Élimination des micropolluants présents dans les rejets de STEU

Quels procédés ?

Quelles conditions de fonctionnement ?

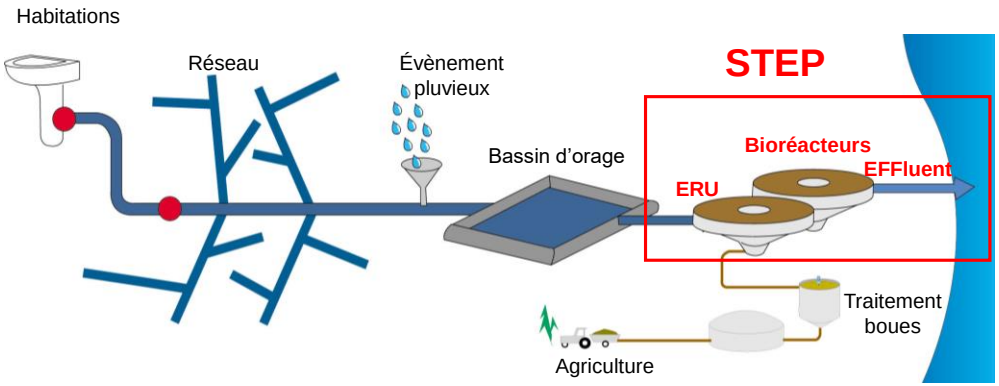
Institut National de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture

www.irstea.fr

Jean-Marc CHOUBERT - Irstea

Unité de recherche REVERSAAL
REduire VaLorisEr Réutiliser les reSsources des eAux résiduAires

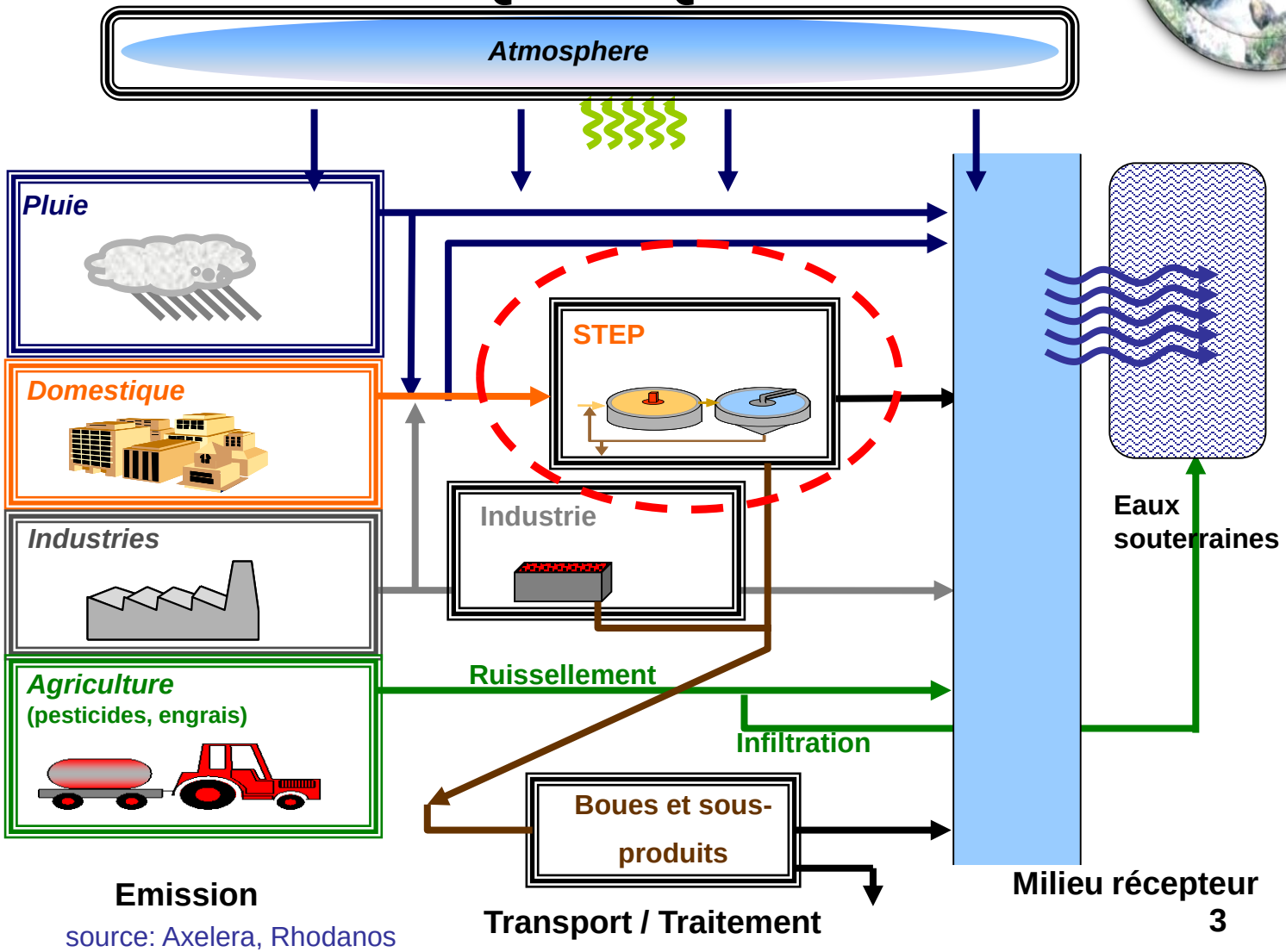
PLAN



Micropollutants, et ….

- **Procédés de traitement primaire et secondaire**
- **Procédés de traitement complémentaire**

EMISSIONS VERS LES MILIEUX AQUATIQUES



source: Axelera, Rhodanos

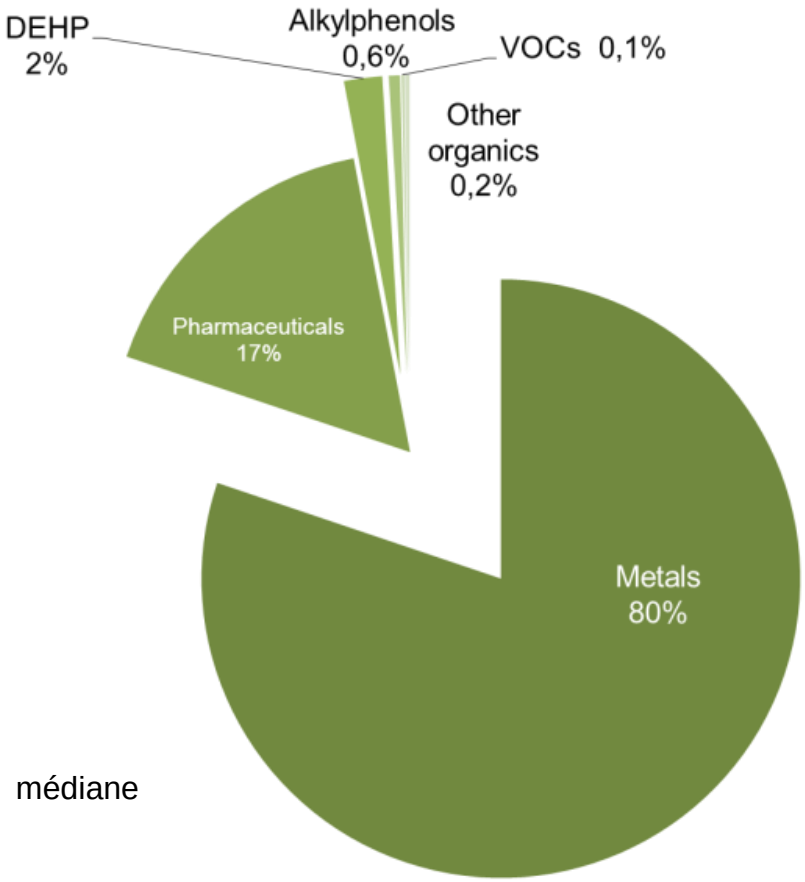
EMISSIONS d'un équivalent-habitant (EH)

Entrée STEP Domestiques, par temp sec

Charges reçues par STEP	
Métaux	345
Pharmaceutiques	72
DEHP	8,9
Alkylphénols	2,6
COVs	0,5
Autres organiques	1,1
Total =	**430**

mg / jour / EH

médiane



Métaux > Pharmaceutiques > Alkylphénols > COVs

COMPORTEMENT DES MICROPOLLUANTS PILOTES PAR LEURS PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Processus	MiP influencés	MiP peu influencés
Volatilité (H)	**naphtalène, di- tri-chlorométhane**	Pharmaceutiques
Sorption sur Matière organique (Log K_{ow})	**pyrène, phénanthrène, nonylphénol, DEHP, PBDE**	Li, B, carbamazépine
Biodégradation (k_{biol})	**ibuprofène, paracétamol, aténolol, hormones**	diclofénac, diuron, sotalol
Photodégradation	**diclofénac, kétoprofène, acide fénofibric, métronidazole**	carbamazépine, diazépam, sotalol
Oxidation O_3	**sotalol, carbamazépine, diclofénac**	kétoprofène, diuron

ELIMINATION PAR LE TRAITEMENT PRIMAIRE

		Déc. Primaire	Primaire Phys.Chim.	BA forte charge
COV	Dichlorométhane	7	66 ± 3	30
PBDE	Decabromodiphénylether	-	68 (1 valeur)	71
HAP	Fluoranthène	68	44 (1 valeur)	28
Phtalate	DEHP	40	38 ± 16	75
Polymère phénolé	Bisphénol A	< 0	< 0	-
Aromatique	Benzothiazole	29	< 0	3
Pesticide	Diuron	31	< 0	36
Pesticide	Glyphosate	-	-	< 0
Chlorophénol	Dichlorophénols	84	< 0	7
Hormone	Estrone	< 0	< 0	< 0
Pharmaceutique	sulfaméthoxazole	19	5 ± 17	< 0
Pharmaceutique	propranolol	24	10 ± 10	< 0
Pharmaceutique	paracétamol	7	7 ± 27	< 0
Métal	zinc	54	60 ± 5	86
Métal	plomb	63	92 (1 valeur)	80

R_W < 30 % R_W 30 - 70 % R_W > 70 %

- Elimination des MiP très adsorbables (ex : PBDEs, chloroalcanes, HAP lourds)
- Peu d'influence de l'ajout de réactif chimique
- Elimination légèrement supérieure avec boues activées forte charge

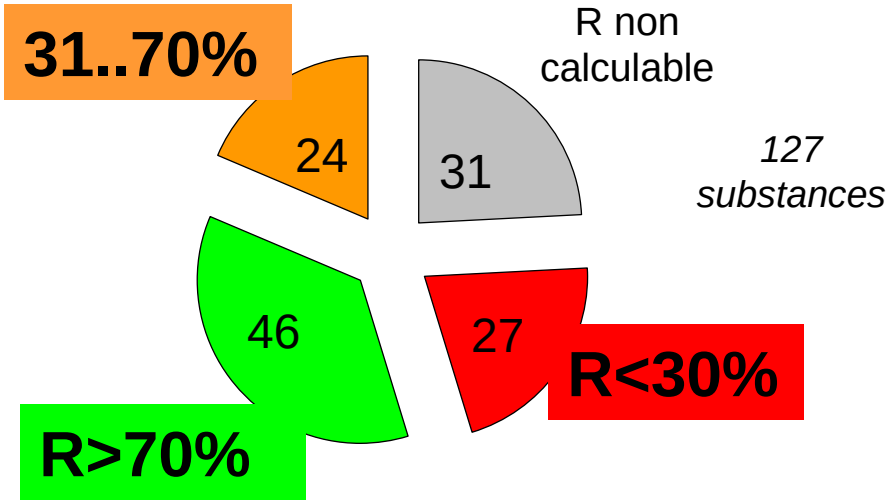
Projet AMPERES (2008)

ELIMINATION PAR BOUES ACTIVEES

BDE: Deca
chlorophénols:mono,di
Chlorpyrifos, tributyl-Sn
métaux (Ni,Zn, Se, Mo, Cd, Ba, U)
Autres: benzothiazole, bisphenol A, trichlorobenzene
betabloquants (métoprolol, timolol, aténolol)
antibiotiques (sulfamethoxazol, roxitromycine)
antidépresseurs (amitriptyline, doxepine, fluoxetine)

COVs, **HAP, BDE** (Octa, Hexa), **chlorobenzene** (hexa, penta) **chlorophenols** (tri, tetra, penta), **pesticides** (alachlore, endosulfan, aldrine, DDT, dieldrine, endrine, isodrine)

Non calculable



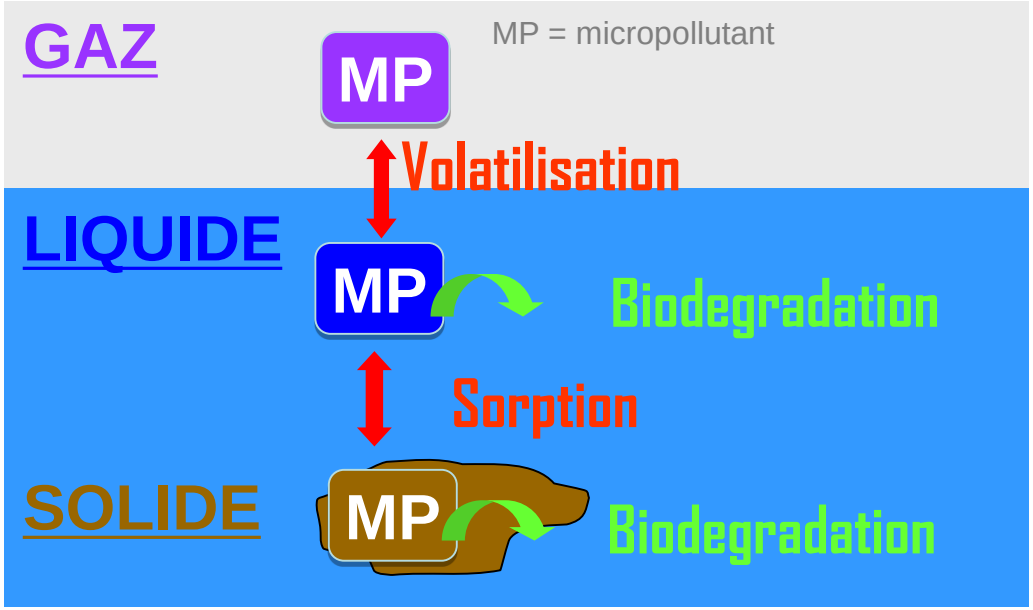
pesticides (glyphosate, atrazine, diuron, isoprot.)+AMPA
métaux (Li, B, Co, As, Rb)
O-Sn: mono, di
bétabloquants (oxprenolol, propanolol, sotalol)
antidépresseur (carbamazepine, diazepam, nordiazepam)
bronchodilat. (salbutamol, terbutaline)
diclofenac

COVs (di-,tri-chloromethane; tri-, tetra-chloroethylene)
BDE: tri-, tétra-, penta-
HAP, DEHP
métals (Hg, Al, Ti, Cr, Fe, Cu, Pb)
butylphenol : tri, 4-tert
autres: triclosan, C_{10}-C_{13} chloroalcane

AKP (NP, OP, NP1EO)
hormones (E1, βE2, E3)
bétabloquants (nadolol, betaxolol, bisoprol., acebut.)
analgésiques (paracetamol, aspirine, ibuprofene)
autres (cafeine, theophiline)

Projet AMPERES (2008)

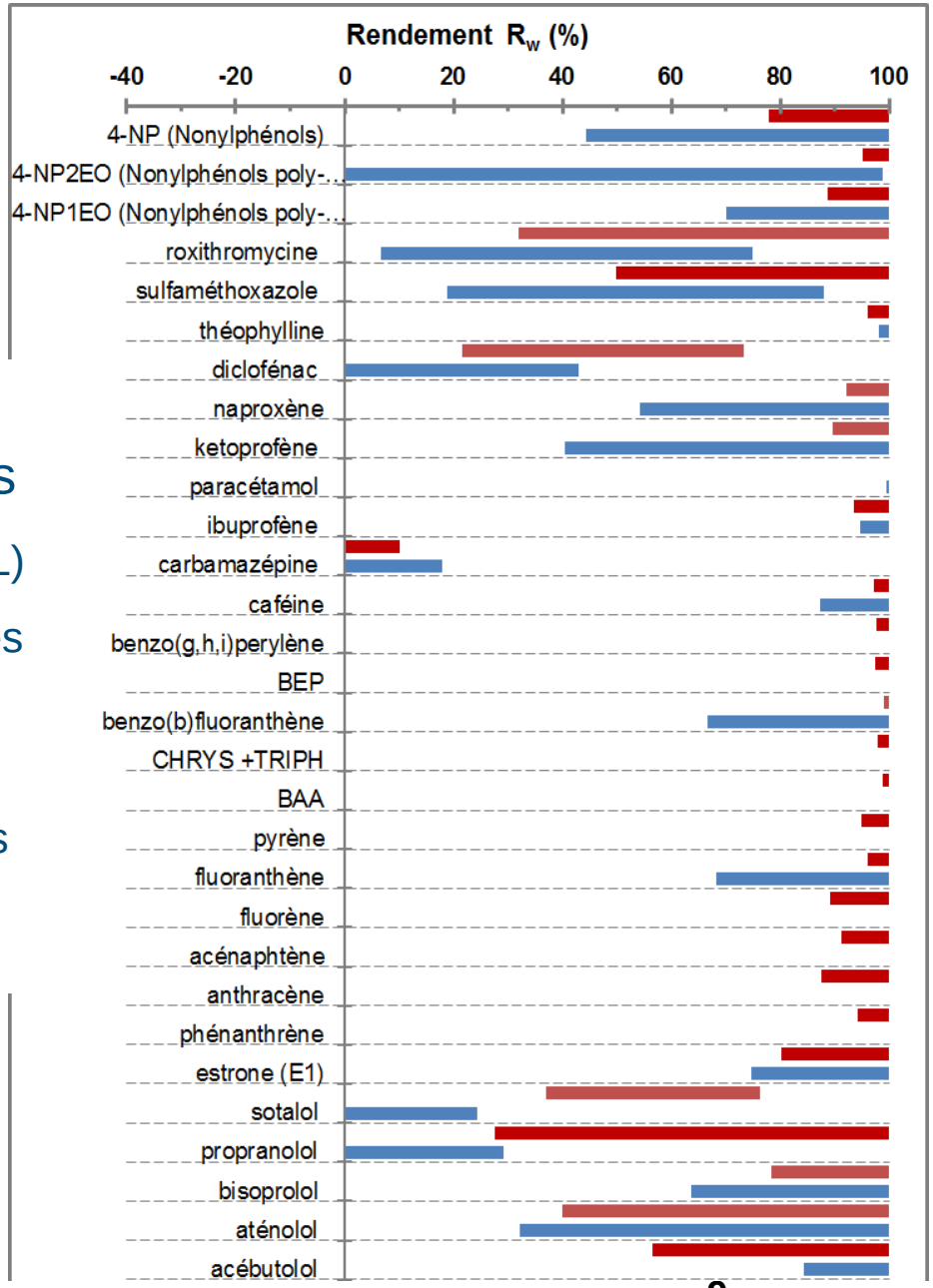
Quel devenir en STEU?



		Masse molaire	Solubilité ds l'eau	Hydrophobicité Log Kow	pKa	Volatilité Cste Henry	Rendement Elimination	Sorption Kd	Biodeg kbio
		(g/mol)	(mg/L)			(atm.m3/mol)		(L/g MES)	(L/g MES/j)
HAP	Naphtalène	128	31	3,3	-	4,4E-04		22	0,1
HAP	Benzo(a)anthracène	228	0,1	5,63	-	-		200	0,1
Pharma.	Fluoxétine	309	38	4,05	10,1	-		30	0,1
Pharma.	Diclofénac	294	4,5	4,51	4,15	1,2E-12		0,4	0,1
Pharma.	Paracétamol	151	3E+04	0,46	9,38	4,7E-12		1,9	100
Pharma.	Sulfaméthoxazole	253	3,9E+03	0,89	6,16	6,4E-13		0,2	1
Pesticide	Simazine	202	6	2,18	1,62	9,4E-10		0,02	5
Pesticide	Diuron	233	-	2,68	-	5,0E-10		0,5	1
AKP	Nonylphénol	220	5,4	4,48	10,3	1,1E+01		250	0,7
AKP	Ac. Nonylphénoxyacétic	278	-	5,8	3,1	-		nd	nd

R_w<30% | 30<R_w<70% | 70<R_w<90% | R_w>90%

BIOREACTEURS A MEMBRANES - BRM



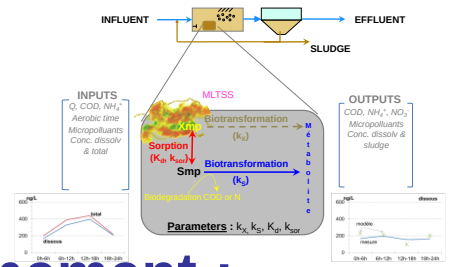
Elimination par BRM légèrement supérieures à celles des boues activées

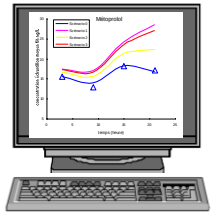
- Micropollutants adsorbables (MES < 2 mg/L)
- Autres micropollutants mieux biotransformés (STEP sous-chargées) : sotalol, roxithromycine, timolol, propranolol
- Elimination similaire pour les micropolluants réfractaires (diclofenac, carbamazepine)

■ : BRM vs. ■ : BA

OPTIMISATION DES PROCEDES EXISTANTS

- **Mise en place d'un traitement NH_4:**
  - **nitrification/denitrification**
  - **Rétention MES**





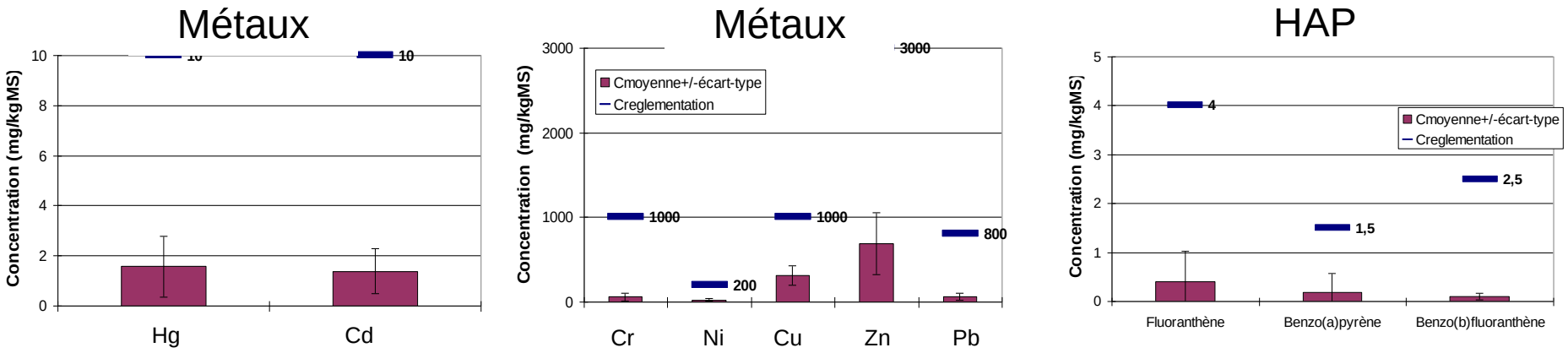
- **Changer les conditions de fonctionnement :**
  - **Durée d'aération (micropolluant biodégradable)**
  - **Concentration en boue (micropollutants sorbables)**

→ Influence limitée

GAIN possible :	MiP partiellement éliminés	MiP bien éliminé s	MiP déjà TB éliminés
⬀ Élimination	10-15%	5-8%	1-3%
⬂ Concentration rejets	10%	20%	30%
Ex. micropollutants	metoprolol bisoprolol propranolol diclofenac sulfamethoxazole	bromazepam amitriptyline fluoxetine	ibuprofene, paracetamol, acebutolol, atenolol, betaxolol

TRANSFERT DES MICROPOLLUANTS DANS LES BOUES

- Concentrations en Métaux & HAP < Normes (MEEDAD. 1998)



- Souvent quantifiés dans les boues : métaux et organiques hydrophobes (ex: produits industries, plastifiants, DEHP bisphenol A, détergents (nonyl- octylphénol, HAP)
- Pesticides, pharmaceutiques et hormones quantifiées < 1 mg/kg DM
- 2/3 des micropolluants "éliminés" = transférés dans les boues

Projet AMPERES (2008)

MICROPOLLUANTS DANS LES EFFLUENTS

- **Un nombre important de micropolluants sont encore présent dans les eaux traitées**

Micropolluants peu éliminés

alkylphenols (NP1EC)

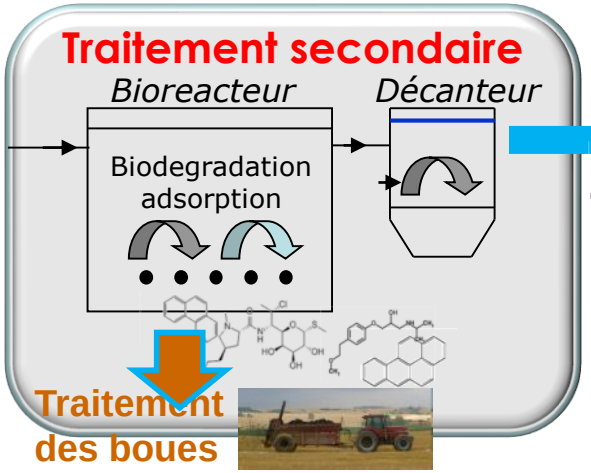
pesticides (glyphosate, AMPA, atrazine, diuron)
betablockers (oxprenolol, propanolol, sotalol)
bronchodilat. (salbutamol, terbutaline)
antidepressants (carbamazepine, diazepam, nordiazepam)
anti-inflammatoire (diclofenac) **antibiotics** (sulfamethoxazole, roxytromicine)

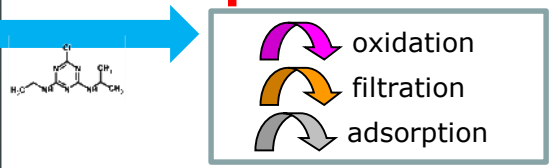
Micropollutants bien éliminés, mais encore concentrés dans les rejets

alkylphenols (NP, OP, NP1EO)
analgesics (ibuprofène, paracetamol)
metals (Zn, As, Cr, Ni, Cu)

Quel traitement complémentaire?

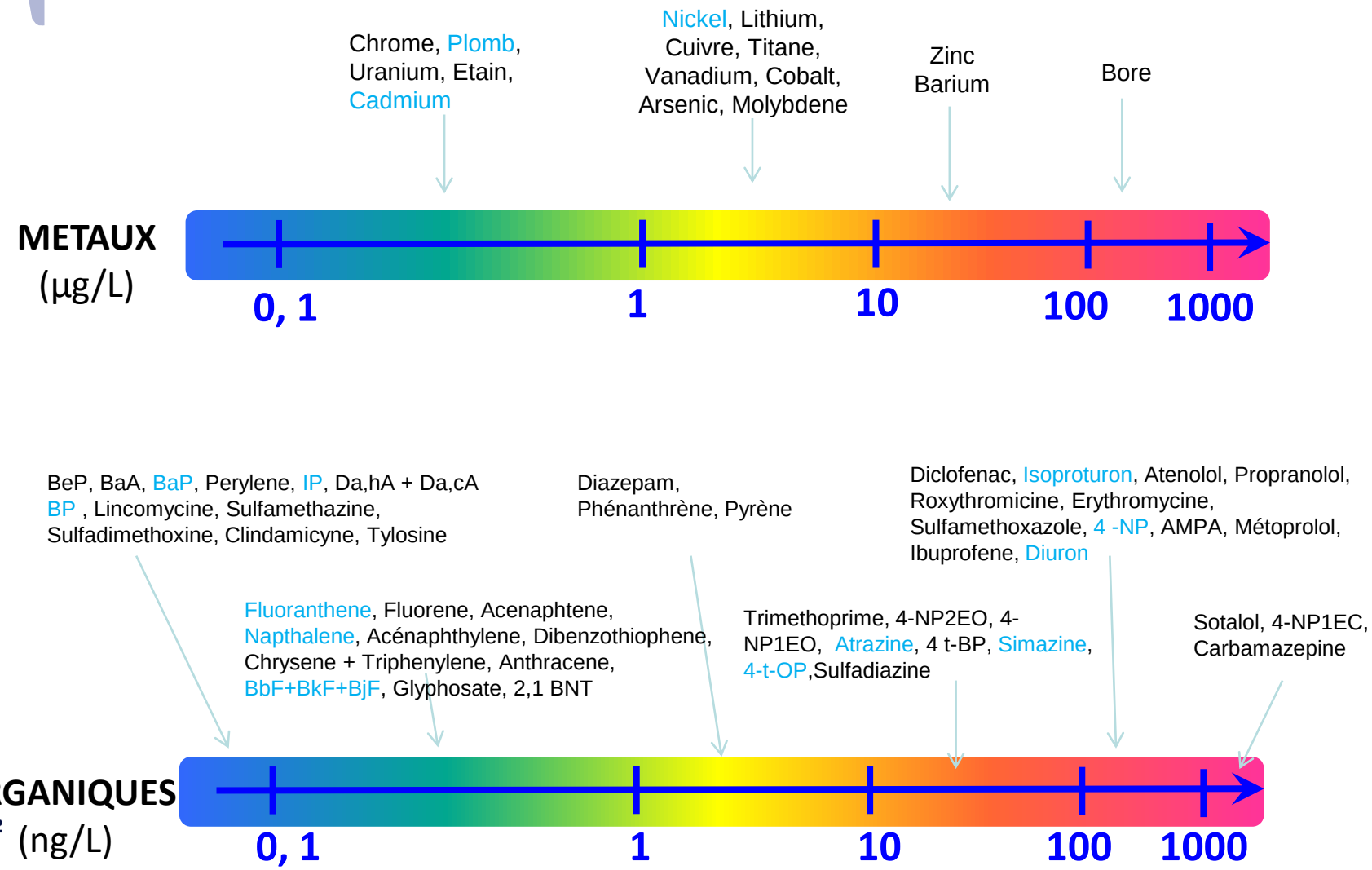
STEP





Projet AMPERES (2008)

MICROPOLLUANTS DANS LES REJETS SECONDAIRES



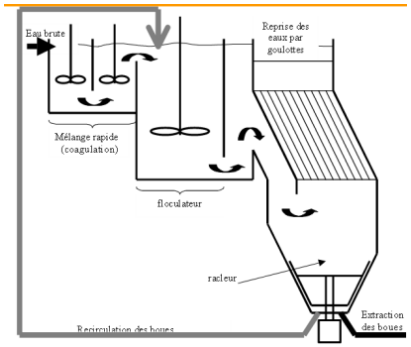
Projet ARMISTIQ (2013)

PROCEDES COMPLEMENTAIRES TRADITIONNELS

Attentes :

- Élimination MES (Ptotal)
- Précipitation PO4
- Stockage d'eau usée traitée

DECANTATION RAPIDE
(CLARIFLOCULATION)



FILTRE A SABLE

LAGUNE TERTIAIRE

Application d'une eau traitée

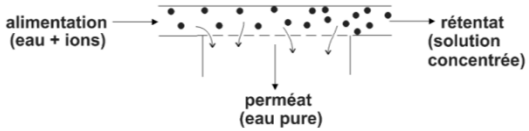
Aptitude à éliminer micropolluants?

PROCEDES COMPLEMENTAIRES AVANCES

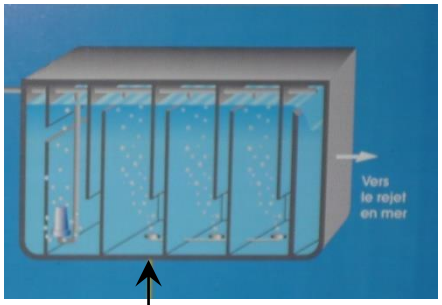
Attentes :

- Elimination des pathogènes (zones balnéaires/conchylicoles…)
- Re-use (irrigation …)
- Elimination de micropolluants (organiques)

OSMOSE INVERSE



OZONATION



O_3

ADSORPTION

CAG/CAP

Application d'une eau traitée

Efficacité, durée de vie, contrôle, coût ??

IMPLANTATION EN EUROPE

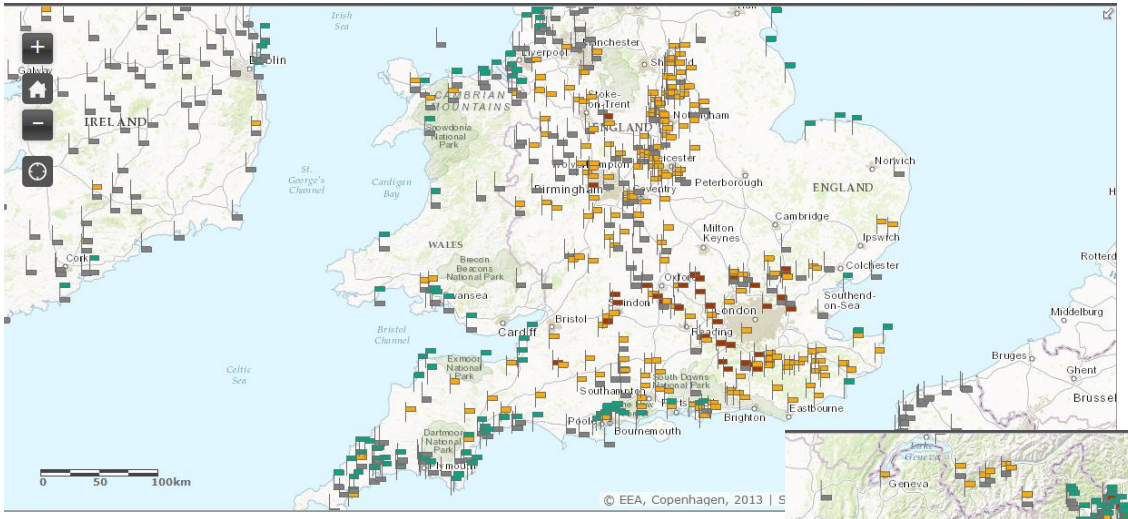
The map reflects the most recent available information at the EU-level on implementation of the Urban Waste Water Treatment Directive (UWWTD) in EU 27 based on data reported by the Member States (for reference years 2011 or 2012) in 2013.

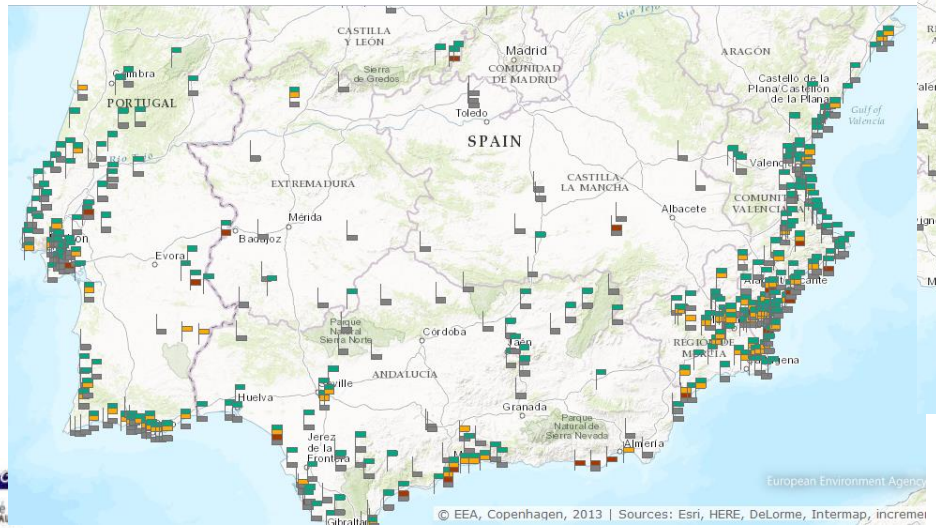
UWWTPs - types of additional polishing treat.steps

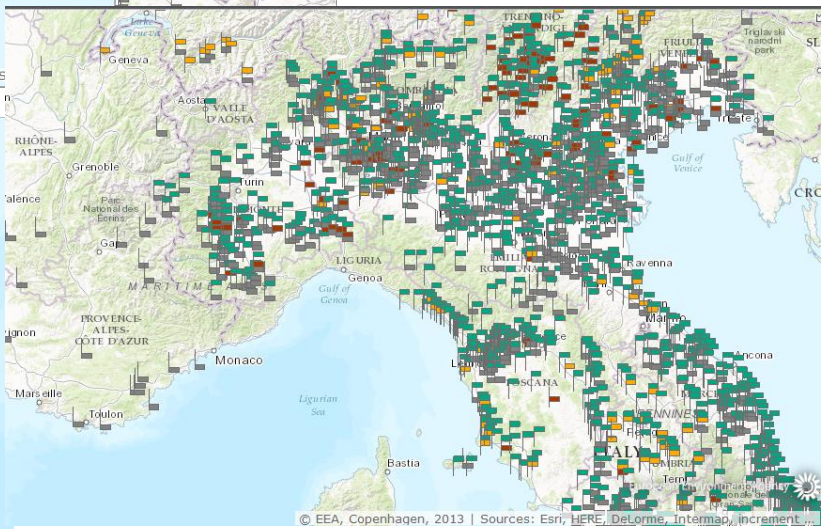
UWWTD treatment plants

UWWT plants - types of additional polishing treatment steps

- 0.5
- Disinfection
- Sand Filtration
- Microfiltration
- Other polishing treatment type







EFFICACITE D'ELIMINATION PROCEDES COMPLEMENTAIRES?

Removal < 30 %
Removal 30 - 70 %
Removal > 70 %

Family	Substances	Maximum removal efficiency (%)					
		Preliminary treatments			Advanced treatments		
		Tertiary settling	Sand filtration	Stabil. pond	Reverse osmosis	Ozone	Activated carbon
VOCs	dichloromethane, trichloromethane, tetrachloroethylene						
Pesticides	glyphosate						
	AMPA						
	atrazine, simazine						
	diuron, isoproturon						
Chlorophenols	dichlorophenols, tribromophenols						
Phtalates	DEHP						
PAH	fluoranthene						
Industrial additives	benzothiazoles						
Metals	Li, Ti, V, Se, Ba						
	As						
	Cu, Sn						
	B						
	Fe						
	Cr, Zn						
	Ni, Co, Rb, Mo, Sb, U						
	Hg						
	Ag, Cd						
	Pb, Al						(Pb)
Alkylphenols	nonylphenols						
	octylphenols, NP2EO						
	NP1EO, Alkylphenol carboxylates						
Hormones	Estrone, ethinyl estradiol						(E1)
Pharmaceuticals	oxprenolol, bisoprolol, atenolol, sotalol						
	paracetamol, diclofenac, gemfibrozil						
	timolol, nadolol						
	propranolol						
	carbamazepine, diazepam, nordiazepam, alprazolam, fluoxetine, acebutolol, ibuprofene, naproxene, terbutaline						
	amitriptilyne, metoprolol, roxythromicine						
	ketoprofene, salbutamol						
	aspirin						
	sulfamethoxazole, bromazepam						

Procédés traditionnels

Elimination : ~ 0

Sauf 30 à 70% pour adsorbables (MES)

Procédés avancés

Elimination à 90% pour de nombreuses substances

Projet AMPERES (2008)

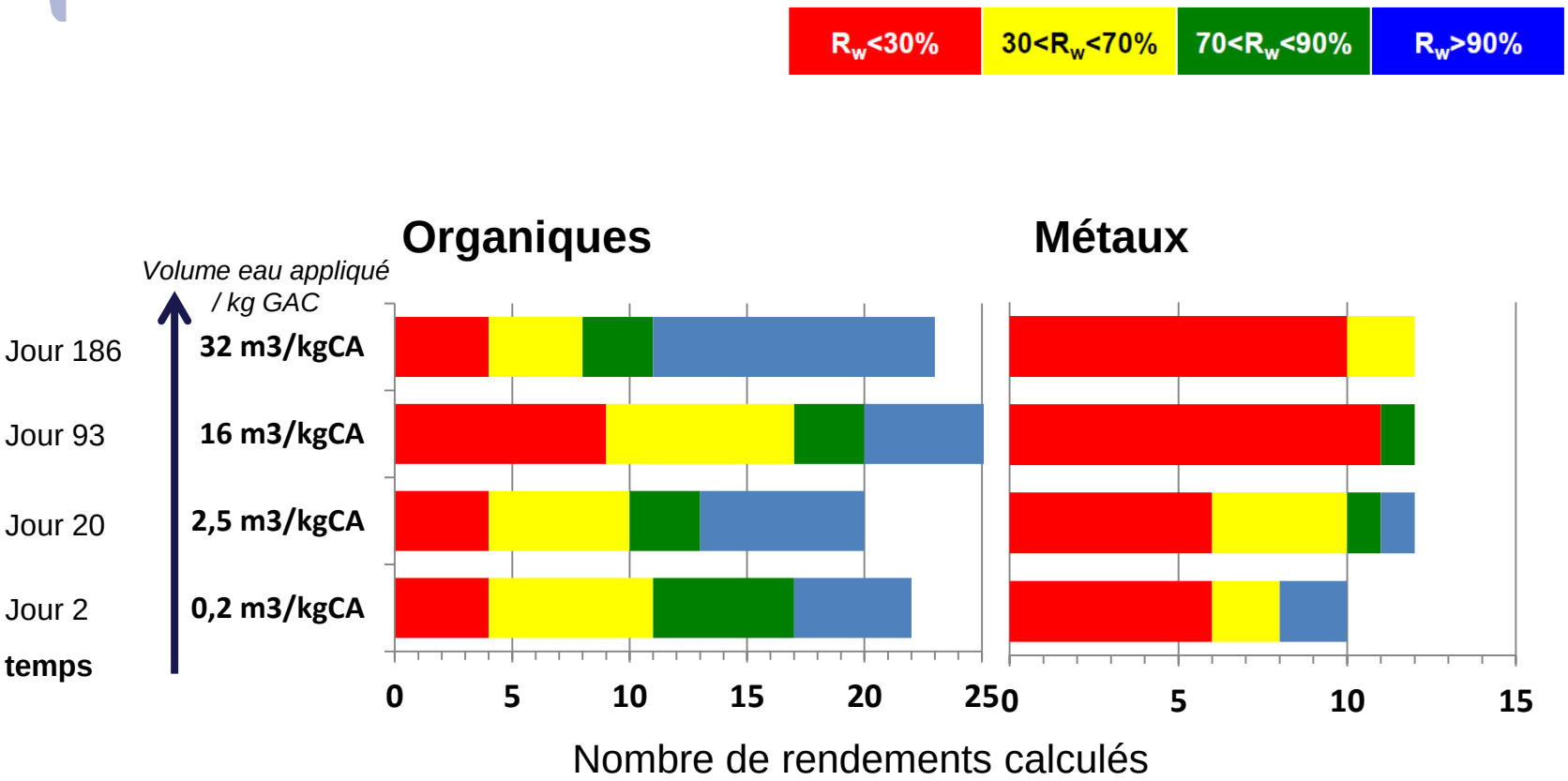
CONTRAINTES ET COUTS CONSTRUCTION ET EXPLOITATION

Procédé	Efficacité d'élimination	Contraintes spécifiques	Cout (€ H.T. /m³)
Ozonation	++ (sf métaux)	Énergie Sous-produits?	0,1 – 0,2
Adsorption – CAG/CAP	++ (sf métaux)	Durée de vie Colmatage Régénération	0,3
Osmose Inverse	++	Energie Coût Gestion rétentat	0,4

Impact environmental reste à évaluer

CHARBON ACTIF EN GRAINS : 10’ HRT

Etude de 6 mois

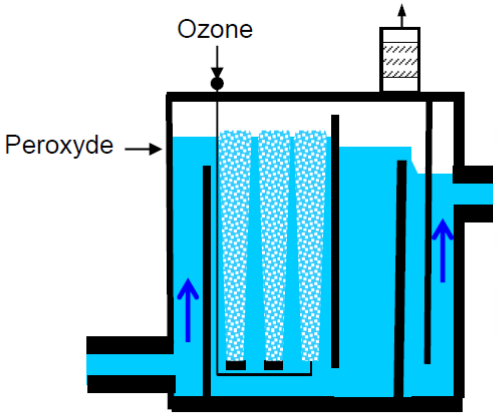


Elimination maintenue > 6 mois

(32 m^3/kg CAG)

Projet ARMISTIQ (2013)

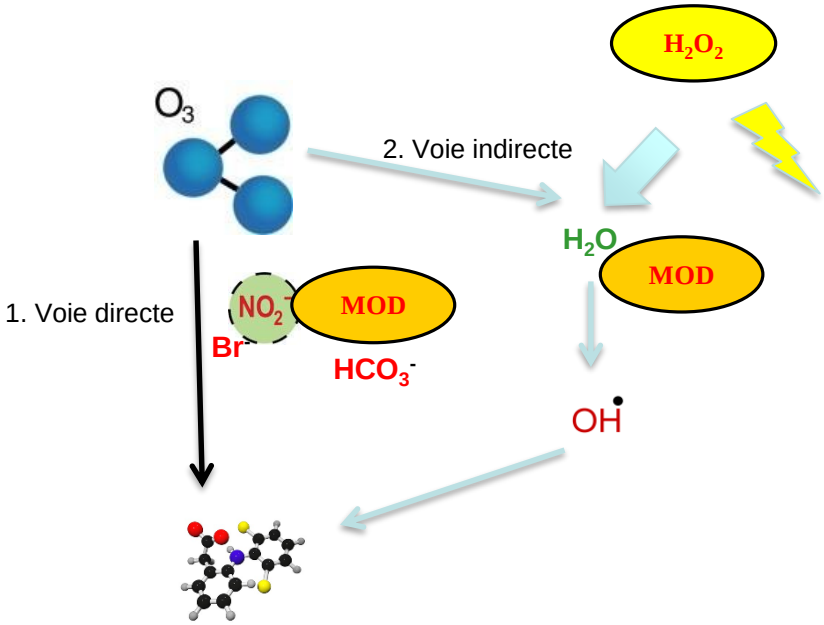
OZONATION / OXIDATION AVANCEE



1

dose O_3 : 5 - 10 gO_3/m^3
HRT : 3 – 15 min
Point Clef : transfert O_3
Réactions secondaires : Matière organique, Nitrites

$$-d\,S_{mp} / dt = kO_3 * O_3 * S_{mp} + k_{OH^\circ} * [OH^\circ] * S_{mp}$$



2

dose H_2O_2 : 5 - 10 g/m^3
dose UV : 400 – 800 mJ/cm^2
HRT : 3 – 15 min
Point Clef : coût / transport
Réactions secondaires : destruction O_3

DOSAGE DE L'OZONE

La dose d'ozone à transférer (gO_3/m^3) <u>hors nitrites</u> est à adapter suivant la réactivité du micropolluant organique à traiter

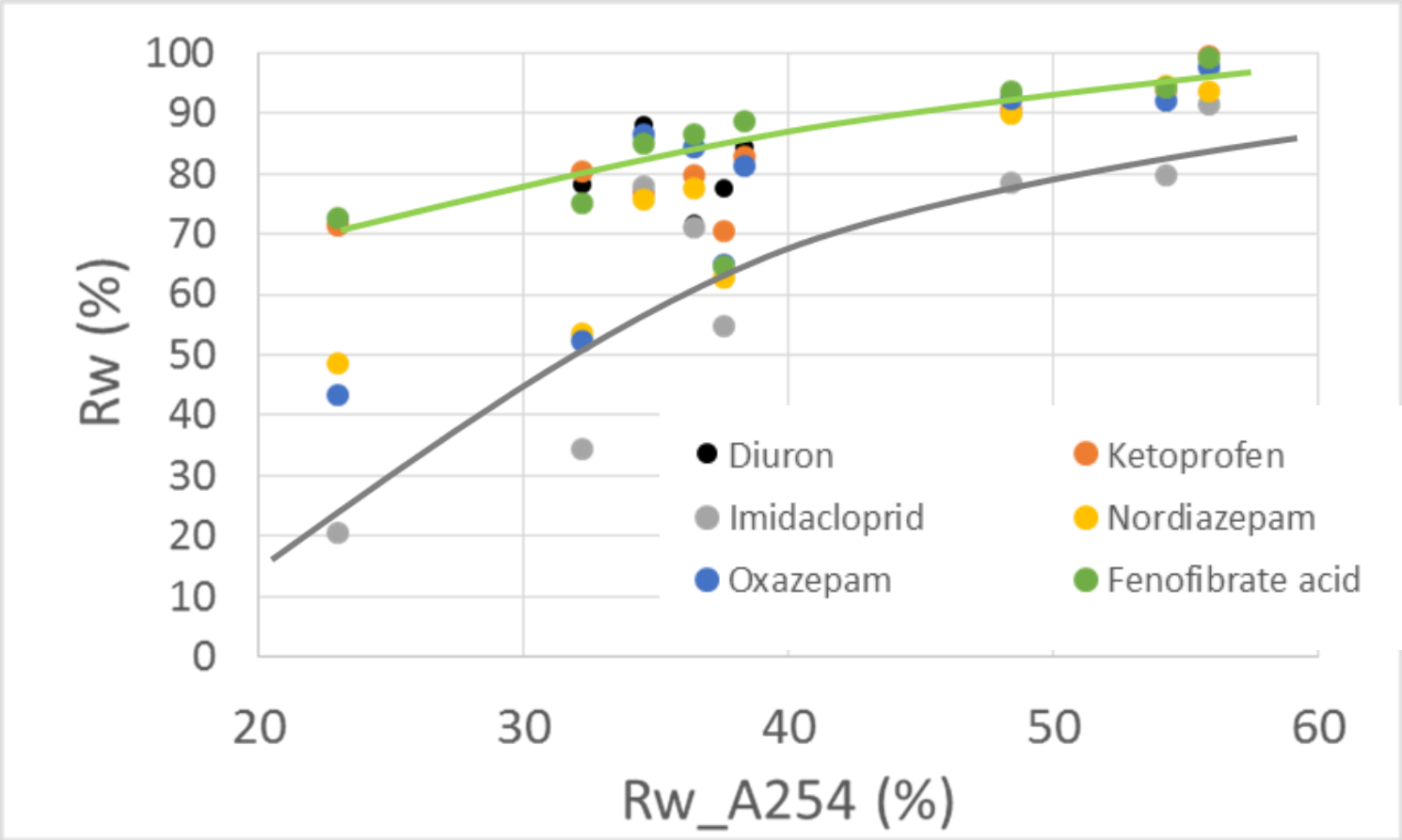
Pour un objectif de 80% d'élimination par ozonation

MICROPOLIS project (2018)

Groupe de réactivité	Micropollutants	Dose d'ozone spécifique (hors nitrites)
A-rapide	carbamazépine*, diclofénac*, estrone*, propranolol, salbutamol, sotalol, sulfaméthoxazole, triméthoprim	< 0,4 gO_3/gCOD
B-intermédiaire	acébutolol, aténolol, clarithromycine*, métoprolol*, ofloxacine	0,6 – 0,7 gO_3/gCOD
C- lent	métronidazole, diuron*, imidaclopride*, nordiazépam, oxazépam, kétoprofen, acide fénofibrique	0,8 – 0,9 gO_3/gCOD

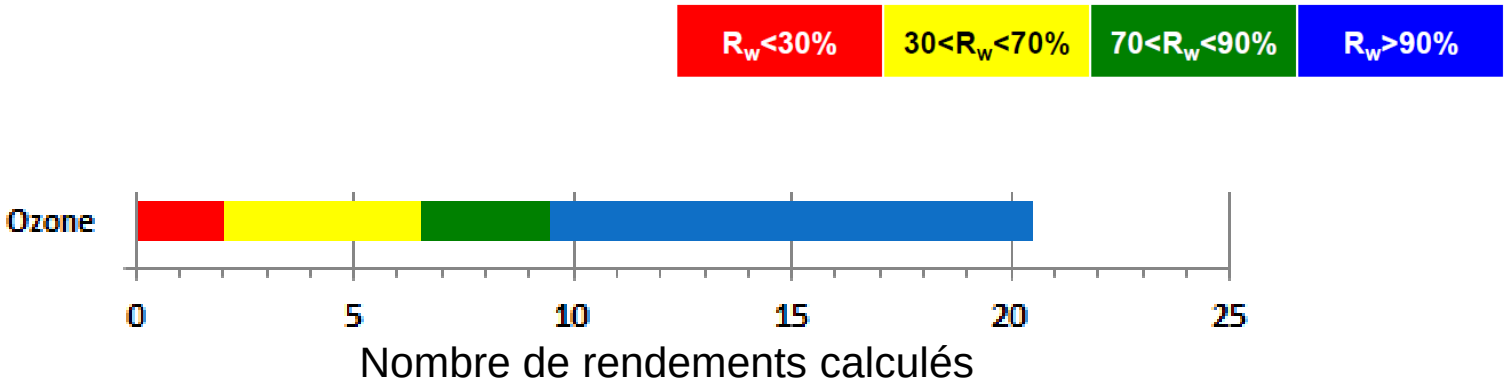
CONTRÔLE DE L'OZONATION

Relation entre le rendement d'élimination de certains Micropolluants vs. l'absorbance à 254 nm



MICROPOLIS project (2018)

OXIDATION O_3 / H_2O_2 / UV

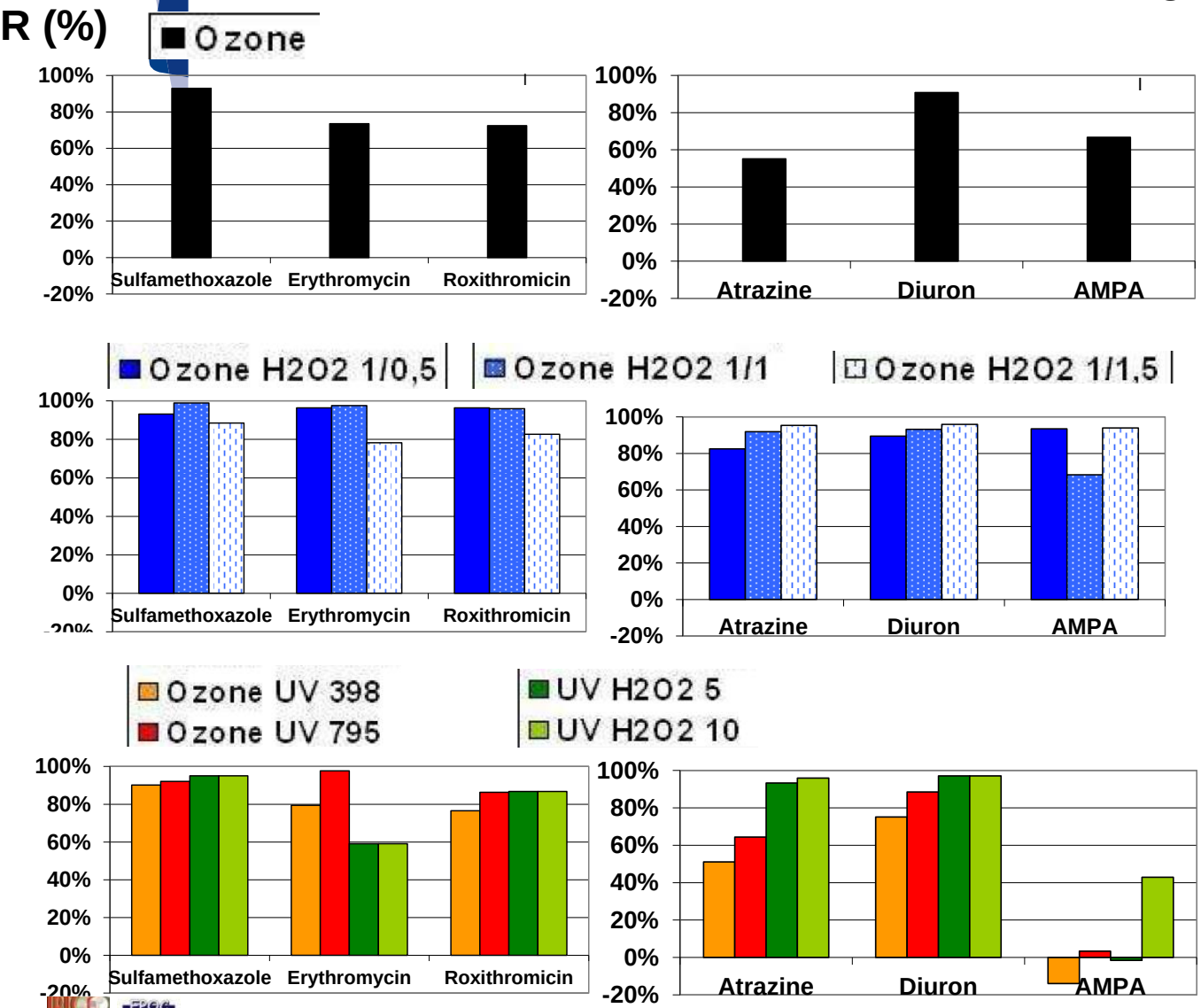


- Ozone (5 gO_3/m^3, t <3') élimine micropolluants organiques (>70% and > 90%)

- Ajout H_2O_2 augmente (+ 20%) le nombre de micropolluants organiques éliminés (>70%) (ie partiellement éliminés)

ARMISTIQ project (2013)

EXEMPLE D'OXIDATION O_3 / H_2O_2 / UV



- Meilleure élimination avec O_3+H_2O_2 (atrazine, AMPA)
- Excès H_2O_2 (1/1.5) diminue l'élimination (compétition avec O_3)
- Elimination moins bonne lors d'ajout d'UV même à dose élevée
- Elimination élevée avec UV+H_2O_2 (excepté AMPA).

ARMISTIQ project (2013)

CHOIX DE PROCEDE

Traitement intensifs à destination des grosses stations d'épuration

- **Dépend des micropolluants à éliminer**

Famille	Charbon actif en grain	Ozone	$O_3+H_2O_2$
Médicaments Betabloquants (4)			
Médicaments Antibiotiques (10)			
Autres médicaments (4)			
HAP (19)			
Alkylphénols (6)			
Pesticides urée et triazine (4)			
Pesticides (glyphosate, AMPA) (2)			
Métaux (15)			

Rw = rendement d'élimination entre sortie de traitement secondaire et sortie de traitement complémentaire pour chaque procédé

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

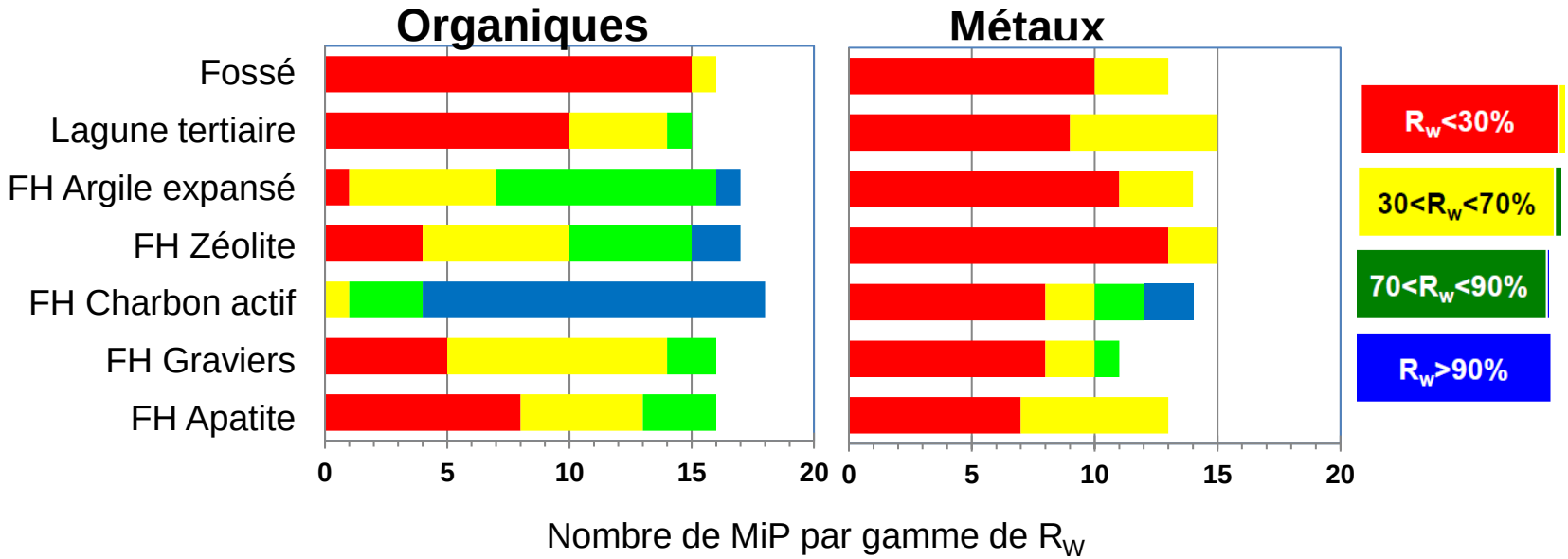
Projet ARMISTIQ (2013)

SYSTEMES NATURELS

FOSSE - *80 m-long, HRT< 1j*

LAGUNE TERTIAIRE *HRT : 15 j*

FILTRE À ÉCOULEMENT HORIZONTAL (HSSF-CW)
Avec matériau adsorbant



→ Privilégier l'usage du sol

CONCLUSIONS

- **Elimination des micropolluants par les STEPs**
  - STEP pas conçues pour éliminer MiP. R variable 0 à 100%
  - Meilleure éimination lorsqu'un traitement de N est installé
  - BRM ~ Boues activées

- **Emissions**
  - 0,5 à 1 g / jour / EH, métaux > pharmaceutiques > DEHP > Alkylphenols > COVs > autres organiques.
  - Rejets STEU : prioritaires Cd, DEHP, diuron, alkylphenols, chloroform), émergentes sous-produits (AMPA, NP1EC) ; produits chimiques (triclosan, benzothiazole), Pharmaceutiques (kétoprofène, diclofénac, sotalol, sulfaméthoxazole, carbamazépine) ; hormones …

CONCLUSIONS – TRAITEMENT COMPLÉMENTAIRE

- S'assurer d'une bonne élimination des paramètres traditionnels en amont d'un traitement complémentaire
- Elimination limitée pour les procédés complémentaires traditionnels, et pour les procédés naturels (sauf usages de matériaux adsorbants zéolite ou argile expansée)
- Elimination élevée des MiP organiques (métaux peu éliminés) pour :
  - charbon actif ou ozonation. Ajout H2O2 (0,5 / 1) augmente le nombre de micropollutants éliminés de 20%
  - Coûts (+ 0,1 à 0, 4 €/m3). Ozonation est le moins cher
- Toujours adapter la technologie à la sensibilité et l'usage du milieu récepteur + analyser différents apports (dont le pluvial)

Merci de votre attention

jean-marc.choubert@irstea.fr

- **POUR ALLER PLUS LOIN :**
  - TSM 1/2 (2011)
  - TSM 3 (2015)
  - TSM 6 (2018)

- **Merci aux financeurs :**

Financé par ANR
AGENCE FRANÇAISE POUR LA BIODIVERSITÉ
MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT
agence de l'eau RHÔNE MÉDITERRANÉE CORSE établissement public de l'État
AXELERA Conjuguons chimie et environnement
irstea
suez
EPOC
CNRS
université BORDEAUX