionnement - OPEX) disparités entre les 5 procédés étudiés. Les coûts minimaux sont obtenus pour ozone seul et ozone/ H_2O_2 et les coûts maximaux pour les procédés d'oxydation avancée avec des UV. Le positionnement du charbon actif est variable en fonction de la taille de la STEU et du scénario envisagé. L'effet de la capacité de la STEU est sensible en particulier pour ozone seul et ozone/ H_2O_2 qui sont plus favorables à forte capacité. Pour les autres procédés, les coûts varient davantage en proportion selon la taille

de la STEU. L'ordre de compétitivité obtenu dans cette étude est le suivant : ozone seul > ozone/ H₂O₂ > ozone/UV > selon la taille de la STEU H₂O₂/UV ou CAG.

En cohérence avec l'évaluation des performances, l'application de POA n'est pas nécessairement justifiée. L'ozonation apparaît comme une solution compétitive. Le coût de la filtration sur CAG est fortement influencé par les objectifs de traitement et cette solution est davantage favorisée pour les STEU de moyenne capacité.

Globalement, pour obtenir une élimination supérieure à 70% de 75% des micropolluants organiques étudiés, il faudrait mettre en place une filière tertiaire qui induirait un coût spécifique de traitement supplémentaire par rapport à une filière classique à boues activées de 1,5 à 17,6 centimes d'euros par m³ traités, ce qui correspond à une facture entre 2 et 20 €/EH/an supplémentaires.

L'impact environnemental des 5 procédés a été évalué grâce à la méthodologie de l'ACV. Néanmoins, cette étude d'impact environnemental n'est pas une analyse de cycle de vie complète car elle ne prend en compte que l'exploitation des traitements tertiaires (et pas la construction et la fin de vie des installations de traitement). Elle se limite également à une comparaison des traitements tertiaires entre eux et ne compare pas les procédés étudiés avec une STEU sans traitement tertiaire.

Pour la grande STEU, le charbon actif est plus impactant que les autres procédés sur tous les impacts évalués sauf un (rayonnements ionisants). Ces impacts sont notamment liés à la consommation élevée de réactif charbon actif (2 941 m³/an), ainsi qu'à sa fin de vie en décharge. L'hypothèse que le charbon actif soit réutilisé n'a pas été évaluée dans ce projet, mais elle permettrait sûrement de réduire fortement l'impact du procédé charbon actif. On peut classer les POA par ordre d'impact croissant : ozone < ozone/H₂O₂ < ozone/UV ~ UV/H₂O₂.

Pour la STEU moyenne, en revanche, le charbon actif n'est plus le procédé le plus impactant, excepté en ce qui concerne les impacts sur l'occupation du sol (liés à la fin de vie du charbon actif en décharge). Il devient comparable aux autres solutions au niveau de l'impact environnemental.

Cette étude étant centrée sur l'élimination d'une liste finie de micropolluants, la création d'éventuels sous-produits engendrés par les procédés mis en œuvre n'est pas abordée, de même que la question de la toxicité éventuelle de ces sous-produits. En revanche, le projet parallèle ANR ECOTECH 2010 Echibioteb¹ (coordination : Irstea, partenaires : CIRSEE (Suez-Environnement), LPTC, Paris Sud 11 UMR 8079, INERIS et Envolure), intègre des outils de mesure de la toxicité qui ont été mis en place sur certains des échantillons des campagnes présentées dans ce document. Les résultats de ces essais seront disponibles en 2014.

¹ <http://echibioteb.irstea.fr/>

9. Sigles & Abréviations

Sigles

| | |
|-------------------------------|---|
| ACV | Analyse de cycle de vie |
| AMPERES | Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles (Projet ANR PRECODD 2006-2009) |
| ARMISTIQU | Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (Projet Onema 2010-2013) |
| BA | Boue activée |
| BRM | Bioréacteur à membrane |
| CA | Charbon actif |
| CAG | Charbon actif en grain |
| CAP | Charbon actif en poudre |
| CAPEX | Coûts d'investissement |
| DCE | Directive cadre sur l'eau |
| EH | Equivalent habitant |
| FAS | Filtre à sable |
| H ₂ O ₂ | Peroxyde d'hydrogène |
| LQ | Limite de quantification |
| NQE | Normes de qualité environnementale |
| ONEMA | Office national de l'eau et des milieux aquatiques |
| OPEX | Coûts de fonctionnement |
| O ₃ | Ozone |
| R _w | Rendement d'élimination associé à la filière eau (%) |
| SP | Substance prioritaire |
| SPD | Substance prioritaire dangereuse |
| STEU | Station de traitement des eaux usées |
| POA | Procédés d'oxydation avancée |
| UE | Union européenne |

Méthodes d'analyses

| | |
|------------|---|
| AAS | Spectrométrie d'absorption atomique |
| ASE | Extraction accélérée par solvant |
| GC-MS | Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse |
| ICP-MS | Spectromètre de masse couplé à un plasma inductif |
| HPLC-MS/MS | Chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem |
| LC-MS/MS | Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem |
| SPE | Extraction sur phase solide |
| Min.MO | Minéralisation sous champ de micro-ondes |
| SPME | Micro-extraction sur phase solide |

Substance ou familles de substances et paramètres analysés

| | | | |
|--------------|----------------------------------|------------------------------|---|
| 17βE | 17β-estradiol | Fluoren | Fluorène |
| 2,1 BNT | 2,1 benzonaphtothiophène | GLY | Glyphosate |
| 4-NP | 4-nonylphénol | Hg | Mercure |
| 4-tertBut Ph | 4-tertbutyl phénol | HAP | Hydrocarbure aromatique polycyclique |
| 4-t-OP | 4-ter-octylphénol | I | Iode |
| Acé | Acénaphtène | IBP | Ibuprofène |
| Acy | Acénaphtylène | IND | Indéno(1,2,3-cd)pyrène |
| AKP | Alkylphénols | IP | Indéno(c,d)pyrène |
| AMPA | Acide aminométhylphosphonique | ISO | Isoproturon |
| An | Anthracène | LINCO | Lincomycine |
| APEO | Alkylphénols polyéthoxylés | MES | Matières en suspension |
| As | Arsenic | MET | Métoprolol |
| ATE | Aténolol | Mo | Molybdène |
| ATR | Atrazine | MVS | Matières volatiles en suspension |
| B | Bore | N | Naphtalène |
| Ba | Barium | NH4+ | Ammonium |
| BaA | Benzo(a)anthracène | Ni | Nickel |
| BaP | Benzo(a)pyrène | NO ₃ ⁻ | Nitrates |
| BbF+BkF+BjF | Benzo(b+j+k)fluoranthène | NO ₂ ⁻ | Nitrites |
| BeP | Benzo(e)pyrène | NP1EC | Acide nonylphénoxyacétique |
| BP | Benzo(g,h,i)pérylène | NP1EO | Nonylphénol monoéthoxylate |
| Br | Brome | NP2EO | Nonylphénol diéthoxylate |
| CBZ | Carbamazépine | NTK | Azote kjeldahl |
| Cd | Cadmium | PARA | Paracétamol |
| Chrys+Triph | Chrysène + triphénylène | Pb | Plomb |
| C | Carbone | PCB | Polychlorobiphényles |
| Cd | Cadmium | PER | Pérylène |
| Cl | Chlore | Phe | Phénanthrène |
| CLIN | Clindamycine | PROP | Propranolol |
| Co | Cobalt | P _{tot} | Phosphore total |
| COD | Carbone organique dissous | Pyr | Pyrène |
| COT | Carbone organique total | ROX | Roxithromycine |
| COV | Composé organique volatil | Se | Sélénium |
| Cr | Chrome | SIM | Simazine |
| Cu | Cuivre | SMX | Sulfaméthoxazole |
| DacA+DahA | Dibenzo(a,h+a,c)anthracène | Sn | Etain |
| DBT | Dibenzothiophène | SOT | Sotalol |
| DCF | Diclofénac | SULF | Sulfadiazine |
| DCO | Demande chimique en oxygène | SULFA | Sulfaméthazine |

| | |
|------------------|-------------------------------|
| DBO ₅ | Demande biologique en oxygène |
| DEHP | Di-2-éthylhexyl phthalate |
| DIAZ | Diazépam |
| DIU | Diuron |
| ERY | Erythromycine |
| Fluo | Fluoranthène |

| | |
|--------|------------------|
| SULFAD | Sulfadiméthazine |
| Ti | Titane |
| TRIM | Triméthoprim |
| TY | Tylosine |
| U | Uranium |
| V | Vanadium |
| Zn | Zinc |

10. Bibliographie

BESNAULT S. et MARTIN S. (2011) Etat de l'art sur les procédés avancés intensifs pour la réduction des micropolluants dans les eaux usées traitées ARMISTIQ-action A Irstea-Onema, Livrable A1

BRUNET R., BOURBIGOT M.M., DORÉ M. (1984) Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide, *Ozone: Science & Engineering*. 6, 163-183.

CHARLES P. (2006) Traitabilité des pesticides émergents par adsorption sur charbon actif. Rapport interne Suez Environnement, projet Alliance RG0504

CHAPMAN H. (2003) Removal of endocrine disruptors by tertiary treatments and constructed wetlands in subtropical Australia. *Water Science and Technology*. 47, 9, 151-156.

CHOUBERT, J. M., MARTIN-RUEL, S. AND COQUERY, M. (2009). Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées : Les prescriptions techniques du projet de recherche AMPERES. *Techniques Sciences et Méthodes* 4: 88-101.

CHOUBERT, J.-M., MARTIN-RUEL, S., BUDZINSKI, H., MIEGE, C., ESPERANZA, M., SOULIER, C., LAGARRIGUE, C., COQUERY, M. (2011) Evaluer les rendements en stations d'épuration. Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques, Sciences et Méthodes*. 1/2, 44-62.

CHOUBERT J.-M., C. CRETOLLIER, A. TAHAR, H. BUDZINSKI, K. LE MENACH, M. ESPERANZA, N. NOYON, C. MIEGE, L. DHERRET, M. COQUERY (2014). Réduction des micropolluants par des traitements complémentaires : fossé construit sur sol imperméable, filtres garnis de matériaux adsorbants (ARMISTIQ – action B). Irstea-Onema, rapport final,

COQUERY M., POMIES M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIEGE C., ESPERANZA M., SOULIER C., CHOUBERT J.-M. (2011) Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques, Sciences et Méthodes*. 1/2, 25-43.

DEGREMONT, (2005) Mémento technique de l'eau, 10ème édition- Lavoisier, Cachan et Paris, tome 1 et 2. 1751p.

ESPLUGAS S., BILA D.M., KRAUSE L.G.T., DEZOTTI M. (2007) Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 149, 631-642.

EU-Project POSEIDON, (2004) Detailed report related to the overall project duration: 1st January 2001 - 30 June 2004. 58 p.

EYMERY F., CHOUBERT J.M., LEPOT B., GASPERI, J. LACHENAL J., COQUERY M. (2011). Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel. 85 p.

GIMENO S., KOMEN H., VANDERBOSCH P. (1997) Disruption of sexual differentiation in genetic male common carp (*Cyprinus carpio*) exposed to an alkylphenol during different life stages. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2884-2890.

HALL T., CAMM R. (2007) Removal of glyphosate by water treatment. Monsanto. Final report. WRc plc.

HUBER M., GÖBEL A., JOSS A. (2005) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents : a pilot study. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4290-4299.

IKEHATA K. & EL-DIN M.G., Aqueous pesticides degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (Part II), *Ozone: Science & Engineering*, 27:3, 173 – 202 (2005)

- IKEHATA K., NAGHASKHAR N. J., EL-DIN M.G., Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review, *Ozone: Science & Engineering*, 28:6, 353 – 414 (2006)
- KARVELAS M., KATSOYIANNIS A., SAMARA C. (2003) Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere*. 53, 1201-1210
- KIM I., YAMASHITA N., TANAKA H., (2009) Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan, *Journal of Hazardous Materials*. 166, 1134-1140
- LEGRINI O., OLIVEROS E., BRAUN A.M. (1993) Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 1003, 671-698.
- MANASSERO A., PASSALIA C., NEGRO A.C., CASSANO A.E., ZALAZAR C.S. (2010) Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process, *Water Research*, 44, 3875-3882.
- MARGOT J., MAGNET A., THONNEY D., CHEVRE N., DE ALENCASTRO F., ROSSI L. (2011) Traitement des micropolluants dans les eaux usées- Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne). Ed. Ville de Lausanne.
- MARTIN RUEL S., J.-M. CHOUBERT, M. ESPERANZA, C. MIÈGE, P. NAVALÓN MADRIGAL, H. BUDZINSKI, K. LE MÉNACH, V. LAZAROVA, M. COQUERY (2011) On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced treatments for reuse applications, *Wat. Sci. Tech.* 63(11), 2486-2497.
- MARTIN RUEL S., M. ESPERANZA, J.-M. CHOUBERT, I. VALOR, H. BUDZINSKI, M. COQUERY (2010) On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants, *Wat. Sci. Tech.* 62(12), 2970-2978.
- MIEGE, C., CHOUBERT, J.M., RIBEIRO, L., EUSEBE, M., COQUERY, M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants. Conception of a database and first results. *Environmental Pollution*. 157, 1721-1726.
- MINAMIDATE WATARU, MASAHIRO TOKUMURA, HUSSEIN TAWFEEK ZNAD, YOSHINORI KAWASE. (2006) Photodegradation of o-Cresol in Water by the H₂O₂/UV Process. *Journal of Environmental Science and Health Part A*. 41, 1543–1558.
- OMLIN J., CHESAUX L. (2010) Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination de micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, EPFL, Mai 2010.
- ORMAD M.P., MIGUEL N., CLAVER A., MATESANZ J.M., OVELLEIRO J.L. (2008) Pesticides removal in the process of drinking water pollution. *Chemosphere*, 71, 97-106.
- PAILLARD H., BRUNET R., DORE M. (1988) Optimal conditions for applying an ozone/hydrogen peroxide oxidizing system. *Water Research*, 22, 91–103.
- PEREIRA V.J., LINDEN K.G., WEINBERG H.S. (2007) Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. *Water Research*, vol. 41, 4413-4423.
- PHAM T.T., PROULX S., BROCHU C. et al. (1999) Composition of PCBs and PAHs in the Montreal urban community wastewater and in the surface water of the St. Lawrence River (Canada). *Wat. Air and Soil Pol.*, vol. 111, n°1-4, 251-270.
- ROSAL R., RODRIGUEZ A., PERDIGON-MELON J.A., MEZCUA M., HERNANDO M.D., LETON P., GARCIA-CALVO E., AGUERA A., FERNANDEZ-ALBA A.R. (2008) Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. *Water Research*, 42, 3719-3728.
- ROSARIO-ORTIZ FERNANDO L., ERIC C. WERT, SHANE A. SNYDER. (2010) Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water Research*, 44, 1440-1448.
- SCHAAR H. MANFRED C., GANS O., KREUZINGER N. (2010) Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step, *Environmental Pollution* 158, 1399-1404.

SOULIER C., GABET V., LARDY S., LEMENACH K., PARDON P., ESPERANZA M., MIÈGE C., CHOUBERT J.M., MARTIN RUEL S., BRUCHET A., COQUERY M., BUDZINSKI H. (2011). Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2, 63-77.

TANGHE T., VERSTAETE W. (2001) Adsorption of nonylphenol onto granular activated carbon. *Wat. Air and Soil Pol.*, 131(1-4), 61-72.

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

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

11. Table des illustrations

11.1. Figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Schéma du site A _w (BA + FAS + ozone) | 18 |
| Figure 2 : Colonne de charbon actif avec sa panoplie sur le site A _w | 19 |
| Figure 3 : Points de prélèvements lors de la campagne pilote CAG sur le site A _w | 21 |
| Figure 4 : Pilote POA..... | 22 |
| Figure 5 : Le réacteur photochimique du pilote POA | 22 |
| Figure 6 : Schéma du site B _w (BRM) | 24 |
| Figure 7 : Concentrations en micropolluants dans les eaux d'entrée des pilotes étudiés sur les sites A _w (BA + FAS) et B _w (BRM)..... | 27 |
| Figure 8 : Méthodologie pour l'obtention de rendements d'élimination des micropolluants (R _w) consolidés à partir des données de concentrations en entrée (E) et en sortie (S) de traitement tertiaires (adapté de Choubert et al., 2011)..... | 28 |
| Figure 9 : Elimination des antibiotiques par le pilote POA ; moyennes des rendements pour les sites A _w et B _w | 32 |
| Figure 10 : Elimination des bêtabloquants et autres médicaments par le pilote POA ; moyennes des rendements pour les sites A _w et B _w | 33 |
| Figure 11 : Elimination des HAP par le pilote POA ; moyennes des rendements pour les sites A _w et B _w | 34 |
| Figure 12 : Elimination des pesticides et des alkylphénols par le pilote POA ; moyennes des rendements pour les sites A _w et B _w | 35 |
| Figure 13 : Rendement d'élimination des micropolluants avec charbon actif seul et ozone + charbon actif sur le site A _w (BA + FAS) | 37 |
| Figure 14 : Nombre de substances organiques avec un rendement calculable pour chacune des combinaisons testées pour le pilote POA ; moyennes des rendements pour les sites A _w et B _w | 38 |
| Figure 15 : Rendement d'élimination des micropolluants organiques, vue globale | 39 |
| Figure 16 : Exemple de réacteur ozone et ozone/ H ₂ O ₂ (Degrémont) | 42 |
| Figure 17 : Exemple de réacteur Aquaray (Degrémont) | 42 |
| Figure 18 : Exemple de réacteur Carbazur (Degrémont)..... | 43 |
| Figure 19 : CAPEX des différents procédés étudiés (normalisés par rapport à la technologie la moins chère) pour le scénario 1 pour les deux tailles de STEU considérées..... | 44 |
| Figure 20 : OPEX des différents procédés étudiés (normalisés par rapport à la technologie la moins chère) pour le scénario 1 pour les deux tailles de STEU considérées..... | 45 |
| Figure 21 : Indices de coûts scénario 1, station 200 000 EH..... | 46 |
| Figure 22 : Indices de coûts scénario 2, station 200 000 EH..... | 47 |
| Figure 23 : Indices de coûts scénario 1, station 60 000 EH..... | 47 |
| Figure 24 : Indices de coûts scénario 2, station 60 000 EH..... | 47 |
| Figure 25 : Impacts normalisés pour les 5 procédés étudiés (STEU 200 000 EH)..... | 52 |
| Figure 26 : Impacts pour les 4 procédés étudiés normalisés par rapport à l'ozone (STEU 200 000 EH)..... | 53 |
| Figure 27 : Impacts normalisés pour les 5 procédés étudiés (STEU 60 000 EH)..... | 54 |
| Figure 28 : Impacts normalisés pour les 5 procédés étudiés (STEU 60 000 EH) hors occupation des sols..... | 55 |

11.2. Tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Micropolluants analysés, méthodes analytiques et limites de quantification | 16 |
| Tableau 2 : Conditions de fonctionnement du pilote CAG | 19 |
| Tableau 3 : Plan d'expérience, colonne de charbon actif..... | 20 |
| Tableau 4 : Plan d'expérience, pilote POA..... | 23 |
| Tableau 5 : Combinaisons d'oxydants testées avec le pilote POA | 23 |
| Tableau 6 : Rendements d'élimination des métaux avec le pilote CAG pendant 6 mois sur le site A _w (BA + FAS)..... | 29 |
| Tableau 7 : Rendements d'élimination des substances organiques avec le pilote CAG pendant 6 mois sur le site A _w (BA + FAS) | 30 |
| Tableau 8 : Formule chimique de certains médicaments..... | 34 |
| Tableau 9 : Tableau comparatif des rendements d'élimination (R _w) selon les procédés par famille de micropolluants..... | 40 |
| Tableau 10 : CAPEX des différents procédés étudiés pour les deux scénarios et pour les deux tailles de STEU considérées | 44 |
| Tableau 11 : OPEX des différents procédés étudiés pour les deux scénarios et pour les deux tailles de STEU considérées..... | 45 |
| Tableau 12 : Coût total en centimes d'euros par m ³ | 48 |
| Tableau 13 : Impacts estimés à l'échelle de l'Europe des 28 | 52 |

12. Annexe I : Substances étudiées

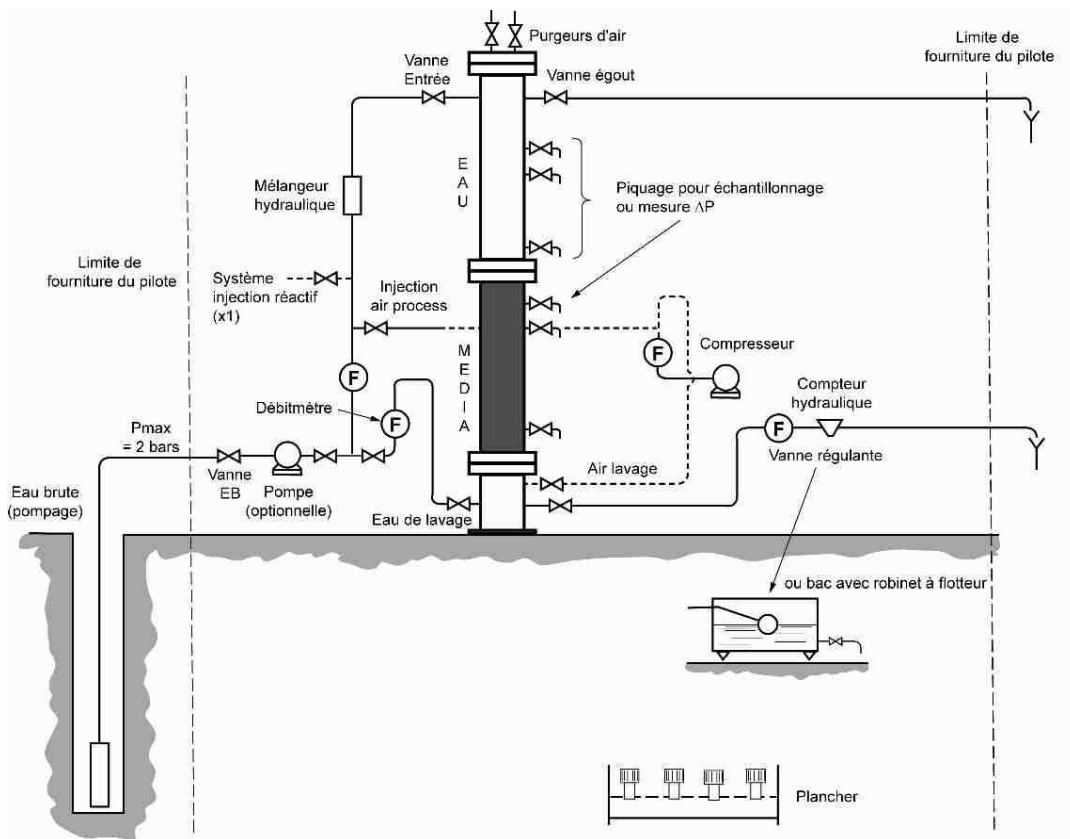
Méthodes d'analyse des micropolluants et LQ associées

| Famille | Molécule | Laboratoire d'analyse | Extraction diss./ part. | Analyse | LQ dissous ng/L ($\mu\text{g/L}$ métaux) |
|---------------------------------|----------|---------------------------|-------------------------|------------|--|
| Métaux | B | | | | 1,0 |
| | Ti | | | | 0,50 |
| | V | | | | 0,20 |
| | Cr | | | | 0,010 |
| | Co | | | | 0,010 |
| | Ni | | | | 0,050 |
| | Cu | LAMA (Irstea de Lyon) | -/Min. MO | ICP-MS | 0,050 |
| | Zn | | | | 0,10 |
| | As | | | | 0,010 |
| | Mo | | | | 0,050 |
| | Cd | | | | 0,010 |
| | Sn | | | | 0,20 |
| | Ba | | | | 2,0 |
| | Pb | | | | 0,010 |
| U | 0,010 | | | | |
| Composés pharmaceutiques | ATE | | | | LAMA (Irstea de Lyon) |
| | MET | 2,5 | | | |
| | PROP | 2,5 | | | |
| | SOT | 1,0 | | | |
| | CBZ | EPOC LPTC Univ. Bdx 1 | SPE/MO | HPLC-MS/MS | 0,5 |
| | IBP | | | | 1 |
| | DIAZ | | | | 1 |
| | DCF | | | | 1 |
| | SULF | CIRSEE Suez Environnement | SPE/ASE | HPLC-MS-MS | 5 |
| | LINCO | | | | 10 |
| | TRIM | | | | 10 |
| | SULFA | | | | 10 |
| | SMX | | | | 10 |
| | SULFAD | | | | 10 |
| CLIN | 10 | | | | |
| TY | 280 | | | | |
| ERY | 10 | | | | |
| ROX | 10 | | | | |
| HAP | N | EPOC LPTC Univ. Bdx 1 | SPME/MO | GC-MS | 1,0 |
| | DBT | | | | 0,1 |
| | Phe | | | | 0,1 |
| | An | | | | 0,1 |
| | Acy | | | | 0,1 |
| | Acé | | | | 0,1 |
| | Fluoren | | | | 0,1 |
| | Fluo | | | | 0,1 |
| | Pyr | | | | 0,1 |
| | BaA | | | | 0,1 |
| | Chrys | | | | 0,1 |
| | 2,1 BNT | | | | 0,1 |
| | BbF+BkF | | | | 0,1 |
| | BeP | | | | 0,1 |
| | BaP | | | | 0,1 |
| | PER | | | | 0,1 |
| | IP | | | | 0,1 |
| DacA + | 0,1 | | | | |
| BP | 0,1 | | | | |

| Famille | Molécule | Laboratoire d'analyse | Extraction diss./ part. | Analyse | LQ dissous ng/L (µg/L métaux) | |
|------------|----------|------------------------------|-------------------------|--------------------|----------------------------------|-----|
| AKP | 4-t-OP | EPOC LPTC Univ. Bdx 1 | SPME/MO | GC-MS | 10 | |
| | 4-t-BP | | | | 10 | |
| | 4-NP | | | | 10 | |
| | NP1EO | | SPE/MO | HPLC-MS/MS | 10 | |
| | NP2EO | | | | 10 | |
| | NP1EC | | | | 10 | |
| Pesticides | ATR | CIRSEE Suez Environnement | SPE/ASE | HPLC-MS-MS | 5 | |
| | SIM | | | | 5 | |
| | DIU | | | | 5 | |
| | ISO | | | | 5 | |
| | AMPA | | IPL | SPE- Dérivation | HPLC-MS-MS | 100 |
| | GLY | | | | | 100 |

ASE : extraction accélérée par solvant ; SPE : Extraction sur phase solide ; SPME : micro-extraction sur phase solide ; MO : extraction assistée par Micro-Ondes ; Min.MO : Minéralisation sous champ de micro-ondes ; HPLC-MS/MS : chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem ; GC-MS : chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ; ICP-MS : spectromètre de masse couplé à un plasma inductif.

13. Annexe II : Schéma de fonctionnement de la colonne de charbon actif



14. Annexe III : Caractérisation chimique des eaux en entrée et sortie des pilotes (paramètres majeurs)

Pilote CA site A_w

| | | MES (mg/L) | Ammonium (mg/L NH4) | Nitrate (mg/L NO3) | Nitrite (mg/L NO2) | Phosphore (µg/L P) | COD (mg/L C) | DCO (mg/L O2) | DBO5 (mg/L O2) |
|-------------------|---------|------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|---------------|----------------|
| Entrée colonne CA | Moyenne | <2 | 4.5 | 8 | 0.4 | 752 | 7.5 | 25 | <3 |
| | Min | <2 | <0.5 | 1.0 | <0.05 | 140 | 6.8 | 19 | <3 |
| | Max | 5 | 5.5 | 16 | 0.7 | 2620 | 9.0 | 31 | <3 |
| Sortie colonne CA | Moyenne | <2 | 0.2 | 10 | 4.4 | 634 | 2.3 | <15 | <3 |
| | Min | <2 | <0.5 | 0.9 | <0.05 | 130 | 1.0 | <15 | <3 |
| | Max | <2 | 5.2 | 16 | 5.2 | 2370 | 5.7 | <15 | <3 |

Pilote POA site A_w

| | | MES (mg/L) | Ammonium (mg/L NH4) | Nitrate (mg/L NO3) | Nitrite (mg/L NO2) | Phosphore (µg/L P) | COD (mg/L C) | DCO (mg/L O2) | DBO5 (mg/L O2) |
|-------------------|---------|------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|---------------|----------------|
| Entrée pilote POA | Moyenne | <2 | 6.4 | 9.5 | 0.4 | 1274 | 9.0 | 30.3 | <3 |
| | Min | <2 | <0.1 | 7 | <0.05 | 160 | 7.5 | 16 | <3 |
| | Max | 3 | 13.0 | 14 | 0.62 | 3200 | 14.0 | 38 | <3 |
| Sortie pilote POA | Moyenne | <2 | <0.1 | 9.9 | <0.05 | 1775 | 7.7 | 747.4 | <3 |
| | Min | <2 | <0.1 | 8 | <0.05 | 340 | 1.3 | 38 | <3 |
| | Max | <2 | <0.1 | 13 | <0.05 | 3130 | 10.7 | 2780 | <3 |

Pilote POA site B_w

| | | MES (mg/L) | Ammonium (mg/L NH4) | Nitrate (mg/L NO3) | Nitrite (mg/L NO2) | Phosphore (µg/L P) | COD (mg/L C) | DCO (mg/L O2) | DBO5 (mg/L O2) |
|-------------------|---------|------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|---------------|----------------|
| Entrée pilote POA | Moyenne | <2 | 0.2 | 23.2 | 0.08 | 152.5 | 5.5 | <30 | <3 |
| | Min | <2 | <0.1 | 10 | <0.05 | 130 | 4.7 | <30 | <3 |
| | Max | <2 | 0.3 | 37 | 0.11 | 170 | 8.7 | <30 | <3 |
| Sortie pilote POA | Moyenne | <2 | <0.1 | 24.9 | <0.05 | 349.4 | 3.0 | 1327 | <3 |
| | Min | <2 | <0.1 | 11 | <0.05 | <160 | 0.5 | <30 | <3 |
| | Max | <2 | <0.1 | 38 | <0.05 | 460 | 5.7 | 3920 | <3 |

15. Remerciements

Les auteurs remercient l'Onema pour son soutien financier au projet ARMISTIQ.

Les auteurs adressent également leurs remerciements à Corinne Brosse, Dominique Gorini, Julie Iaciano, Paul Lepimpec, Loïc Richard, Hélène Sanejouand, Séverine Schiavone, Caroline Michard, Eloïse Vray (Irstea) ; Cyril Gogot (Suez-Environnement) ; Pierre Labadie, Patrick Pardon, Sylvie Augagneur (LPTC, université Bordeaux 1), pour leurs contributions aux analyses chimiques.

Les auteurs remercient Bruno Barillon (Suez Environnement), Marion-Justine Capdeville (Irstea), Céline Lagarrigue (AE RMC) et Céline Lacour (Onema) pour la relecture du document.

Les auteurs remercient les maîtres d'ouvrage et les exploitants, pour avoir facilité l'accès et aidé à l'instrumentation des sites.

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

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