

Évaluation technique, économique et environnementale de procédés de traitement complémentaire avancés pour l'élimination des micropolluants

■ S. BESNAULT¹, S. MARTIN-RUEL¹, S. BAIG², B. HEINIGER³, M. ESPERANZA¹, H. BUDZINSKI⁴, C. MIÈGE⁵, K. LE MENACH⁴, L. DHERRET⁵, A. ROUSSEL-GALLE⁵, M. COQUERY⁶

Mots-clés : micropolluants, ozone, charbon actif, UV, procédés d'oxydation avancée, coûts, analyse de cycle de vie
Keywords: micropollutants, tertiary treatments, ozone, activated carbon, advanced oxidation processes, costs, life cycle analysis

Introduction

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 ; 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...) selon les substances. Ainsi, dans le cadre du projet Amperes⁶, pour le procédé de 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 diphényléthers bromés (PBDE), et de 75 à 95 % pour les hormones œstrogéniques et les analgésiques/anti-inflammatoires, ont été mesurés [COQUERY *et al.*, 2011 ; CHOUBERT *et al.*, 2011 ; SOULIER *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 (par exemple : 12 substances sur les 45 substances réglementées par la directive cadre sur l'eau, DCE [EC, 2013] sont encore présents dans les rejets en sortie de stations conventionnelles de traitement des eaux usées à des concentrations significatives (> 0,1 µg/L) [COQUERY *et al.*, 2011]. On retrouve également dans les eaux usées traitées des micropolluants qui ont un rendement d'élimination élevé avec le traitement biologique (> 70 %) mais qui sont en forte concentration dans les eaux brutes, comme le paracétamol, par exemple. Pour ramener les niveaux de concentration des micropolluants à des valeurs compatibles avec le bon état du milieu récepteur (c'est-à-dire respecter les normes de qualité environnementales de la DCE), des traitements complémentaires pourraient être envisagés pour les substances réfractaires. Les procédés les plus efficaces

¹ Cirsee, Suez Environnement – 38, rue du Président-Wilson – 78230 Le Pecq – France.

² Degrémont SA – 138 avenue du 18 juin 1940 – 92500 Rueil-Malmaison – France.

³ Degrémont Technologies LTD – Stettbachstrasse 1 – 8600 Duebendorf – Suisse.

⁴ Université Bordeaux – CNRS – EPOC/LPTC UMR5805 – 351, cours de la Libération – 33405 Talence cedex – France.

⁵ Irstea, UR Maly – 5, rue de la Doua – CS70077 – 69626 Villeurbanne cedex – France.

⁶ Amperes : Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles (ANR PRECODD 2006-2009) [<https://projetamperes.cemagref.fr>]. Numéro spécial TSM 2011 sur les résultats du projet de recherche (n° 1/2, p. 25-77).

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 pour le cas des eaux usées proviennent d'études en laboratoire. Un nombre croissant d'études a permis d'évaluer 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 à taille réelle ou avec des pilotes [HUBER *et al.*, 2005 ; HOLLENDER *et al.*, 2009 ; MARGOT *et al.*, 2013]. Néanmoins, peu d'études prennent en compte les aspects économique et environnemental qui peuvent permettre de faire une comparaison globale des procédés de traitement envisagés.

Ce document présente une évaluation complète de traitements complémentaires pour la réduction des micropolluants dans les eaux usées traitées. La performance des procédés pour l'élimination d'une liste ciblée de micropolluants a été évaluée (étude technique). Afin de compléter ces résultats, le coût des procédés étudiés a également été évalué (étude économique comprenant les coûts d'investissement et les coûts d'exploitation), ainsi que l'impact de ces procédés sur l'environnement grâce à une évaluation environnementale fondée sur la méthodologie de l'analyse de cycle de vie. Les procédés sélectionnés sont l'ozone, le charbon actif en grain ainsi que les procédés d'oxydation avancée.

Les éléments rassemblés dans cet article sont issus du projet de recherche Armistiq⁷.

1. Matériel et méthodes

1.1. Substances étudiées et méthodes d'analyse

Les micropolluants analysés dans cette étude (15 métaux et 49 substances organiques) ainsi que les techniques de préparation, d'extraction et d'analyse et les limites de quantification pour chaque famille sont présentés de façon concise dans le *tableau I*.

⁷ Armistiq = Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (soutien Onema 2010-2013), coordonné par Irstea et réalisé avec l'université de Bordeaux 1 et Suez-Environnement (<http://armistiq.irstea.fr/armistiq>).

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 complémentaires, 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 matière de limite de quantification (quelques ng/L), de rendement d'extraction et de reproductibilité. Les métaux et bêtabloquants ont été analysés au laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA) d'Irstea Lyon. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les alkylphénols (AKP) et certains composés pharmaceutiques (hors bêtabloquants et antibiotiques) ont été analysés par le laboratoire EPOC-LPTC de l'université Bordeaux 1. Enfin, les antibiotiques et les pesticides ont été analysés par le laboratoire d'analyse du Cirsee-Suez Environnement au Pecq.

L'ensemble du matériel utilisé pour préparer et conserver les échantillons a été soumis à des étapes de nettoyage spécifique [CHOUBERT *et al.*, 2009 ; EYMERY *et al.*, 2011]. Des blancs de méthode ont été réalisés, puis analysés conjointement aux échantillons, pour vérifier l'adéquation de ces procédures aux faibles niveaux de concentration 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 (< 12 heures) ou congelés. Pour les métaux, des filtres de type PVDF (0,45 µm) ont été utilisés.

Familles de substances	Substances	Préparation/Extraction	Techniques analytiques	Limites de quantification (ng/L) sauf métaux µg/L
Métaux (15)	B, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Ba, Pb, U	–	ICP-MS	0,01 à 2 µg/L
Médicaments bêtabloquants (4)	Aténolol, métoprolol, propranolol, sotalol	SPE	HPLC-MS/MS	0,5 à 1
Médicaments antibiotiques (10)	Sulfaméthazine, sulfadiméthazine, sulfaméthoxazole, sulfadiazine, triméthoprime, érythromycine, 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)	Naphtalène, 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, indéno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h+a,c)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène	SPME	GC-MS	0,1 à 1
Alkylphénols (6)	4-nonylphénol monoéthoxylate, 4-nonylphénol diéthoxylate, 4-nonylphénol, 4- <i>tert</i> -octylphénol, acide 4-nonylphénoxyacétique, 4- <i>tert</i> -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

SPE : extraction sur phase solide ; SPME : micro-extraction sur phase solide ; 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.

Tableau I. Micropolluants analysés, méthodes analytiques et limites de quantification

Pour les substances organiques, les échantillons ont été soumis avant analyse à une étape d'extraction spécifique à chaque famille. Pour tous les médicaments, les pesticides et les alkylphénols (nonylphénol monoéthoxylate, nonylphénol diéthoxylate et acide nonylphénoxyacétique), une étape préalable d'extraction sur phase solide (SPE) est nécessaire avant analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-

MS/MS). Les HAP et les autres AKP (4-nonylphénol, 4-*tert*-octylphénol) ont été extraits par micro-extraction sur phase solide (SPME) et analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Les substances glyphosate et AMP ont nécessité une étape de dérivation préalablement à l'analyse par HPLC-MS/MS. Pour se prémunir des effets matrices, des contrôles de qualité ont été mis en place : traceurs internes de méthode (di-

lution isotopique), suivi des rendements d'analyse sur échantillons dopés (différents types d'eau : ultra-pures, minérales et eaux naturelles de surface) et, sur les échantillons analysés, blancs méthodes.

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

À dire d'expert (et confirmé par des tests en répliqués), l'incertitude admise 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 $5 \times LQ$, et comprise entre 50 et 100 % pour les concentrations comprises entre LQ et $5 \times LQ$.

1.2. Filières de traitement étudiées

Les caractéristiques des procédés étudiés sont présentées dans le *tableau II*. Trois filières de traitements complémentaires ont été évaluées dans le cadre de ce projet, combinant des procédés à échelle réelle (filtre

à sable et ozonation) et des procédés à l'échelle pilote (adsorption sur charbon actif en grain (CAG) et procédés d'oxydation avancée dont l'ozonation). Les campagnes d'échantillonnage ont été réalisées entre les mois de novembre 2010 et décembre 2012. Les campagnes ont eu lieu sur deux sites : Aw avec une boue activée suivie d'un filtre à sable (BA + FAS) et Bw avec un bioréacteur à membrane (BRM). Les combinaisons d'oxydants étudiées avec le pilote « procédés d'oxydation avancée » (POA) sont détaillées dans le *tableau III*.

1.3. Échantillonnage et conditionnement

La démarche expérimentale (matériel et prélèvement) a été identique pour les trois filières étudiées (charbon actif site A_w et procédés d'oxydation avancée sites A_w et B_w). Les opérations de prélèvement ont été particulièrement soignées de façon à se prémunir des contaminations possibles des échantillons. Le matériel spécifique acquis lors du projet Amperes a été utilisé lors de ce travail pour les campagnes de prélèvement [CHOUBERT *et al.*, 2009]. Nous avons prélevé les échantillons à l'aide d'éprouvettes en verre (1 L) et d'une bonbonne en verre de 34 L. L'utilisation de matières plastiques a été bannie au profit du verre et du téflon.

Étant donné les temps de séjour très courts dans les pilotes (10 minutes pour le charbon actif, 3 à

Code station Capacité nominale (EH) Type de traitement	Traitement complémentaire à l'échelle pilote	Temps de séjour hydraulique	Caractéristiques du procédé	Nombre d'échantillons analysés
Aw 97 000 EH Boue activée à aération prolongée + filtre à sable + ozonation	Charbon actif en grain (Filtrisorb 400)	10 min	Vitesse de filtration : 5 m/h Rétrolavage à l'air et à l'eau 1 fois par semaine	21
Aw 97 000 EH Boue activée à aération prolongée + filtre à sable	Procédés d'oxydation avancée (O_3 ; O_3/H_2O_2 ; O_3/UV ; UV/H_2O_2)	3 à 10 min	Ozone : 5 gO_3/m^3 H_2O_2 : 1,8 à 10 mg/L UV : 398 à 795 mJ/cm^2	14
Bw 60 000 EH Bioréacteur à membranes (BRM)	Procédés d'oxydation avancée (O_3 ; O_3/H_2O_2 ; O_3/UV ; UV/H_2O_2)	3 à 10 min	Ozone : 5 gO_3/m^3 H_2O_2 : 1,8 à 10 mg/L UV : 398 à 795 mJ/cm^2	13

Tableau II. Description et principales conditions de fonctionnement des procédés complémentaires étudiés (traitement pleine échelle en amont)

Essais	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	Ozone seul	5	0	0	3
2	Ozone peroxyde 1/0,5*	5	1,8	0	3
	Ozone peroxyde 1/1	5	3,5	0	3
	Ozone peroxyde 1/1,5	5	5,3	0	3
3	Ozone UV 1	5	0	398	5
	Ozone UV 2	5	0	795	10
4	UV peroxyde 1	0	5	795	10
	UV peroxyde 2	0	10	795	10

* le 2^e chiffre = rapport molaire des concentrations

Tableau III. Combinaisons d'oxydants testées avec le pilote « procédés d'oxydation avancée » (POA)

10 minutes pour les procédés d'oxydation avancée), l'échantillonnage a été limité à une durée de 2 heures. Dix 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 bonbonne en verre afin de reconstituer un échantillon moyen représentatif.

1.4. Méthodologie de calcul des rendements d'élimination des micropolluants dans l'eau (R_w)

L'évaluation de l'élimination des micropolluants par les procédés de traitement nécessite le calcul des rendements d'élimination (notés R_w), en prenant des précautions particulières. Nous avons appliqué des règles innovantes, qui consistent à prendre en compte les incertitudes associées à l'analyse et au prélèvement lors de cette étude. Inspirée de CHOUBERT et coll. [2011] pour les procédés de traitements secondaires, la démarche a été adaptée pour les procédés de traitement complémentaires. Nous avons considéré un seuil de concentration égal à 5 fois la LQ dans les eaux délimitant deux niveaux d'incertitude sur les concentrations en micropolluant. Le calcul de rendements d'élimination n'a pas été effectué lorsque les concentrations d'entrée et de sortie étaient inférieures à ce seuil, car l'incertitude de mesure était trop élevée pour donner une valeur fiable du rendement. Enfin, les résultats sur les rendements R_w sont présentés en gammes de rendement : rouge pour R_w < 30 % (très faible), jaune pour 30 % < R_w < 70 %

(intermédiaire), vert pour 70 % < R_w < 90 % (bon) et bleu pour R_w > 90 % (très bon).

Cette méthodologie de calcul des R_w est identique à celle suivie pour les traitements complémentaires de type extensif (ce numéro spécial TSM).

1.5. Méthodologie pour l'évaluation des coûts

Le coût des procédés de traitement complémentaire évalués dans cette étude (charbon actif et procédés d'oxydation avancés) a été calculé en extrapolant les résultats des essais pilotes à deux installations de taille réelle hypothétiques. Les deux sites considérés pour l'évaluation économique sont une station d'épuration (STEU) de 200 000 équivalent-habitant (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.

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 *a minima* les conditions de fonctionnement correspondant à l'atteinte d'un objectif : 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.

Les doses d'ozone transféré, de peroxyde d'hydrogène et d'UV ont été conservées, de même que le temps de contact minimum dans le réacteur d'oxydation, zone

de contact (3 min) et le temps de contact dans le réacteur à charbon actif en grain de 10 min.

D'autres valeurs ont été portées à des conditions plus représentatives d'une 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 et la fréquence de renouvellement du charbon, qui a été fixée à 2 mois (ce qui équivaut aux 6 mois de l'étude pilote en matière de volume d'eau traité par kg de charbon actif).

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 préexploitation 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 unitaires suivants ont été considérés :

- électricité : 0,07 €/kW ;
- oxygène : 0,10 €/kg ;
- CAG : 603 €/m³ ;
- H₂O₂ pur : 1 €/kg.

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.

1.6. Méthodologie pour l'évaluation de l'impact environnemental

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.

Néanmoins, l'étude d'impact environnemental réalisée n'est pas une analyse de cycle de vie complète, car elle ne prend en compte que l'exploitation des traitements complémentaires et pas leur construction et leur fin de vie.

La méthode de calcul choisie est ReCiPe version 1.04 qui donne des résultats sur 17 impacts : acidification terrestre, eutrophisation des eaux douces, eutrophisation marine, changement climatique, disparition de la couche d'ozone, toxicité humaine, écotoxicité des eaux douces, écotoxicité marine, écotoxicité terrestre, occupation de terrains agricoles, occupation de zones urbaines, occupation de sols vierges, disparition des ressources en eau, disparition des ressources en métal, disparition des ressources fossiles, formation de matière sous forme particulaire, rayonnement ionisant, formation de substances oxydantes photochimiques.

Les données ont été obtenues pour les deux installations hypothétiques de taille réelle telles qu'elles ont été dimensionnées dans l'étude économique (stations d'épuration de 200 000 EH et de 60 000 EH). 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.

2. Résultats et discussion

2.1. Concentrations et fréquences de quantification des micropolluants dans les effluents secondaires en amont du traitement complémentaire

Les métaux sont toujours quantifiés, excepté le cobalt, le cadmium et l'étain (*tableaux IV et V*). Ils 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'acide aminométhylphosphonique (AMPA), qui provient en partie de la dégradation du pesticide

glyphosate, est la substance organique qui atteint les concentrations les plus élevées (jusqu'à 5 400 ng/L pour le site A_w). Il est presque toujours quantifié (fréquence de quantification > 86 %). Les bêta-bloquants, 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 1 401 ng/L). Les alkylphénols ont également été quantifiés à des concentrations relativement hautes (1,5 à 5 303 ng/L). Ils sont toujours quantifiés sauf les alkylphénols éthoxylates. Le glyphosate n'a pas toujours été quantifié sur le site A_w (fréquence de quantification de 43 %) 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). Ils ne sont pas toujours quantifiés dans les eaux d'entrée des traitements complémentaires. Et, enfin, les HAP ont été retrouvés à des concentrations très faibles (toujours < 10 ng/L) ; en effet, ces micropolluants sont en grande partie transférés vers les boues lors du traitement biologique. Lincomycine, sulfaméthazine, pérylène, indéno(c-d)pyrène, dibenzo(a,h+a,c)anthracène et benzo(g,h,i)peryène 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.

2.2. Rendements d'élimination des micropolluants par les procédés complémentaires intensifs

2.2.1. Charbon actif

Les rendements d'élimination obtenus avec le charbon actif sont présentés dans le *tableau IV*, ainsi que les gammes de concentrations en entrée des traitements complémentaires et la fréquence de quantification.

Les métaux ont un comportement variable (*tableau IV*). Certains métaux sont adsorbés sur le charbon actif surtout au début des essais. Pour d'autres métaux, le charbon actif ne modifie pas leur concentration dans les eaux (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. Certains médicaments sont très bien éliminés par le pilote de charbon actif pendant toute la durée des essais ($R_w > 90\%$ pour l'aténolol, le métoprolol, le sotalol, l'ibuprofène). Les autres médicaments analysés sont bien éliminés pendant toute la durée des essais (excepté à J93 pour la carbamazépine et le diazépam). 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 ($R_w < 80\%$), cela quel que soit leur poids moléculaire. Le comportement des alkylphénols est variable. Seul l'acide 4-nonylphénoxyacétique est bien éliminé par la colonne CAG pendant toute la durée des essais ($R_w > 90\%$). 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). En revanche, 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.

Globalement, le charbon actif permet d'abattre à plus de 70 % deux tiers des micropolluants organiques quantifiés dans cette étude. Le charbon actif en grain est toujours efficace ($R_w > 70\%$) après 6 mois de fonctionnement en continu, en particulier pour les médicaments, les pesticides de type urée 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 rétrolavage une fois par semaine.

Ces résultats sont valables pour la technologie charbon actif en grain, qui a été peu étudiée auparavant en matière d'efficacité, de durée de vie du charbon et de colmatage des filtres pour une application en eaux usées. D'autres technologies basées sur le charbon actif (charbon actif en poudre ou en micro-grains) sont aujourd'hui plus étudiées et peuvent donner des résultats très intéressants pour l'élimination des micropolluants [MARGOT *et al.*, 2013].

Famille de substances	Substances	Gamme de concentrations en entrée (ng/L sauf métaux µg/L)	Fréquence de quantification en entrée (%) (n = 7)	Volume traité (m³/kg CAG)				
				Jour 2	Jour 20	Jour 16	Jour 93	Jour 186
Métaux	Bore	183 - 214	100					
	Titane	2 - 14	100	NC				
	Vanadium	0,8 - 2,1	100	NC	NC	NC		
	Chrome	0,4 - 1,5	100					
	Cobalt	0,7 - 0,7	14	NC	NC	NC		
	Nickel	1,8 - 12,8	100					
	Cuivre	1,4 - 3,7	100					
	Zinc	43 - 110	100					
	Arsenic	0,5 - 0,9	100					
	Molybdène	0,3 - 0,8	100					
	Cadmium	0,01 - 0,13	86	NC			NC	NC
	Étain	0,7 - 1,5	29	NC	NC	NC	NC	NC
	Baryum	8,7 - 36,7	100					
	Plomb	0,7 - 2,2	100					
	Uranium	0,01 - 0,23	100					
	Médicaments	Aténolol	36 - 1004	100				
Métoprolol		25 - 98	86					
Propranolol		6 - 76	71	NC				
Sotalol		6 - 148	86	NC				
Sulfaméthoxazole		49 - 62	43		NC	NC	NC	NC
Érythromycine		117 - 213	57	NC				NC
Roxithromycine		179 - 507	29	NC	NC	NC	NC	NC
Carbamazépine		3 - 97	57	NC				
Diazépam		1 - 4	71	NC	NC			
Ibuprofène		7 - 41	86					NC
Diclofénac		4 - 114	100					
Naphtalène		2,0 - 3,3	57		NC	NC	NC	NC
Dibenzothiophène		0,2 - 0,8	100					NC
Phénanthrène		0,8 - 1,9	100					
Anthracène		0,2 - 0,5	100	NC	NC	NC	NC	NC

Familie de substances	Substances	Gamme de concentrations en entrée (ng/L sauf métaux µg/L)	Fréquence de quantification en entrée (%) (n = 7)	Volume traité (m³/kg CAG)				
				Jour 2	Jour 20	Jour 93	Jour 186	Jour 32
HAP	Acénaphthène	0,4 - 1,1	86					NC
	Fluorène	0,2 - 0,8	100		NC			
	Fluoranthène	0,3 - 0,8	100					
	Pyrène	0,5 - 2,0	100					
	Benzo(a)anthracène	0,1 - 0,2	100	NC	NC	NC	NC	NC
	Chrysène + Triphénylène	0,1 - 0,4	100	NC	NC			
	2,1 Benzo-naphthothiophène	0,1 - 0,3	100	NC	NC	NC	NC	NC
	Benzo(b+j+k)fluoranthène	0,3	14	NC		NC	NC	NC
	4-nonylphénol monoéthoxylate	20 - 147	86					
	4-nonylphénol diéthoxylate	67 - 74	29		NC			
Alkylphénols	4-nonylphénols	90 - 200	100					
	4-tert-octylphénol	8 - 19	100					
	Acide 4-nonylphénoxyacétique	91 - 1204	100					
Pesticides	4-tert-butylphénol	14 - 33	100		NC			NC
	Atrazine	19 - 42	100					
	Diuron	6 - 163	100					
	Simazine	19 - 99	29		NC			
	Isoproturon	9,6	14		NC			
	AMPA	2 400 - 19 000	86					
	Glyphosate	300 - 900	43					

Codes couleur pour les rendements Rw

< 30 % (très faible)

30 à 70 % (intermédiaire)

70 à 90 % (bon)

> 90 % (très bon)

NC Non calculable

Micropolluants jamais quantifiés : sulfadiazine, lincomycine, triméthoprim, sulfaméthazine, sulfamidéthazine, clindamycine, tylosine, acénaphthylène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, pérylène, indénol(c,d)pyrène, dibenzo(a,h+h-a-c)anthracène, benzo(g,h,i)pyrène

Tableau IV. Rendement d'élimination R_w et concentrations dissoutes en micropolluants pour le pilote de charbon actif en grain (CAG)

Famille de substances	Substances	Gamme de concentrations en entrée (ng/L sauf métaux µg/L)	Fréquence de quantification en entrée (%) (n=12)	Ozone	Ozone/ H ₂ O ₂ (1,8 mg/L H ₂ O ₂)	Ozone/UV (795 mJ/cm ²)	UV/H ₂ O ₂ (795 mJ/cm ² , 10 mg/L H ₂ O ₂)	
Métaux	Bore	96 - 226	100					
	Titane	1,1 - 3,8	100					
	Vanadium	1,5 - 6,9	100					
	Chrome	0,2 - 1,4	100					
	Cobalt	0,6 - 0,7	33	NC	NC	NC		
	Nickel	2,7 - 5,8	100					
	Cuivre	2,6 - 5,6	100					
	Zinc	34 - 56	100					
	Arsenic	0,2 - 1,2	100					
	Molybdène	0,3 - 1,7	100					
	Cadmium	0,02 - 0,13	100	NC	NC	NC		
	Étain	0,3 - 0,5	75	NC		NC		
	Baryum	11,1 - 32,2	100					
	Plomb	0,09 - 1,18	100					
	Uranium	0,02 - 1,27	100					
	Médicaments	Aténolol	136 - 545	100				
		Métoprolol	14 - 177	100				
Propranolol		194 - 848	100					
Sotalol		298 - 1731	100					
Sulfadiazine		3 - 131	58			NC	NC	
Clindamycine		2 - 29	42	NC			NC	
Triméthoprim		25 - 108	42		NC			
Sulfaméthoxazole		35 - 365	100					
Érythromycine		14 - 219	75					
Roxithromycine		22 - 361	92					
Carbamazépine		426 - 956	100					
Diazépam		2 - 18	100					
Ibuprofène		12 - 38	33	NC		NC		
Diclofénac		345 - 935	100					

Famille de substances	Substances	Gamme de concentrations en entrée (ng/L sauf métaux µg/L)	Fréquence de quantification en entrée (%) (n=12)	Ozone	Ozone/ H ₂ O ₂ (1,8 mg/L H ₂ O ₂)	Ozone/UV (795 mJ/cm ²)	UV/H ₂ O ₂ (795 mJ/cm ² , 10 mg/L H ₂ O ₂)	
HAP	Dibenzothiophène	0,3 - 0,6	100				NC	
	Phénanthrène	0,1 - 3,3	100					
	Anthracène	0,1 - 0,4	100	NC		NC	NC	
	Acénaphthylène	0,5 - 1,7	92					
	Acénaphthène	0,5 - 1,1	92					
	Fluorène	0,2 - 1,8	100					
	Fluoranthène	0,5 - 1,3	92				NC	
	Pyrène	0,1 - 3,8	100					
	Chrysène + Triphénylène	0,1 - 0,3	75	NC		NC	NC	
	2,1 Benzo-naphthothiophène	0,1	8	NC		NC	NC	
	Benzo(b+j+k)fluoranthène	0,2 - 0,4	25	NC		NC	NC	
	Alkylphénols	4-nonylphénol mono-éthoxylate	7 - 97	67				
		4-nonylphénol diéthoxylate	9 - 848	42		NC		
		4-nonylphénols	42 - 364	100				
4-tert-octylphénol		5 - 23	100					
Acide								
4-nonylphénoxyacétique		193 - 978	100					
Pesticides	4-tert-butylphénol	13 - 47	100			NC		
	Atrazine	20 - 162	83					
	Diuron	27 - 351	100					
	Isoproturon	2 - 3	9	NC		NC	NC	
	AMPA	150 - 5400	92					
	Glyphosate	120	17	NC		NC		

Codes couleur pour les rendements R_w



Micropolluants jamais quantifiés : simazine, lincomycine, sulfaméthazine, tylosine, naphthalène, benzo(a)anthracène, benzo(e)pyrène, benzo(a)pyrène, pérylène, indéno(c,d)pyrène, dibenzo(a,h+a,c)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène

Tableau V. Rendement d'élimination R_w et concentrations dissoutes en micropolluants pour le pilote « procédés d'oxydation avancée » [POA] optimisé pour les différentes combinaisons testées

2.2.2. Procédés d'oxydation avancée

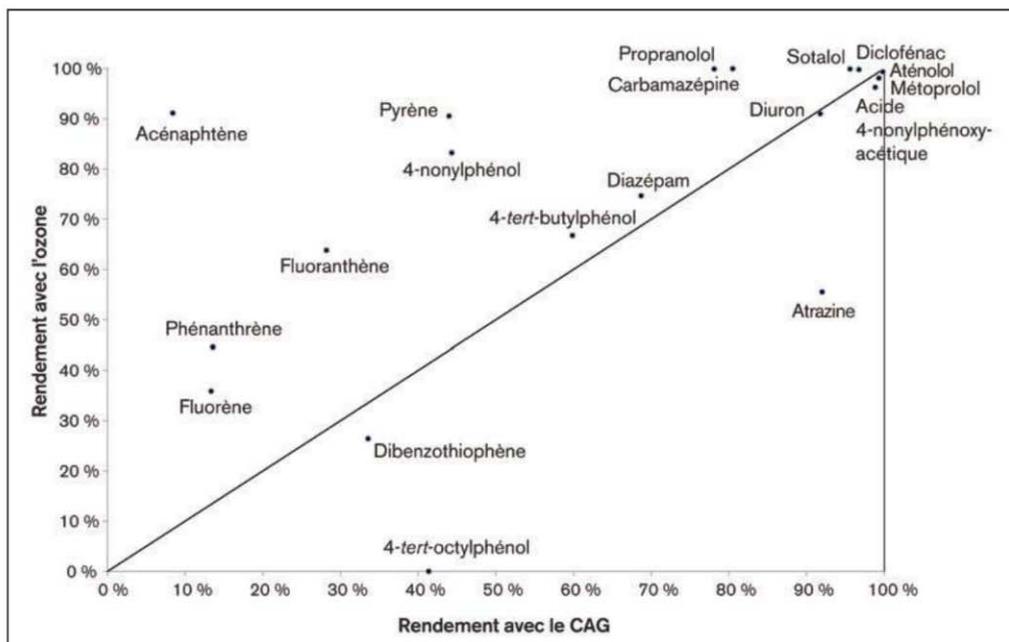
Les mêmes combinaisons et dosages des oxydants ont été testés avec le pilote POA sur les deux sites Aw et Bw. Les rendements d'élimination correspondant à chaque site sont similaires. Les rendements d'élimination moyennés sur les deux sites ont donc été calculés et sont présentés dans le *tableau V* par famille ou groupe de substances pour la solution la plus performante pour chacune des combinaisons testées. La dose d'ozone est toujours de $5 \text{ g O}_3/\text{m}^3$ (*tableau II*). Pour ozone/ H_2O_2 , les meilleurs résultats en matière de nombre de micropolluants bien ou très bien éliminés ($R_w > 70 \%$) sont obtenus avec un rapport de 1 mole d'ozone pour 0,5 mole de H_2O_2 , ce qui correspond à $1,8 \text{ mg/L}$ de H_2O_2 . Pour ozone/UV, les meilleurs rendements d'élimination sont obtenus avec une dose d'UV de 795 mJ/cm^2 . Et, enfin, pour UV/ H_2O_2 , une légère amélioration des rendements d'élimination est obtenue avec une dose de H_2O_2 de 10 mg/L .

La plupart des métaux n'ont pas été éliminés 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. En revanche, le plomb et le cadmium ont des rendements d'élimination

supérieurs à 50% pour la plupart des combinaisons testées. Les médicaments sont bien ou très bien éliminés par les procédés d'oxydation avancée quelles que soient les combinaisons testées, excepté avec la solution UV/ H_2O_2 , moins performante en particulier pour le sotalol et l'érythromycine. Bien que les concentrations en HAP en entrée du pilote soient déjà très faibles (toujours $< 5 \text{ ng/L}$), les POA ont permis de les diminuer significativement. Certains alkylphénols sont bien éliminés par les POA (acide 4-nonylphénoxyacétique, 4-nonylphénol diéthoxylate et 4-nonylphénols). Le diuron est bien ou très bien éliminé par les POA selon les combinaisons testées. De bons rendements d'élimination sont également obtenus pour les autres pesticides, en particulier avec ozone/ H_2O_2 et UV/ H_2O_2 .

Globalement, en ce qui concerne le nombre de micropolluants bien ou très bien éliminés :

- l'ozone ($5 \text{ g O}_3/\text{m}^3$) permet d'éliminer à plus de 70% plus de deux tiers des substances organiques quantifiées en entrée lors de cette étude ;
- l'ajout de peroxyde (H_2O_2) 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 ($R_w > 90 \%$) ;



4-NP (4-nonylphénol) ; 4-t-OP (4-tert-octylphénol) ; 4-t-BP (4-tert-butylphénol) ; 4-NP1EC (acide 4-nonylphénoxyacétique)

Figure 1. Comparaison des rendements obtenus avec ozone et charbon actif (CAG)

– 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.

2.2.3. Comparaison globale ozone/charbon actif

Les deux procédés les plus étudiés pour l'élimination des micropolluants parmi ceux de cette étude sont l'ozone et le charbon actif. La *figure 1* rassemble les rendements obtenus lors des essais pour l'ozone et le charbon actif en grain pour les micropolluants organiques. Seuls les micropolluants dont au moins un rendement était calculable pour les procédés ozone et charbon actif sont représentés dans cette figure (19 micropolluants sur les 34 micropolluants quantifiés au moins une fois). Le rendement pour le charbon actif est une moyenne des rendements obtenus aux jours 20, 93 et 186. Le rendement pour l'ozone est la moyenne des rendements obtenus sur les deux sites Aw et Bw avec une dose de 5 gO₃/m³.

La diagonale représente le cas où le même rendement est obtenu pour les deux procédés. Les molécules situées au-dessus de la diagonale sont donc mieux éliminées par l'ozone, tandis que celles qui sont situées en dessous de la diagonale sont mieux éliminées par le charbon actif. Les deux procédés ozone et charbon actif en grain apparaissent comme performants (*R_w* > 70 %) pour l'élimination de nombreux micropolluants, en particulier les médicaments (bêtabloquants, carbamazépine et diclofénac), un alkylphénol et un pesticide. Les HAP sont mieux éliminés par l'ozone en général que par le charbon actif

(excepté le dibenzothiophène), de même que certains alkylphénols (4-nonylphénols et 4-*tert*-butylphénol). Le charbon actif est plus performant pour l'élimination de l'atrazine et du 4-*tert*-octylphénol.

2.3. Évaluation du coût de traitement à pleine échelle

Au niveau des coûts, il existe de fortes (pour les coûts d'investissement *Capex*, *tableau VI*) à très fortes (pour les coûts de fonctionnement *Opex*, *tableau VII*) disparités entre les cinq procédés étudiés.

Les coûts minimaux sont obtenus pour ozone seul et ozone/H₂O₂ et les coûts maximaux pour les procédés d'oxydation avancée avec des UV (*figure 2*). Le positionnement du charbon actif en grain est variable en

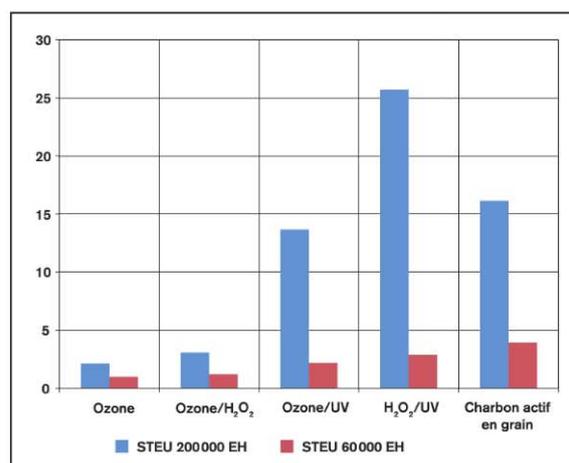


Figure 2. Coûts relatifs sur 20 ans (*Capex* + 20**Opex*) des procédés étudiés, normalisés par rapport au procédé le moins cher (ozone pour la STEU de 60 000 EH)

Capex (k€/m³/h)	Ozone	Ozone/H₂O₂	Ozone/UV	UV/H₂O₂	Charbon actif en grain
STEU 200 000 EH	0,44	0,50	1,25	1,23	1,02
STEU 60 000 EH	1,21	1,27	2,18	1,36	1,28

Tableau VI. *Capex* des différents procédés étudiés pour les deux tailles de STEU considérées

Opex (€/m³)	Ozone	Ozone/H₂O₂	Ozone/UV	UV/H₂O₂	Charbon actif en grain
STEU 200 000 EH	0,01	0,02	0,09	0,17	0,10
STEU 60 000 EH	0,02	0,03	0,05	0,07	0,10

Tableau VII. *Opex* des différents procédés étudiés pour les deux tailles de STEU considérées

fonction de la taille de la STEU : c'est la technologie la plus chère pour la STEU de capacité moyenne (60 000 EH) tandis que pour la STEU de forte capacité (200 000 EH), la technologie la plus chère est UV/H₂O₂. Les procédés ozone seul et ozone/H₂O₂ sont très intéressants pour la STEU de forte capacité, car le coût des ozoneurs n'augmente pas en proportion avec la capacité. Pour les autres procédés, la variation de coût est plus en proportion par rapport à la variation de capacité : pour le charbon actif, par exemple, pour doubler la capacité, il faut doubler la quantité de charbon actif utilisé ce qui augmente en proportion le coût de traitement. Au final, l'ordre de compétitivité est le suivant : ozone seul > ozone/H₂O₂ > ozone/UV > H₂O₂/UV ou CAG, selon la taille de la STEU.

Globalement, pour aboutir à une élimination supérieure à 90 % de la moitié des micropolluants organiques quantifiés en entrée, il faudrait mettre en place une filière complémentaire conduisant à un coût spécifique d'environ 0,02 à 0,20 euro par m³ traités, ce qui correspond à une facture entre 2 et 20 €/EH/an supplémentaires par rapport à une filière classique sans traitement complémentaire.

Ces conclusions sont valables dans les conditions de l'étude et dépendent plus particulièrement du choix

des substances étudiées et des scénarios choisis (micropolluants éliminés, capacité de traitement, filière de traitement et conditions de fonctionnement...).

2.4. Impact environnemental (analyse de cycle de vie) pleine échelle

Pour la STEU de 200 000 EH, le charbon actif a plus de conséquences 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 (figure 3). L'hypothèse selon laquelle le charbon actif était réutilisé n'a pas été évaluée dans ce projet ; elle induirait sûrement une réduction de 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 de 60 000 EH, en revanche, le charbon actif n'est plus le procédé ayant le plus d'impact, 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 (figure 4).

Ces résultats sont valables pour le procédé charbon actif en grain étudié ici et ne sont donc pas forcément

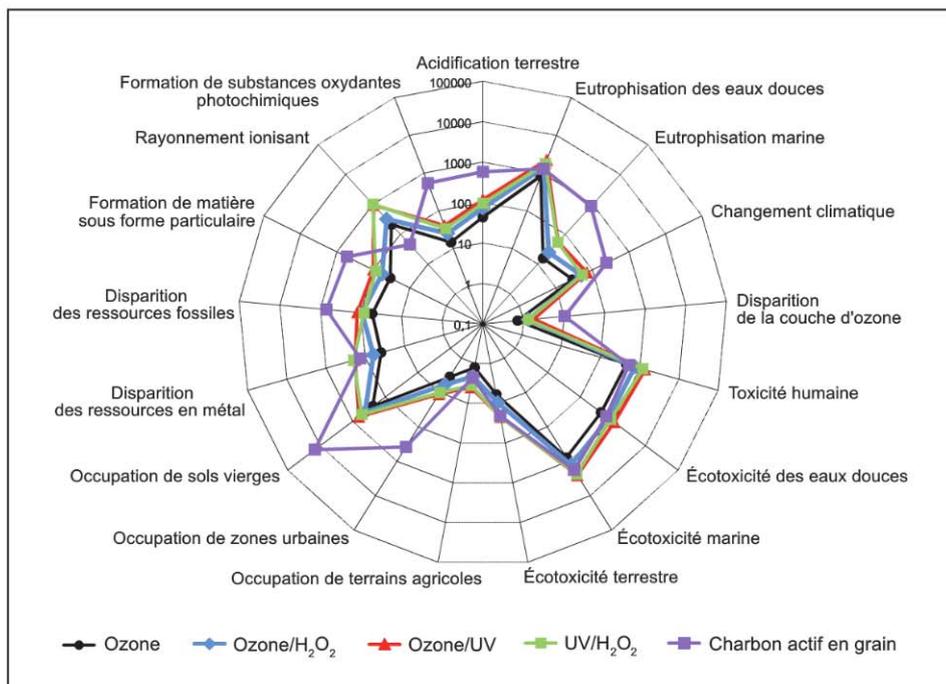


Figure 3. Impacts normalisés pour les cinq procédés étudiés (STEU 200 000 EH)

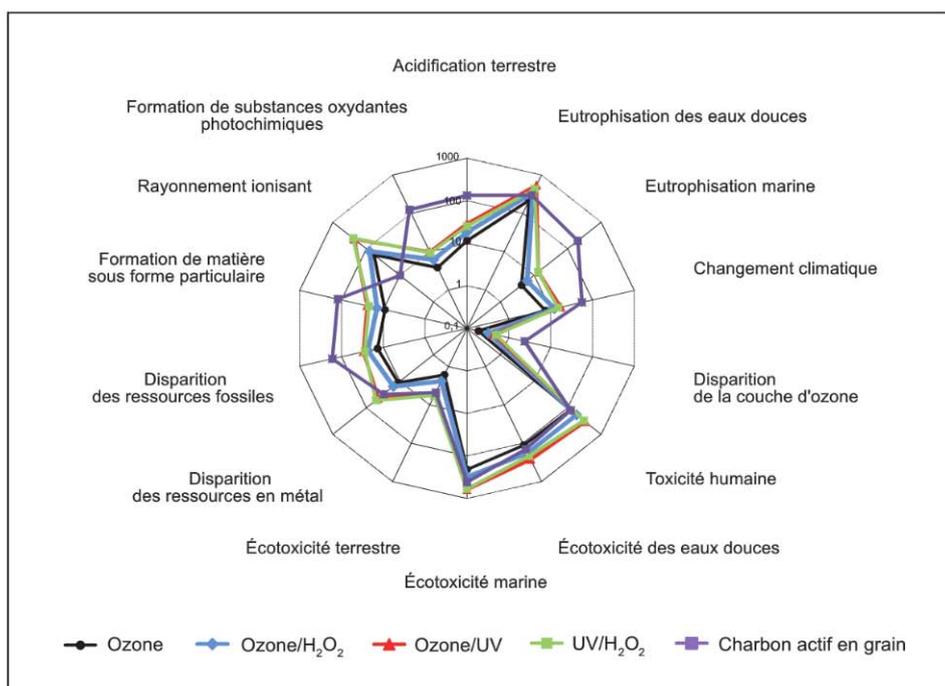


Figure 4. Impacts normalisés pour les cinq procédés étudiés (STEU 60 000 EH), hors occupation des sols

extrapolables aux autres technologies fondées sur le charbon actif (poudre ou micro-grains).

Conclusions

Cette étude complète a permis de faire une évaluation technique, économique et environnementale de cinq procédés complémentaires pour l'élimination des micropolluants réfractaires en sortie d'effluents secondaires de STEU.

Au total, 64 micropolluants ont été analysés dans les échantillons d'eau en entrée et en sortie de traitements complémentaires : les 15 métaux analysés ont été quantifiés dans 100 % des échantillons d'entrée, excepté le cobalt, le cadmium et l'étain ; tous les micropolluants organiques ont été quantifiés dans les échantillons d'entrée, excepté la lincomycine, la sulfaméthazine, la simazine, le pérylène, l'indéno(c-d)pyrène, le dibenzo(a,h+a,c)anthracène et le benzo(g,h,i)pérylène (jamais quantifiés).

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

- L'application d'ozone ou de charbon actif en grain permet un bon abattement complémentaire

($R_w > 70\%$) pour plus de deux tiers des micropolluants organiques analysés dans cette étude. L'ajout de H_2O_2 permet d'augmenter (+ 20 %) ce nombre de substances bien éliminées.

- Cette efficacité a été obtenue dans des conditions compatibles avec une application en STEU :

- pas de renouvellement du charbon actif en grain pendant 6 mois (après filtre à sable et ozone pour la désinfection) ;

- dose d'ozone et temps de séjour faibles ($5\text{ gO}_3/\text{m}^3$, 3 min) après un bioréacteur à membrane ou boue activée + filtre à sable.

- Le choix de la technologie appliquée doit être fait en fonction des micropolluants ciblés à traiter et de la matrice de l'eau à traiter.

- Le traitement avancé a un coût spécifique de 0,02 à 0,20 €/m³ traités selon les technologies étudiées pour atteindre les objectifs définis dans cette étude. 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 Echibioteb (ANR Ecotech 2010) (<http://echibioteb.irstea.fr>) – coordination : Irstea,

partenaires : Cirsee (Suez Environnement), LPTC, Paris Sud 11 UMR 8079, Ineris et Envolveur –, met en œuvre des outils de mesure de la toxicité sur certains des échantillons des campagnes présentées dans ce document. Les résultats de ces essais seront disponibles en 2015 (colloque de restitution final du projet le 3 février 2015).

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence nationale de la recherche (ANR) et l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (Onema) pour leurs soutiens financiers aux projets Amperes et Armistiq. Les auteurs adressent également leurs remerciements à

Philippe Bados, Corinne Brosse, Dominique Gorini, Julie Iaciancio, Paul Lepimpec, Loïc Richard, Hélène Sanejouand, Séverine Schiavone, Caroline Michard, Marion-Justine Capdeville, Eloïse Vray (Irstea), Cyril Gogot, Bruno Barillon, Jean-Claude Alibar, Auguste Bruchet, Adriana Gonzalez, Christophe Boucher, Vincent Pilmis, Grégoire Altounian (Suez Environnement), Pierre Labadie, Patrick Pardon, Sylvie Augagneur (EPOC-LPTC, université Bordeaux 1) pour leurs contributions aux analyses chimiques, aux campagnes de terrain et à l'analyse des résultats. Les auteurs remercient les maîtres d'ouvrage et les exploitants, pour avoir facilité l'accès et aidé à l'instrumentation des sites.

Bibliographie

CHOUBERT J.-M., MARTIN-RUEL S., COQUERY M. (2009) : « Prélèvement et échantillonnage des substances prioritaires et émergentes dans les eaux usées : Les prescriptions techniques du projet de recherche Amperes ». *TSM* ; 4 : 88-101

CHOUBERT J.-M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIÈGE C., ESPERANZA M., SOULIER C., *et al.* (2011) : « Rendements d'élimination de micropolluants par les filières d'épuration conventionnelles et avancées : apports méthodologiques et résultats du projet de recherche Amperes ». *TSM* ; 1/2 : 44-62.

CHOUBERT J.-M., POMIÈS M., BUDZINSKI H., ESPERANZA M., LE MENACH K., NOYON N., *et al.* (2015) : « Peut-on améliorer l'élimination des micropolluants des eaux usées en optimisant le procédé à boues activées ? ». *TSM* ; 3 : 32-51.

COQUERY M., POMIÈS M., MARTIN-RUEL S., BUDZINSKI H., MIÈGE C., ESPERANZA M., *et al.* (2011) : « Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *TSM* ; 1/2 : 25-43.

EC (2013) : Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, 17 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*. Aquaref, 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.

HOLLENDER J., ZIMMERMANN S., HOEPKE S., KRAUSS M., MCARDELL C., ORT C., *et al.* (2009) : « Elimination of

organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with full scale post ozonation followed by sand filtration ». *Environmental Science & Technology* ; 43 : 7862-7869.

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.

KARVELAS M., KATSOYIANNIS A., SAMARA C. (2003) : « Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process ». *Chemosphere* ; 53 : 1201-1210.

MARTIN RUEL S., CHOUBERT J.-M., ESPERANZA M., MIÈGE C., NAVALÓN MADRIGAL P., BUDZINSKI H., *et al.* (2011) : « On-site evaluation of the removal of 100 micropollutants through advanced treatments for reuse applications ». *Wat. Sci. Tech.* ; 63(11) : 2486-2497.

MARGOT J., KIENLE C., MAGNET A., WEIL M., ROSSI L., DE ALENCASTRO L., *et al.* (2013) : « Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon ». *Science of the Total Environment* ; 461-462 : 480-498.

MIÈGE C., CHOUBERT J.-M., RIBEIRO L., EUSÈBE M., COQUERY M. (2009) : « Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions: conception of a database and first results ». *Environmental Pollution* ; 157 : 1721-1726.

PHAM T.T., PROULX S., BROCHU C., MOORE S. (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.

SOULIER C., GABET V., LARDY S., LE MENACH K., PARDON P., ESPERANZA M., *et al.* (2011) : « Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration ». *TSM* ; 1/2 : 63-77.

Résumé

S. BESNAULT, S. MARTIN-RUEL, S. BAIG, B. HEINIGER, M. ESPERANZA, H. BUDZINSKI, C. MIÈGE, K. LE MENACH, L. DHERRET, A. ROUSSEL-GALLE, M. COQUERY

Évaluation technique, économique et environnementale de procédés de traitement complémentaire avancés pour l'élimination des micropolluants

Cet article documente l'élimination de 64 micropolluants (15 métaux et 49 substances organiques) par cinq procédés de traitement complémentaire : adsorption sur charbon actif en grain, ozone, ozone/H₂O₂, ozone/UV et UV/H₂O₂. Des méthodes analytiques validées ont été mises en œuvre, avec de faibles limites de quantification (c'est-à-dire proches du nanogramme par litre) et des incertitudes maîtrisées. Les traitements complémentaires étudiés aux conditions d'application utilisées ont été trouvés efficaces pour l'élimination de la plupart des micropolluants quantifiés dans cette étude, excepté les métaux. Le charbon actif et l'ozone ont permis d'éliminer à plus de 70 % plus de deux tiers des substances organiques quantifiées dans cette étude. L'ajout de peroxyde d'hydrogène à l'ozone a

augmenté le nombre de substances bien éliminées (rendement d'élimination $R_w > 70\%$), mais n'a pas permis d'augmenter le rendement d'élimination des substances réactives à l'ozone. Les autres procédés d'oxydation avancée (ozone/H₂O₂ et UV/H₂O₂) n'ont pas permis d'augmenter le nombre de substances organiques bien éliminées par rapport à l'ozone seul. Les cinq technologies étudiées ont été dimensionnées à pleine échelle afin d'évaluer leurs coûts d'investissement et d'exploitation pour deux 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 d'environ 2 à 20 centimes d'euros par m³ traité, selon la technologie mise en place, la liste des substances choisie et l'objectif visé.

Abstract

S. BESNAULT, S. MARTIN-RUEL, S. BAIG, B. HEINIGER, M. ESPERANZA, H. BUDZINSKI, C. MIÈGE, K. LE MENACH, L. DHERRET, A. ROUSSEL-GALLE, M. COQUERY

Technical, economic and environmental evaluation of advanced tertiary treatments for micropollutants removal

This paper presents the removal of 64 micropollutants from wastewater by 5 tertiary treatment processes : adsorption on activated carbon, ozone, ozone/H₂O₂, ozone/UV and UV/H₂O₂. Several validated analytical methods were used and reached very low limits of quantification (ng/L) and limited uncertainties. The tertiary treatments studied in the conditions applied were found efficient for the removal of most of the compounds analyzed in this study, except metals. Activated carbon and ozone allowed the removal over 70% of 2/3 of the organic micropollutants quantified. The addition of hydrogen peroxide to ozone increased the number of substances well

removed ($R_w > 70\%$), but it did not improve the removal of substances that readily react with ozone. The other AOP (ozone/H₂O₂ and UV/H₂O₂) did not improve the number of substances well removed in comparison with ozone alone. The 5 technologies studied were sized at full scale in order to evaluate their investment and operation costs 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 2 to 20 euros cents per cubic meter treated according to the technology, the list of analyzed compounds and the removal objective.