

Outil d'aide au choix de filières de traitement d'eaux résiduaires industrielles

Valérie Laforest, Carole Muret, Jacques Bourgois
Centre SITE, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne
158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne, France

Résumé

Cette étude contribue au choix automatique de filières de traitement d'eaux résiduaires industrielles après obtention de leur spectre UV. Les filières prises en compte sont les suivantes : procédés d'oxydation avancée (H_2O_2/UV), traitement biologique, coagulation/floculation/filtration, adsorption sur charbon actif ou méthodes de destruction comme l'évapo-incinération. Un traitement mathématique des spectres UV permet la détermination de plusieurs paramètres conduisant au choix de filières par l'intermédiaire d'un outil informatique développé sous Excel®. L'outil a été validé avec une bonne adéquation, sur quatre échantillons provenant d'industrie chimique, pharmaceutique ou mécanique.

Abstract

This study contributed to the automatic choice of industrial wastewater treatment lines after obtaining UV spectra. Treatment lines taken into account are: advanced oxidation processes (H_2O_2/UV), biological treatment, coagulation/floculation/precipitation, activated carbon adsorption or destruction methods like incineration. For the choice of treatment processes, a UV spectra mathematical treatment aims at the determination of several parameters. A decision making tool based on the parameters and developed with Excel® has been validated with 4 different industrial samples.

Mots clés : eau usée, épuration, procédés, choix

1. Introduction

L'ensemble des activités humaines et principalement les activités industrielles génèrent, selon les types de fabrication, des rejets polluants d'une extrême variabilité en quantité, en nature, en degré de toxicité. Ces derniers sont constitués de l'ensemble des sous-produits générés dans l'entreprise et des pertes de matières premières n'ayant pu être récupérés, valorisés ou recyclés. Selon la législation qui est de plus en plus sévère, ces rejets doivent être traités avant rejet dans le milieu naturel. Selon la nature et l'importance de la pollution, un grand nombre de procédés peuvent être mis en œuvre pour traiter les rejets industriels en fonction de leurs caractéristiques spécifiques (physico-chimiques ou biologiques) et du degré d'épuration souhaité. Ces procédés d'épuration des eaux usées industrielles (Bourgois et al. 2000) peuvent être divisés en trois groupes :

- les procédés de traitement sans modification chimique (coagulation/floculation, décantation, centrifugation, procédés à membranes, adsorption, échange d'ions, ...),
- les procédés de traitement avec modification chimique (oxydation, réduction, évapo-incinération, traitement biologique, ...),
- les procédés de dégradation sans transfert de pollution (procédés d'oxydation avancée ou AOP : oxydation homogène (ozonation, O_3/H_2O_2), photolyse homogène (UV, UV/H_2O_2 , UV/O_3 , $UV/O_3/H_2O_2$), radiolyse (rayons gamma), oxydation hydrothermale (eau supercritique associée à un oxydant fort).

Il existe également de nombreuses méthodes normalisées de caractérisation d'un effluent comme le montre le tableau 1. Quelquefois relativement lourdes à l'utilisation et rarement utilisable en continu, elles peuvent être avantageusement remplacées par des méthodes alternatives (tableau 1).

Se posent alors les questions suivantes à tout industriel ou bureau d'études : Comment caractériser un effluent ? Quels(s) type(s) de procédés doit-on utiliser pour traiter un effluent donné ? Ceci avec des outils de caractérisation et de choix simples et rapides.

Nous avons voulu répondre à ces questions en reliant les caractéristiques d'un effluent déterminées par des méthodes alternatives, si possible utilisable en continu, à quelques procédés d'épuration. Afin d'aboutir aux solutions de façon simple et rapide, nous avons élaboré un outil informatique d'aide à la décision (Loft-ERI) sous Excel®.

Cet outil vient compléter les outils déjà existants pour la sélection des procédés de traitement. En effet, des études portent sur l'élaboration d'outils d'aide à la conception des stations d'épuration (Rodriguez-Roda et al. 2000) ou d'aide à la construction et à l'amélioration des réseaux d'eaux usées (Blackwood et al 2000). Mais très peu d'outils ont été développés dans le domaine du choix de filières de traitement, la littérature en cite quelques-uns dans le domaine des déchets solides (Soarez 1994), des déchets industriels spéciaux (Debray 1997), des effluents d'ateliers de traitement de surface (Debray 1997, Laforest 1999), des sols pollués (Duong 1998, Le Hécho et Marseille 1999).

Tableau 1 : Paramètres et méthodes d'analyse pour la caractérisation des eaux

| | Paramètres | Méthodes normalisées | Méthodes alternatives |
|---|----------------------|---|--|
| Paramètres organoleptiques | Couleur | NF-T 90.034, colorimétrie | Disque coloré |
| | Odeur-saveur | NF-T 90.035, analyse sensorielle | - |
| Paramètres physico chimiques | Température | NF-T 90., thermomètre à mercure | Thermosonde |
| | pH | NF-T 90.006, indicateur coloré NF-T 90.008, électrode spécifique | - |
| | Conductivité | NF-T 90.031, conductimétrie | - |
| | Potentiel redox | ASTM 1498-81, électrode spécifique | - |
| | Oxygène dissous | NF-T 90.106, électrode spécifique ou volumétrie | - |
| Pollution particulaire | Turbidité | NF-T 90.053, néphélométrie | Disque de Secchi |
| | MES | NF-T 90.105, centrifugation /filtration, et gravimétrie | Spectrophotométrie UV, Déconvolution (Pouet et al 1999, Vaillant et al 1999) |
| Paramètres globaux de pollution organique | D.C.O. | NF-T 90.101, oxydo-réduction | Spectrophotométrie UV, Déconvolution (Thomas 1995, Thomas et al 1995) |
| | C.O.T. | NF-T 90.102, oxydation, absorption IR | |
| | D.B.O. | NF-T 90.103, électrode spécifique, oxydo-réduction | |
| | N.T.K. | NF-T 90.110, minéralisation et alcalimétrie | |
| Paramètres spécifiques | Nitrates | NF-T 90.012, colorimétrie | Photo-oxydation UV/UV Déconvolution (Roig et al 1999a, Roig et al 1999b) |
| | Nitrites | NF-T 90.013, colorimétrie | |
| | Ammonium | NF-T 90.015, colorimétrie-alcalimétrie | |
| | Phosphore | NF-T 90.023, colorimétrie | |
| | Sulfures | | Spectrophotométrie UV Déconvolution (Pouly et al 1999) |
| | Détergents | NF-T 90.039, extraction - colorimétrie | Spectrophotométrie UV Déconvolution (Theraulaz et al 1996) |
| | Hydrocarbures totaux | NF-T 90.114, extraction-absorption IR NF-T 90.202, floculation-filtration, extraction-gravimétrie NF-T 90.203, extraction-absorption IR | Spectrophotométrie UV Rapport d'absorbances (Touraud et al 1999, Crone 2000) |
| | Phénols | NF-T 90.109, colorimétrie (Ind.phénol) NF-T 90.204, extraction-colorimétrie | |

2. Rappels bibliographiques

Avant de présenter l'outil d'aide à la décision que nous avons développé, il est nécessaire de faire quelques rappels bibliographiques (Muret-Marty 2001) des résultats utilisés pour appréhender le choix des filières de traitement de quelques effluents industriels.

1. Un spectre UV est dit structuré s'il possède une ou plusieurs bandes d'adsorption à des longueurs d'onde spécifiques, peu structuré s'il présente des épaulements ou des changements de pente, non exploitable s'il ne présente pas de signal dans le domaine spectral considéré. La dérivée seconde des spectres UV permet de visualiser cette structuration. Il a été défini un facteur de structuration SF (Muret-Marty et al 2000) :

$$SF = -H \frac{d^2_{\lambda_{\max}}}{A_{\lambda_{\max}}}$$

où $A_{\lambda_{\max}}$ est l'absorbance à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption relevée sur le spectre (u.a.), $d^2_{\lambda_{\max}}$ la valeur de la dérivée seconde à la longueur d'onde λ_{\max} (u.a.) et H est la pseudo largeur à mi-hauteur du pic de la dérivée seconde (nm).

Lorsque la valeur de $SF \cdot 10^2$ est supérieure à 6 le spectre est très structuré, inférieure à 0,1 il ne présente pas d'élément de structuration et entre les deux il est peu structuré.

Le produit du facteur de structuration par la longueur d'onde λ_{\max} fournit l'indice de phototraitabilité I_p qui est directement proportionnelle à la cinétique de photodégradation (Muret-Marty et al 2000).

La cinétique de photodégradabilité considérée d'ordre 1, est liée au rapport de dilution pour obtenir un spectre UV sans saturation (cuve d'épaisseur 2 mm), une dilution importante entraînera une cinétique lente.

2. Castillo et al. (1998) ont montré l'existence d'une relation entre photodégradabilité et biodégradabilité d'un effluent : plus il est photodégradable, plus il sera biodégradable.
3. Le caractère adsorbable d'un composé peut être approché par la valeur de son coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) (Sigg et al 1992). Il en est de même pour le K_{owUV} (Muret-Marty et al 2000) :

$$K_{owUV} = \frac{A_{wi} - A_{wf}}{A_{wf}}$$

où A_{wi} est l'aire sous le spectre acquis avant extraction dans l'octanol et A_{wf} celle après extraction.

3. L'outil d'aide à la décision 'LOFT-ERI' (Muret-Marty 2001)

L'ensemble des paramètres de caractérisation définis ci-avant a permis l'élaboration d'un outil informatique d'aide à la décision (LOFT-ERI : Logiciel d'Orientation vers les Filières de Traitement des Eaux Résiduelles Industrielles) facilitant le choix de la meilleure filière de traitement pour le ERI. Cet outil permet :

- d'effectuer les calculs des différents paramètres de caractérisation : SF, I_p , K_{owUV} , ...
- de simplifier et de limiter au maximum les expériences de laboratoire à réaliser,
- d'aider les décideurs à orienter leur choix de procédés de traitement,
- d'accélérer le processus décisionnel.

Pour une ERI donnée, il se décompose en cinq étapes principales outre l'étape préalable expérimentale (acquisition du spectre UV de l'échantillon brut sans saturation du signal, filtration de l'échantillon le cas échéant et acquisition d'un nouveau spectre UV, extraction de l'effluent à l'aide d'octanol et acquisition d'un nouveau spectre UV lorsque cela est nécessaire) :

- étape 1 : recherche de la présence de MES,
- étape 2 : détermination du caractère lipophile,
- étape 3 : prédiction du potentiel photodégradable,
- étape 4 : déduction du potentiel biodégradable,
- étape 5 : proposition des différentes filières de traitement.

LOFT-ERI se présente donc sous la forme représentée sur la figure 1 qui regroupe les différentes étapes.

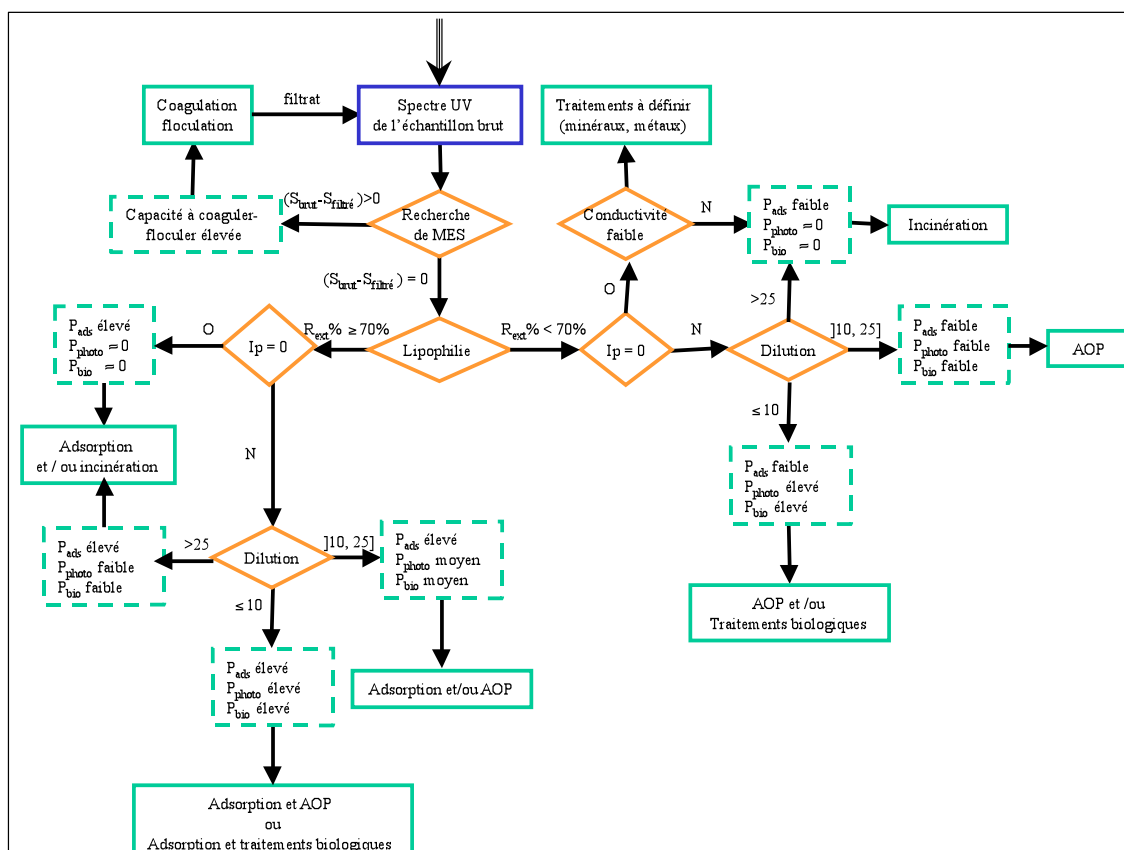


Figure 1 : Logigramme de l'outil d'aide à la décision

Recherche de la présence de MES : l'outil calcule la différence d'absorbance entre les spectres UV de l'ERI brut et de l'ERI filtré,

- si $(S_{brut} - S_{filtré}) = 0$, l'échantillon ne contient pas de MES
- si $(S_{brut} - S_{filtré}) > 0$, l'échantillon contient des MES qu'il faut éliminer par coagulation/floculation/filtration avant de continuer les différents tests de caractérisation.

Evaluation du caractère lipophile : l'outil calcule le K_{owUV} à partir de l'aire sous les spectres de l'effluent brut et de l'effluent extrait à l'octanol,

- si $K_{owUV} \geq 4$ (rendement d'extraction $\geq 70\%$) l'effluent est lipophile,
- si $K_{owUV} < 4$ (rendement d'extraction $< 70\%$) l'effluent est faiblement voire moyennement lipophile.

Potentiels photodégradable et biodégradable, proposition de filières de traitement : la prédiction du potentiel photodégradable se déroule en deux phases distinctes après calcul de SF et I_p à partir du spectre UV de l'échantillon brut et de son spectre dérivée seconde :

- si I_p est nul l'effluent n'est ni photodégradable ni biodégradable,
- si I_p est positif, il convient de rechercher la dilution nécessaire à l'acquisition du spectre UV sans saturation, ce qui permet de définir le potentiel photodégradable de l'échantillon grâce à la prédiction de son temps de demi-réaction apparent en cinétique de photodégradation. Le potentiel biodégradable sera déduit de la valeur de la dilution.

Composé lipophile ($K_{owUV} \geq 4$) :

- $I_p = 0$ conduit à une photodégradabilité et une biodégradabilité nulle ou très faible, par contre à une adsorbabilité élevée : le composé peut donc être soit adsorbé, soit incinéré,
- $I_p > 0$ avec une dilution :
 - faible (≤ 10) conduit à une photodégradabilité, une biodégradabilité et une adsorbabilité élevées : le composé peut être traité par adsorption et AOP ou adsorption et traitement biologique,

- moyenne (]10,25]) conduit à une adsorbabilité forte, une photodégradabilité et une biodégradabilité moyennes : l'effluent peut être traité par adsorption et/ou par AOP,
- forte (> 25) conduit à une adsorbabilité forte, une photodégradabilité et une biodégradabilité faibles : le polluant peut être traité par adsorption et/ou par évapo-incinération.

Composé moyennement ou faiblement lipophile ($K_{owUV} < 4$):

- $I_p = 0$, il convient de réaliser des mesures de conductivité ionique
 - une conductivité faible conduit à un effluent riche en matières minérales ou en métaux dissous : les traitements doivent être choisis au cas par cas,
 - une conductivité moyenne à élevée conduit à une adsorbabilité faible, une photodégradabilité et une biodégradabilité très faibles voire nulles : le polluant peut être traité par évapo-incinération.
- $I_p > 0$ avec une dilution :
 - faible (≤ 10) conduit à une photodégradabilité, une biodégradabilité élevées et une adsorbabilité faible : le composé peut être traité par AOP et/ou traitement biologique,
 - moyenne (]10,25]) conduit à une adsorbabilité, une photodégradabilité et une biodégradabilité faibles : l'effluent peut être traité par AOP,
 - forte (> 25) conduit à une adsorbabilité faible, une photodégradabilité et une biodégradabilité très faibles voire nulles : le polluant peut être traité par évapo-incinération.

4. Test de l'outil d'aide à la décision

Nous avons testé 4 échantillons d'effluents industriels afin de déterminer leurs différentes possibilités d'orientation de traitement. Ils ont été choisis pour couvrir une large gamme de pollution (organique et minérale) et proviennent d'industrie pharmaceutique, chimique ou mécanique. Quelques caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : origine et caractéristiques physico-chimiques des 4 effluents testés

| ERI | Origine | pH | Conductivité (mS/cm) | DCO (g O ₂ /L) | COT (g C/L) |
|-----|-----------|-----|----------------------|---------------------------|-------------|
| E1 | pharmacie | 8,9 | 125 | 130 | 5 |
| E2 | pharmacie | 9,3 | 19,5 | 7 | 2,5 |
| E3 | mécanique | 7,3 | 2,3 | 6 | 1,8 |
| E4 | chimie | 5 | 50 | 17 | 6,5 |

Les spectres UV (cuve d'épaisseur égale à 2 mm) de ces 4 effluents sont représentés sur la figure 2. A l'examen de ces spectres UV, il est possible de constater visuellement la présence de bandes ou d'épaulements donc leur caractère structuré.

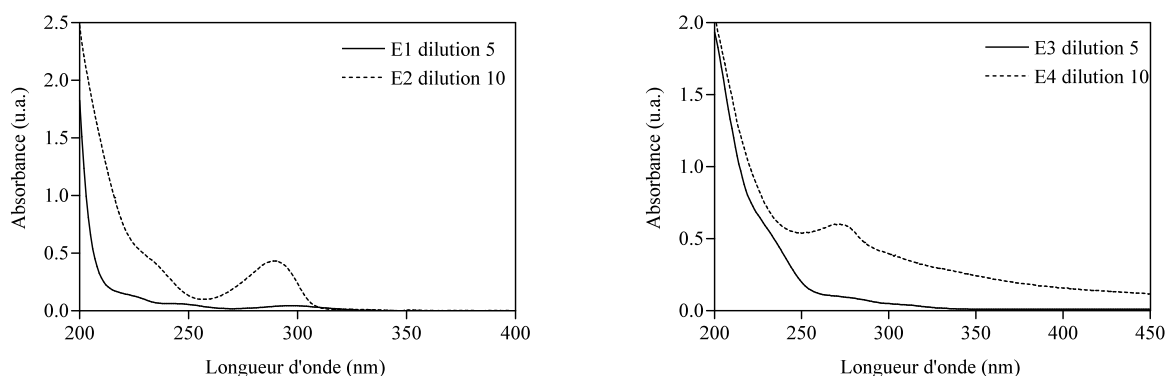


Figure 2 : spectres UV/visible des 4 échantillons testés

L'utilisation de l'outil informatique Loft-ERI a conduit aux résultats représentés dans le tableau 3. La valeur du coefficient SF traduit bien le caractère structuré des spectres UV : ceux des effluents E1, E2 et E4 sont très structurés alors que celui de E3 ne l'est que moyennement. Les valeurs de I_p indiquent que les effluents sont photodégradables donc biodégradables. L'importance de la dilution pour les effluents E2 et E4 montre que la photodégradation ne pourra se faire qu'à vitesse relativement lente (il en sera de même pour la biodégradation). Les résultats d'extraction à l'octanol montrent que seul l'échantillon E1 aura un caractère adsorbable qu'il conviendra néanmoins de vérifier expérimentalement (valeur faible de K_{owUV}). Seul l'effluent E4 possède des MES qu'il conviendra de traiter par coagulation/floculation/filtration selon le résultat de test en laboratoire.

Tableau 3 : caractérisation des ERI

| ERI | MES | λ_{max} (nm) | SF.10 ⁻² | I_p | Dilution | K_{owUV} |
|-----|-----|----------------------|---------------------|-------|----------|------------|
| E1 | non | 299 | 12 | 36 | 5 | 3,2 |
| E2 | non | 291,8 | 17 | 49 | 10 | 0,3 |
| E3 | non | 312,6 | 2 | 5,9 | 5 | 0,3 |
| E4 | oui | 274,6 | 6 | 16 | 10 | 0,2 |

A partir de ces résultats, il est possible de déduire les différents potentiels de photodégradation, d'adsorption et de biodégradation de ces effluents (tableau 4) et ainsi de proposer la ou les filières de traitement envisageables.

Tableau 4 : potentiels de traitabilité et filières proposées

| ERI | MES | P_{photo} | P_{bio} | P_{ads} | Filières de traitement proposées |
|-----|-----|--------------|--------------|-----------|---|
| E1 | non | fort | fort | moyen | AOP ou traitement biologique + test d'adsorption |
| E2 | non | moyen à fort | moyen à fort | faible | AOP ou traitement biologique |
| E3 | non | fort | fort | faible | AOP ou traitement biologique |
| E4 | oui | moyen à fort | moyen à fort | faible | Coagulation/floculation AOP ou traitement biologique |

Nous avons voulu vérifier les conclusions délivrées par l'outil d'aide à la décision relatif au choix de filières de traitement. Pour cela, nous avons effectué des traitements de laboratoire sur les échantillons étudiés à l'aide d'un appareil pilote de photodégradation ou par mesure de DBO. Les résultats sont présentés dans le tableau 5. Ces résultats montrent une bonne adéquation entre les deux méthodes malgré quelques divergences notamment pour l'échantillon E1 pour lequel le traitement biologique ne semble pas adapté.

Tableau 5 : comparaison des filières proposées par l'outil et celles déterminées expérimentalement

| ERI | Résultats expérimentaux | Résultats proposés par l'outil |
|-----|---|--|
| E1 | AOP | Traitement biologique ou AOP + test d'adsorption |
| E2 | AOP (traitement biologique non testé) | AOP ou traitement biologique |
| E3 | OAP et/ou traitement biologique | Traitement biologique ou AOP |
| E4 | Coagulation/floculation + traitement biologique et/ou AOP | Coagulation/floculation + AOP ou traitement biologique |

Conclusion

Cette étude a permis, suite à des résultats obtenus au laboratoire Génie de l'Environnement Industriel de l'Ecole des Mines d'Alès (Pouet et al. 1999, Muret-Marty et al. 2000, Muret-Marty 2001), de développer un logiciel d'aide au choix de procédés de traitement d'eaux résiduelles industrielles. Cet outil, développé sous Excel®, propose, après l'obtention des spectres UV d'échantillons en phase aqueuse, les filières potentiellement utilisables parmi lesquelles les procédés d'oxydation avancée, le traitement biologique, la coagulation/floculation/filtration, l'adsorption sur charbon actif ou des méthodes de destruction comme l'évapo-incinération. L'outil a été validé sur 4 échantillons provenant

d'industrie chimique, pharmaceutique ou mécanique et conduit à une bonne adéquation entre expérience et prévision.

Bibliographie

- Blackwood D.J., Ashley R., Petrie M., Oltean-Dumbrava C., Jones C., 2000, Making decisions for upgrading wastewater systems, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers, Municipal Engineer*, 139 (3), pp. 171-180
- Bourgeois J., Debray B., Laforest V., 2000, Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets, *Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement*, G 2070
- Castillo L., El Khorassani H., Trebuchon P., Thomas O., 1998, UV treatability test for chemical and petrochemical wastewater, *Wat. Sci. and Tech.*, 39 (10-11), pp. 17-23
- Crone M., 2000, Diagnostique de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de la spectrophotométrie UV, Thèse, Lyon, INSA Lyon
- Debray, 1997, Système d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux, Thèse, Lyon, INSA Lyon
- Duong V.L., 1998, Evaluation du risque potentiel sur l'environnement lors de la réhabilitation d'un site pollué, Thèse, Lyon, INSA Lyon
- Laforest V., 1999, Technologies propres : méthodes de minimisation des rejets et de choix de procédés de valorisation des effluents, Thèse, Lyon, INSA Lyon
- Le Hécho I., Marseille F., 1999, Annuaire et synthèse des traitements de réhabilitation des eaux et des sols, CD Banque de données, Pôle de compétence sur les sites et sols pollués/CNRSSP, 2^{ème} édition
- Muret-Marty C., Estimation de la traitabilité potentielle d'Eaux Résiduaires Industrielles par de nouveaux paramètres de caractérisation, Thèse 2001, Saint-Etienne, Ecole nationale supérieure des mines
- Muret-Marty C., Pouet M.F., Touraud E., Thomas O., 2000, From UV spectra to degradability of industrial wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, 42 (5-6), pp. 47-52
- Pouet M.F., Muret C., Touraud E., Vaillant S., Thomas O., 1999, UV characterisation of colloidal and particulate matter in wastewater, *Proceedings of Interkama-Isa Conference on CD Rom*, 18-20 oct. 1999, Düsseldorf, Germany
- Pouly F. Touraud E., Buisson J.F., Thomas O., 1999, An alternative method for the measurement of mineral sulphide in wastewater, *Talanta*, 50, pp. 737-742
- Rodriguez-Roda I., Poch M., Banares-Alcantara R., 2000, Conceptual design of wastewater treatment plants using a design support system, *J. Chem. Technol. And Biotechnology*, 75 (1), pp. 73-81
- Roig B., Gonzalez C., Thomas O., 1999a, Measurement of dissolved total nitrogen in wastewater by UV photo-oxidation with peroxodisulfate, *Anal. Chim. Acta*, 389, pp. 267-274
- Roig B., Gonzalez C., Thomas O., 1999b, Simple UV/UV-visible method for nitrogen and phosphorous measurement in wastewater, *Talanta*, 50, pp. 751-758
- Soares R.S., 1994, Conception et évaluation d'un système à base de connaissances pour l'élimination des déchets, Thèse, Lyon, INSA Lyon
- Sigg L., Stumm B., Behra P., 1992, *Chimie des milieux aquatiques*, Ed. Masson, Paris
- Theraulaz F., Djellal L., Thomas O., 1996, Simple LAS determination in sewage using advanced UV spectrophotometry, *Tenside Surfactants, detergents*, 33 (6), pp. 447-451
- Thomas O., 1995, *Métrie des eaux résiduaires*, Tec & Doc, Lavoisier Ed., Paris
- Thomas O., Theraulaz F., Agnel C., Suryani S., 1995, La spectrophotométrie ultraviolette et la qualité des eaux, *Tribune de l'eau*, n° 573/1
- Touraud E., Crone M., Thomas O., 1999, Rapid diagnostic of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soils with the use of ultraviolet detection, *J. Env. Engineering*, 124 (8), pp. 690-694
- Vaillant S., Pouet M.F., Thomas O., 1999, Methodology for the characterisation of heterogeneous fractions in wastewater, *Talanta*, 50, pp. 729-736

Remerciements

Les auteurs remercient Olivier Thomas (Directeur de l'Observatoire de l'Environnement et du Développement Durable, Université de Sherbrooke, Canada) et ses collaborateurs, de leur avoir fourni les résultats expérimentaux cités dans cette étude.