HAL open science

LOFT-ERI : un outil d'aide au choix de filières de traitement d'eaux résiduaires industrielles

Carole Muret, Valérie Laforest, Jacques Bourgois

▶ **To cite this version:**

Carole Muret, Valérie Laforest, Jacques Bourgois. LOFT-ERI : un outil d'aide au choix de filières de traitement d'eaux résiduaires industrielles. Environnement, Ingénierie & Développement, 2006, N°41 - 1er trimestre 2006, pp.15-19. 10.4267/dechets-sciences-techniques.1738 . emse-00410997

HAL Id: emse-00410997

https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/emse-00410997

Submitted on 8 Apr 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

LOFT-ERI : un outil d'aide au choix de filières de traitement d'eaux résiduaires industrielles

Carole Muret, Valérie Laforest, Jacques Bourgois
Centre SITE, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne – Saint-Etienne
158, cours Fauriel – 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France

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'industries chimique, pharmaceutique ou mécanique.

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 / flocculation/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.

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[1] 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 utilisables 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 utilisables 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[12] ou d'aide à la construction et à l'amélioration des réseaux d'eaux usées[13]. 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[14], des déchets industriels spéciaux[15], des effluents d'ateliers de traitement de surface[15, 16], des sols pollués[17,18].

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Avant de présenter l'outil d'aide à la décision que nous avons développé, il est nécessaire de faire quelques rappels bibliographiques[19] 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

	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 [2] [3]
Paramètres globaux de pollution organique	DCO	NF-T 90 101, oxydo-réduction	Spectrophotométrie UV, déconvolution [4] [5]
	COT	NF-T 90 102, oxydation, absorption IR	
	DBO	NF-T 90 103, électrode spécifique, oxydo-réduction	
	NTK	NF-T 90 110, minéralisation et alcalimétrie	Photo-oxydation UV/UV déconvolution [6, 7]
Paramètres spécifiques	Nitrates	NF-T 90 012, colorimétrie	
	Nitrites	NF-T 90 013, colorimétrie	
	Ammonium	NF-T 90 015, colorimétrie-alcalimétrie	
	Phosphore	NF-T 90 023, colorimétrie	
	Sulfures		Spectrophotométrie UV, déconvolution [8]
	Détergents	NF-T 90 039, extraction-colorimétrie	Spectrophotométrie UV, déconvolution [9]
	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 [10, 11]
	Phénols	NF-T 90 109, colorimétrie (Ind. phénol) NF-T 90 204, extraction-colorimétrie	

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

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[20] :

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

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 $SF.10^2$ 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[20].

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.[21] 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})[22]. Il en est de même pour le K_{owUV}[20] :

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

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

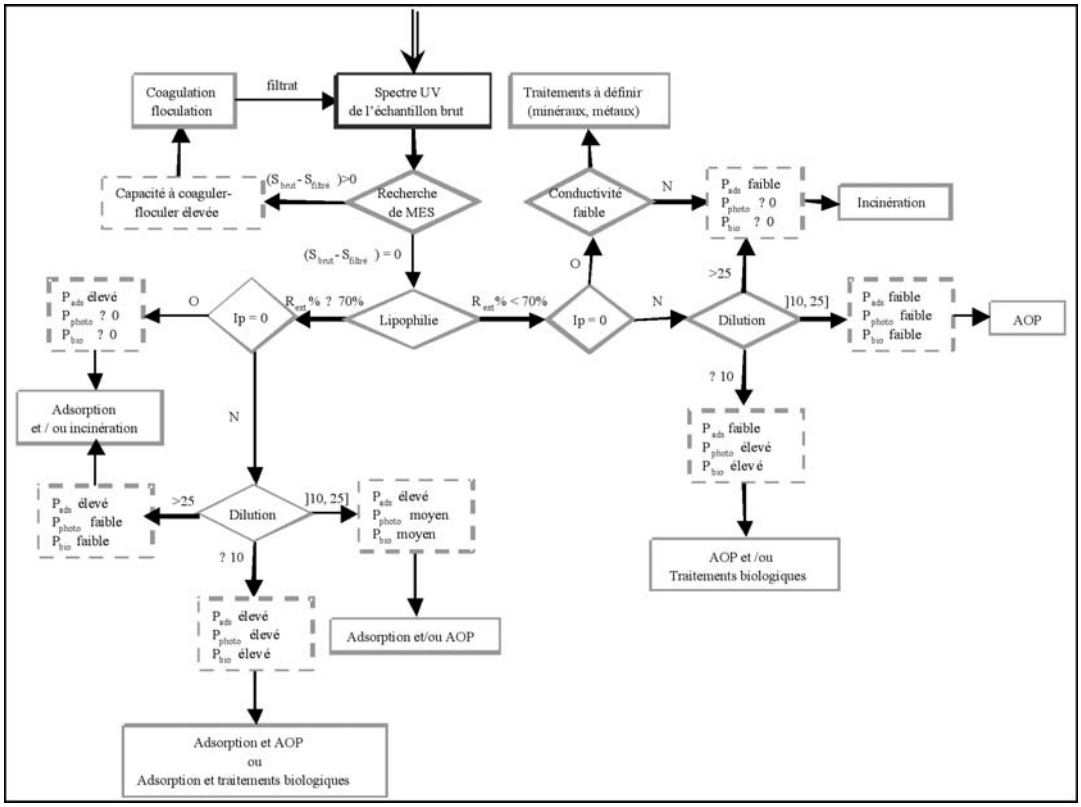

Figure 1 : Logigramme de l'outil d'aide à la décision

L'OUTIL D'AIDE A LA DECISION 'LOFT-ERI'[19]

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 Résiduaires Industrielles) facilitant le choix de la meilleure filière de traitement pour les ERI. Cet outil permet :
- d'effectuer les calculs des différents paramètres de caractérisation : SF, Ip, 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.

Recherche de la présence de MES : l'outil calcule la différence d'absorbance entre les spectres UV de l'ERI brute et de l'ERI filtrée,
- si (Sbrut - Sfiltré) = 0, l'échantillon ne contient pas de MES
- si (Sbrut - Sfiltré) > 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 ≥ 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 Ip à partir du spectre UV de l'échantillon brut et de son spectre dérivée seconde :
- si Ip est nul, l'effluent n'est ni photodégradable ni biodégradable,
- si Ip 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 ($K_{owUV} \geq 4$) :
- Ip = 0 conduit à une photodégradabilité et une biodégradabilité nulles ou très faibles, par contre à une adsorbalibilité élevée : le composé peut donc être soit adsorbé, soit incinéré,
- Ip > 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 ($K_{owUV} < 4$) :
- Ip = 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.
- Ip > 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.

TEST DE L'OUTIL D'AIDE A LA DECISION

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

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

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

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.

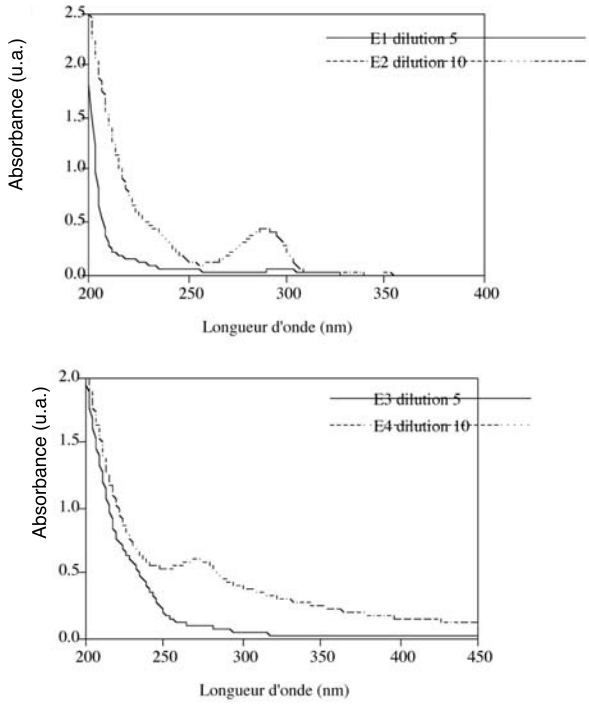

Figure 2 : spectres UV/visible des 4 échantillons testés

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 Ip 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.

ERI	MES	λ_{max} (nm)	SF.10^{-2}	Ip	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

Tableau 3 : caractérisation des ERI

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.

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

Tableau 4 : potentiels de traitabilité et filières proposées

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.

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	AOP et/ou traitement biologique	Traitement biologique ou AOP
E4	Coagulation/floculation + traitement biologique et/ou AOP	Coagulation/floculation + AOP ou traitement biologique

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

CONCLUSION

Cette étude a permis, suite à des résultats obtenus au laboratoire Génie de l'environnement industriel de l'Ecole des Mines d'Alès[2, 19, 20], de développer un logiciel d'aide au choix de procédés de traitement d'eaux résiduaires 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'industries chimique, pharmaceutique ou mécanique et conduit à une bonne adéquation entre expérience et prévision.

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.

Bibliographie

[1] Bourgois J., Debray B., Laforest V., 2000, *Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets*, Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement, G 2070

[2] Pouet M.F., Muret C., Touraud E., Vaillant S., Thomas O., 1999, *UV characterisation of cholloidal and particulate matter in wastewater*, Proceedings of Interkama-Isa Conference on CDRom, 18-20 oct. 1999, Düsseldorf, Germany

[3] Vaillant S., Pouet M.F., Thomas O., 1999, *Methodology for the characterisation of heterogeneous fractions in wastewater*, Talanta, 50, pp. 729-736

[4] Thomas O., 1995, *Métrologie des eaux résiduaires*, Tec & Doc, Lavoisier Ed., Paris

[5] Thomas O., Theraulaz F., Agnel C., Suryani S., 1995, *La spectrophotométrie ultraviolette et la qualité des eaux*, Tribune de l'eau, n° 573/1

[6] Roig B., Gonzalez C., Thomas O., 1999, *Measurement of dissolved total nitrogen in wastewater by UV photo-oxidation with peroxodisulfate*, Anal. Chim. Acta, 389, pp. 267-274

[7] Roig B., Gonzalez C., Thomas O., 1999, *Simple UV/UV-visible method for nitrogen and phosphorous measurement in wastewater*, Talanta, 50, pp. 751-758

[8] 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

[9] Theraulaz F., Djellal L., Thomas O., 1996, *Simple LAS determination in sewage using advanced UV spectrophotometry*, Tenside Surfactants, detergents, 33 (6), pp. 447-451

[10] 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

[11] Crone M., 2000, *Diagnostic de sols pollués par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à l'aide de la spectrophotométrie UV*, Thèse, Lyon, INSA Lyon

[12] 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

[13] 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

[14] Soares R.S., 1994, *Conception et évaluation d'un système à base de connaissances pour l'élimination des déchets*, Thèse, Lyon, INSA Lyon

[15] Debray, 1997, *Système d'aide à la décision pour le traitement des déchets industriels spéciaux*, Thèse, Lyon, INSA Lyon

[16] Laforest V., 1999, *Technologies propres : méthodes de minimisation des rejets et de choix de procédés de valorisation des effluents*, Thèse, Lyon, INSA Lyon

[17] Duong V.L., 1998, *Evaluation du risque potentiel sur l'environnement lors de la réhabilitation d'un site pollué*, Thèse, Lyon, INSA Lyon

[18] 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, 2e édition

[19] Muret-Marty C., *Estimation de la traitabilité potentielle d'Eaux Résiduaires Industrielles par de nouveaux paramètres de caractérisation*, Thèse, Saint-Etienne, Ecole nationale supérieure des mines

[20] Muret 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

[21] 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

[22] Sigg L., Stumm B., Behra P., 1992, *Chimie des milieux aquatiques*