



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 03-0131/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**ÉTUDE DU DEVENIR ET DE LA TRAITABILITE
DE BOUES SALEES**

- PHASE 1 -

avril 2004

S. ALTMAYER - PROGEPI - LSGC Nancy

INTRODUCTION

L'industrie et les filières de traitement des eaux usées urbaines produisent de grandes quantités de déchets solides ou liquides contenant des sels. Les résidus solides regroupent principalement les boues de station d'épuration, les Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinérateurs d'Ordures Ménagères (REFIOM) et les gâteaux de filtration chargés en sels. Ces déchets posent un problème d'élimination, en effet, ils ne peuvent pas être acceptés dans les filières classiques, stockage, épandage, incinération et recyclage en cimenterie. Ils sont donc placés en Centre d'Enfouissement Technique pour déchets dangereux (classe 1) après avoir subi un processus de stabilisation.

Le but de cette étude était de définir par une recherche bibliographique et une enquête auprès des Eco Industries, des techniques potentielles de traitement des déchets salés solides ou liquides.

Les sels sont constitués par des anions inorganiques comme les carbonates, les chlorures, les sulfates, les fluorures, les nitrates et des cations comme le sodium, le potassium, le calcium et le magnésium. Ces sels forment des combinaisons ioniques solides (sel gemme) dans le sol et le sous sol, ou sont liés avec d'autres composés organiques ou inorganiques dans des complexes moléculaires organiques ou cristallins.

Les principaux flux de rejets salins sont les suivants [24]

- chlorures : environ 4 500 000 tonnes par an,
- sulfates : 435 000 tonnes par an,
- fluorures : 2 300 tonnes par an.

Le flux de chlorures étant de loin le plus important, cette étude a été consacrée au traitement des déchets chlorurés et plus particulièrement, des déchets contenant du chlorure de sodium.

Cette étude se décompose en 3 parties :

- une première partie permet de donner un état de l'art sur la typologie et le gisement des déchets salés, boues et rejets liquides, et sur les réglementations disponibles pour ces déchets,
- Une deuxième partie est consacrée aux potentialités de traitement des résidus solides salés,
- Et une troisième partie permet de faire le point sur les technologies de traitement des effluents liquides.

I. POSITIONNEMENT DE L'ETUDE

Les chlorures sont, avec environ 4 680 000 tonnes produites par an, de loin le sel le plus rejeté dans l'environnement.

Les chlorures n'ont pas un impact direct sur les écosystèmes, organismes, bien et matériel, mais ils agissent par le biais du déplacement des équilibres physiologiques et physico-chimiques régissant la stabilité des milieux, ce qui se traduit par le stress osmotique, la mobilisation de substances polluantes, la destruction des sols et la corrosion par effet galvanique.

La majeure partie des rejets chlorurés se situe au Nord-est de la France qui concentre l'essentiel des industries extractives de sel et des industries de chimie minérale associées et qui, de plus, est une des régions où les hivers sont les plus rigoureux.

Les principales sources de rejets chlorurés sont :

- les effluents industriels (3 275 600 tonnes par an), la majeure partie provenant des industries de la potasse et de la fabrication du carbonate de soude. La fermeture des Mines de Potasse d'Alsace va permettre de diminuer la quantité de ces rejets.
- l'utilisation de sel sur les routes (de 400 000 à 1 000 000 de tonnes de sel épandu chaque année), les quantités de sels utilisés varient de manière très importante selon la rigueur de l'hiver.
- les eaux usées domestiques (710 000 tonnes par an)

Ces rejets ont des concentrations très variées qui peuvent atteindre 200 g/L.

Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de réglementation nationale sur les taux de rejets en chlorures. Seuls les gros producteurs font l'objet d'arrêtés préfectoraux. Les entreprises du bassin du Rhin doivent également suivre la convention de Bonn (1976) destinée à protéger le Rhin des excès de rejets en sel.

Une enquête menée auprès des industriels producteurs de rejets salés a permis de déterminer le devenir de ses effluents. Ils sont :

- soit envoyés vers une station d'épuration urbaine, lorsqu'ils sont en quantité assez faible. Ils subissent alors une dilution avec les effluents ménagers et ne semblent pas poser de problème au niveau des stations.
- soit épurés de leurs métaux lourds et de leur pollution organique puis rejetés, dans la plupart des cas, à la rivière, les normes imposées à l'industriel semblant alors s'adapter aux quantités rejetées.

Peu d'industriels sont à l'heure actuelle sensibilisés au problème des rejets de chlorures. Les teneurs en sels des boues produites ne sont que rarement mesurées. Les données récoltées sur

la production de boues salées ne permettent donc pas de réaliser un bilan réaliste de la situation.

Du point de vu des résidus solides salés, la quantification est difficile :

- pour les REFIOM, les quantités produites par l'incinération des ordures ménagères sont de l'ordre de 300 000 à 600 000 tonnes par an. Ils contiennent des concentrations en chlorures aux environs de 18 g/kg MS.
- Pour les boues, la présence de sel n'est que rarement mesuré, il ne nous a pas été possible, ni par la littérature, ni par une enquête auprès des industriels rejetant des chlorures, d'établir un bilan réaliste des quantités de boues salées produites et de leur composition.

D'une manière générale, une sensibilisation au problème des rejets salés commence seulement à naître chez les industriels.

II. TRAITEMENT DES RESIDUS SOLIDES

Le traitement des résidus solides salés peut être réalisé par :

- déshydratation : cette méthode peut être utilisée pour les composés de faible siccité (boue). L'élimination de l'eau devrait permettre de diminuer la concentration en sel. La technique la plus prometteuse semble être l'électro-osmose. En effet, ce procédé permet une déshydratation importante et joue également sur l'élimination des chlorures. La littérature ne permet cependant pas de conclure quant à son effet sur les quantités de sels.
- Electroremédiation : ce procédé peut être utilisé pour les solides à forte siccité, il consiste à extraire les polluants d'une matrice poreuse par la création d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Cette méthode est appliquée pour l'élimination des métaux des sols et pour le dessalement des bétons. Les calculs réalisés pour le dessalement de résidus salés par cette méthode montrent qu'elle nécessite un temps très long et qu'elle est très consommatrice d'énergie,
- Lavage : cette technique permet d'éliminer les chlorures par des lavages successifs à l'eau. Elle est utilisée pour le dessalement des œuvres d'art et des sables extraits du milieu marin.

Industriellement, il existe très peu de solution pour les résidus solides salés. Seuls Resolest et EDF ont développés des techniques pour ce type de déchets.

RESOLEST est un centre de traitement des résidus sodiques d'épuration des fumées. Ce centre permet d'extraire la saumure des REFIOM et de l'envoyer en soudière pour la fabrication du carbonate de soude.

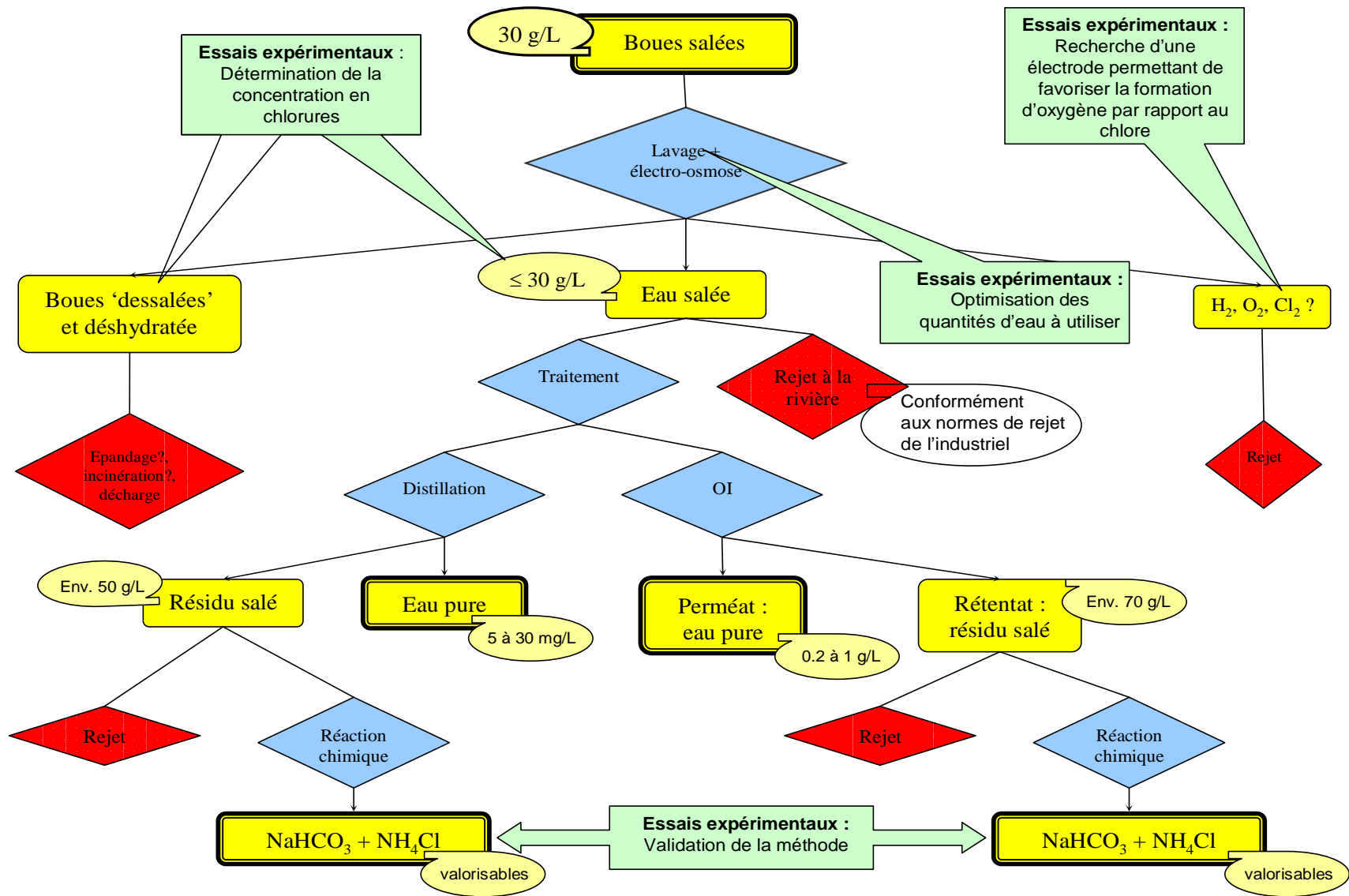
EDF travaille sur un pilote de dessalement des boues. Ce pilote combine le lavage et l'électro-osmose, combinaison de techniques qui semble prometteuse pour le traitement des boues salées.

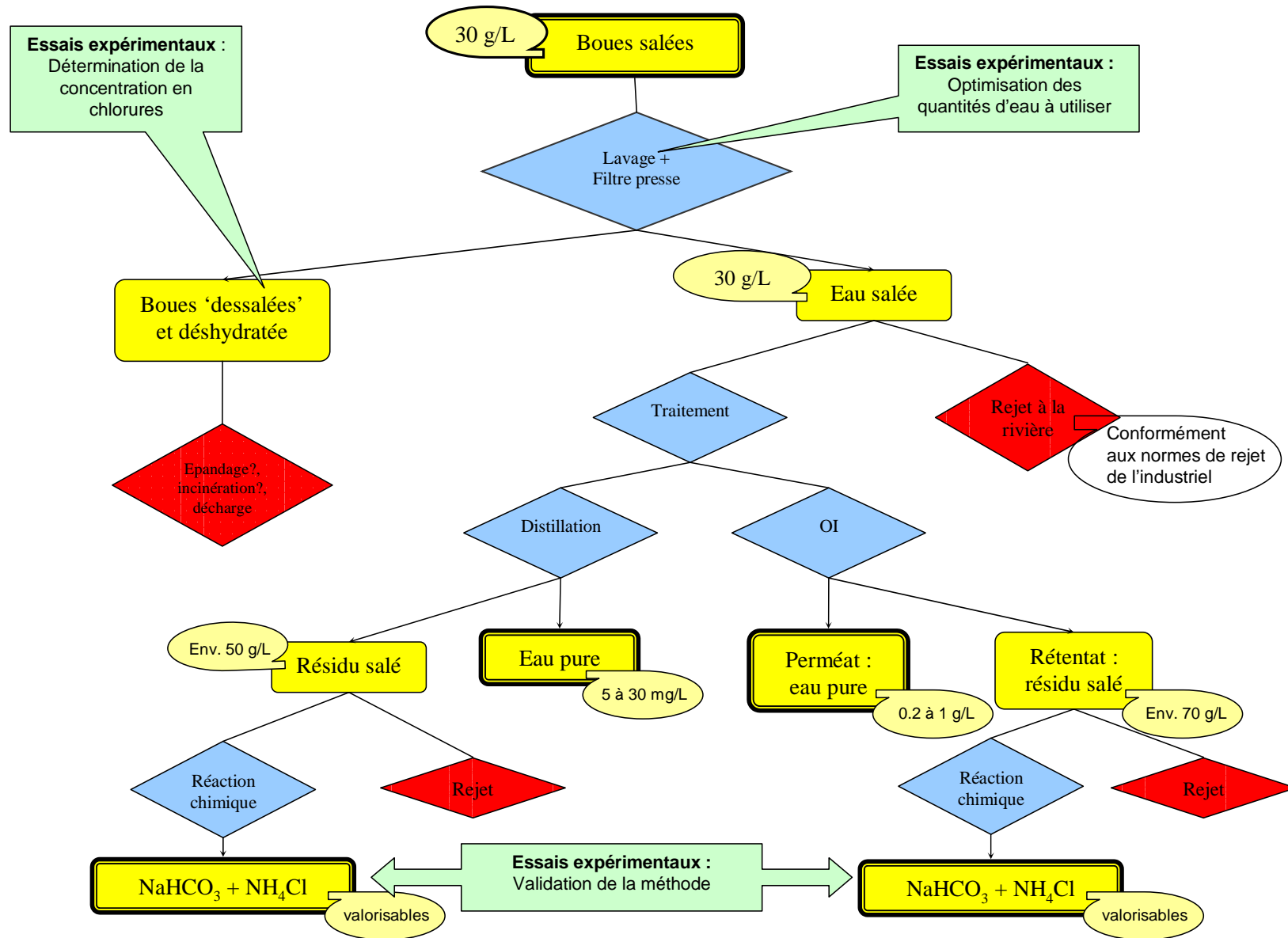
Devant le peu d'informations fournies par la littérature, la réalisation d'essais expérimentaux est nécessaire afin :

- d'étudier l'évolution de la concentration en sel dans les boues au cours d'une déshydratation,
- de suivre la quantité de sel dans les boues au cours d'une électro-osmose,
- de déterminer les techniques de lavage permettant l'élimination des chlorures et d'en déduire les quantités d'eau nécessaire et la nature des rejets de ce procédé,
- de tester le couplage électro-osmose/lavage

Ces essais devraient permettre de conclure quant à la viabilité des procédés aussi bien d'un point de vue technique qu'économique.

Les figures suivantes résument les schémas de traitement envisageables pour le traitement d'une boue biologique salée en mettant en évidence les points où des essais expérimentaux sont nécessaires pour conclure sur la validité des techniques.





III. METHODES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS LIQUIDES

Les techniques de dessalement des effluents salés sont plus nombreuses. En effet, le besoin de dessaler l'eau de mer a permis de développer un grand nombre de procédés.

Industriellement, les techniques utilisées pour le dessalement de l'eau de mer ou des eaux saumâtres sont la distillation, l'osmose inverse et l'électrodialyse et plus rarement la congélation. D'autres procédés sont à l'étude pour le dessalement, il s'agit de procédés membranaires tel que la nanofiltration, les membranes liquides, l'électrolyse par procédé à membranes, la thermo-osmose et la piezodialyse, ou encore, de procédés utilisant l'oxydation humide en conditions supercritiques, des réactions chimiques ou la précipitation.

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques des techniques utilisables pour le dessalement des effluents chargés en sel.

L'investissement spécifique (dollars par m³/ jour de capacité installée) correspond au coût de l'usine et au frais de propriétaire (études préliminaires, achat du terrain, prise d'eau de mer, tuyauterie...).

Technique	Niveau de développement	Avantages	Inconvénients	Coûts
Distillation	*Industriel *Développement important du procédé multiple effet à tubes arrosés	*coût indépendant de la salinité de l'effluent *pas de prétraitement coûteux *salinité résiduelle très faible (5 à 30 mg/L)	Dépense énergétique	Investissement* : De 1100 à 2500 \$ US par m ³ /j Fonctionnement : Env 1.5 \$/m ³
Electrodialyse	Industriel	* intéressante uniquement pour les eaux saumâtres	*Risque de colmatage irréversible par les matières organiques *Fonctionne uniquement pour les salinités faibles (1 à 2.5 g/L) * Salinité finale > 300 mg/L	Investissement (pour effluent peu chargé) : Env. 400 \$ US par m ³ /j Fonctionnement : De 0.25 à 1.5 \$/m ³ pour des salinités entre 1 et 7 g/L de chlorures
Osiose inverse	* Industriel * Procédé rival de la distillation pour le dessalement de l'eau de mer	* faible consommation énergétique * gamme de capacité large	* sensible au colmatage * Fonctionne uniquement pour les salinités < 45 g/L.	Investissement* : De 1000 à 2000 \$ US par m ³ /j Fonctionnement : De 0.4 à 0.7 \$/m ³ pour des salinités entre 1 et 7 g/L de chlorures
Nanofiltration	En développement pour le dessalement	Réduction de la pression à appliquer et donc de l'énergie à fournir par rapport à l'osiose inverse	sensible au colmatage	

* : ce coût correspond au traitement de l'eau de mer (charge en sels : environ de 35 g/L de chlorures)

Comparatif des différentes techniques de dessalement des effluents liquides

INTRODUCTION

Industrial processes and wastewater treatment units produce great amounts of solid and liquid salty wastes. The solid wastes are mainly sewage sludge, residue of treatment of fumes from incineration and salty filtration cakes. These wastes set a problem for their disposal. Indeed, the classical ways for wastes (storage, spreading, incineration or valorisation in cement factories) do not accept them. They are therefore put in a rubbish dump for dangerous wastes after a stabilisation step.

The objective of this study is to define, through a bibliographical study and an industrial research, processes that could be interesting for the treatment of solid or liquid salty wastes.

The salts consist of inorganic anions like carbonates, chlorides, sulfates, fluorides, nitrates, and cations like sodium, potassium, calcium and magnesium. The main amounts of salty wastes are the following:

- chlorides : about 4,500,000 tons per year
- sulfates : about 430,000 tons per year
- fluorides : about 2,300 tons per year

As the most important amount of salt is chloride, this study is devoted to the treatment of chloride wastes and particularly wastes containing sodium chloride.

This study includes three parts:

- the first one presents a state of art on the salty wastes, sludge and liquid wastes: amount, sources, existing rules available on this type of wastes.,
- the second one is about the possible treatments for salty solid wastes,
- the third one describes the technical solutions for the treatment of salty liquid wastes.

I. STATE OF THE STUDY

With about 4,680,000 tons per year, chloride is the most rejected salt in the environment.

The chlorides do not have a direct impact on ecosystems, on living organisms and materials but they move the physiologic and physicochemical balances. Therefore, they cause osmotic stress, destruction of the soils and corrosion by galvanic effect.

The main source of chloride wastes is situated in the North East of France. Indeed, this region gathers the main industries for salt extraction and for mineral chemistry associated. Moreover, this is a region where winters are very rigorous.

The main sources of chloride wastes are:

- Industrial waste (3,275,600 tons per year). The main part comes from the industry of potasse and from the production of carbonate of soda. The shutdown of the “mines de potasse d’Alsace” will contribute to the reduction of chloride wastes,
- The use of salt on the roads (from 400,000 to 1,000,000 tons per year). The amount of salt used depends greatly on the rigour of the winter,
- Domestic wastewater (710,000 tons per year).

The concentrations of these wastes are various and can reach 200 g/L.

Up to now, there is in France no national law concerning the discharge rate of chloride. Only industries that produce a great amount of chloride must follow prefectural laws. The industries on the Basin of the Rhine must also follow the Bonn Convention (1976) to protect the river of the excess of salt.

The survey realised with industrials who produced salty wastes allowed determining the became of these wastes. They are:

- Either sent to the wastewater treatment plant, when they are in weak amount. They are diluted with the urban wastewater and don't seem to cause problems.
- Or cleaned of heavy metals and organic pollution and then they are thrown in the river following the specific norms established by the regulation.

At present time, few industrials are aware of the problem of chloride wastes. The amount of salt in the sludge is rarely quantified. The collected data concerning the amount of salty sludge did not allowed realising a realistic assessment.

For the solid salty residue, the assessment is difficult:

- For the residue of treatment of fumes from incineration, the amounts produced are about 300,000 to 600,000 tons per year. They contain concentration of chloride of about 18 g/kg of SS.
- For the sludge, the amount of salt in the sludge is rarely quantified. We could not realised an assessment nor by using the literature or by questioning the industrials.

In order to conclude with this part, we can say that industrials have just begun to be aware of the problematic of salty wastes.

II. TREATMENT OF SOLID SALTY WASTES

The treatment of salty solid residue can be realised by:

- Dewatering: this process can be used for the compounds with great moisture content (sludge). Water removal could permit to decrease salt concentration. The most promising technology seems to be the electro-osmosis. Indeed, this process allows reaching a high decrease of moisture content and allows removing ions chloride too. However, the data available in the literature do not allow concluding about its effect on the amount of salt in the sludge.
- Electroremediation: this process can be used for solid with weak moisture content. The pollutants are extracted from the solid by the application of a voltage to the porous medium. This method is used for the desalting of soils and concrete. However, the calculations realised for this process show that this method is costly and needs a lot of time.
- Washing: this process allows removing chlorides by successive washings with water. It is used for the desalting of works of art and sea sand.

At industrial scale, there are few solutions for the treatment of salty solid wastes. Only RESOLEST and EDF develop solutions for this kind of residue.

RESOLEST is a centre for the treatment of sodic residue of fumes purification. This company extracts the salt from the residue of treatment of fumes from incineration and sends it to the factory Solvay to Dombasles that produces carbonate of soda.

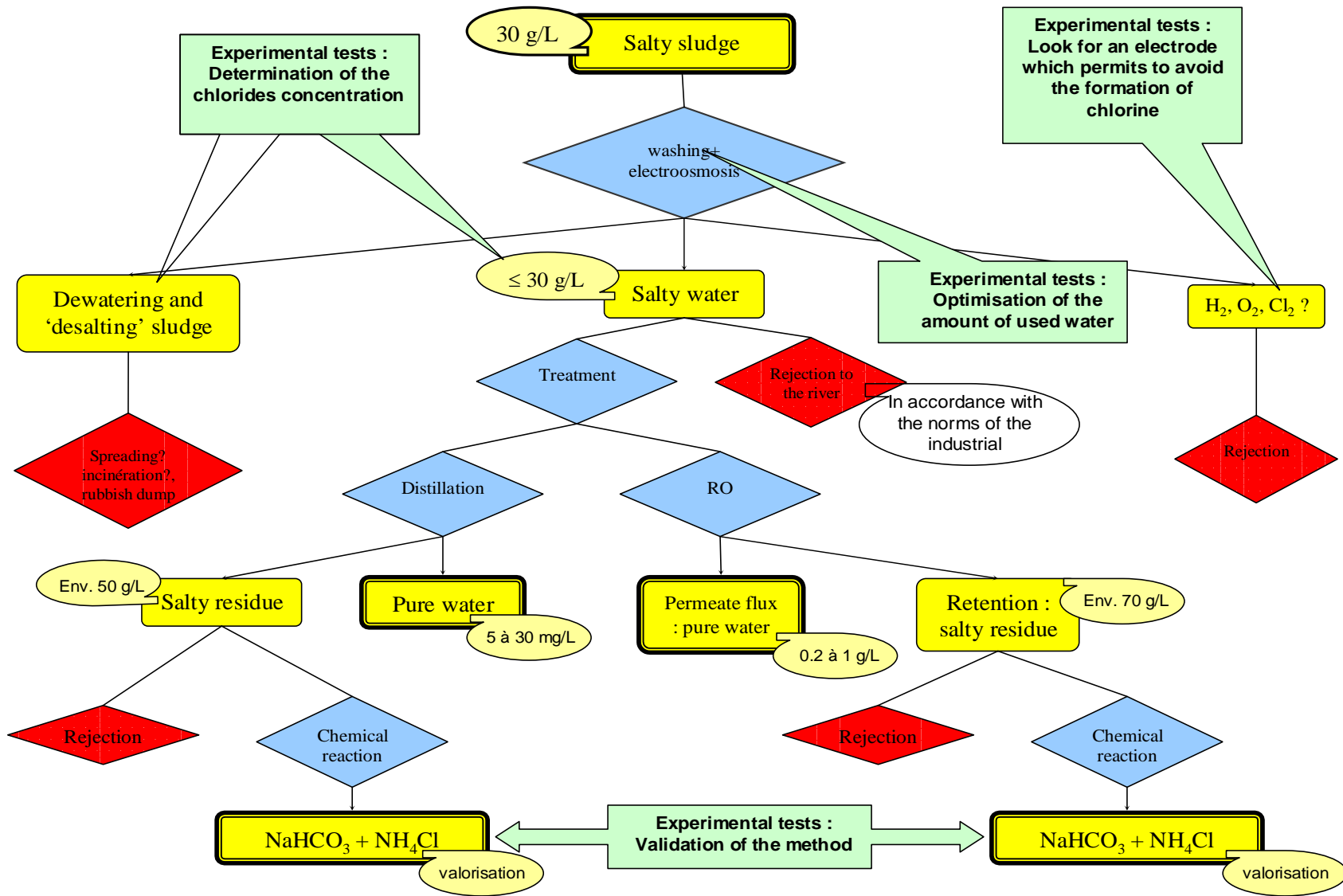
EDF works on a process for the desalting of sludge that uses washing and electro-osmosis.

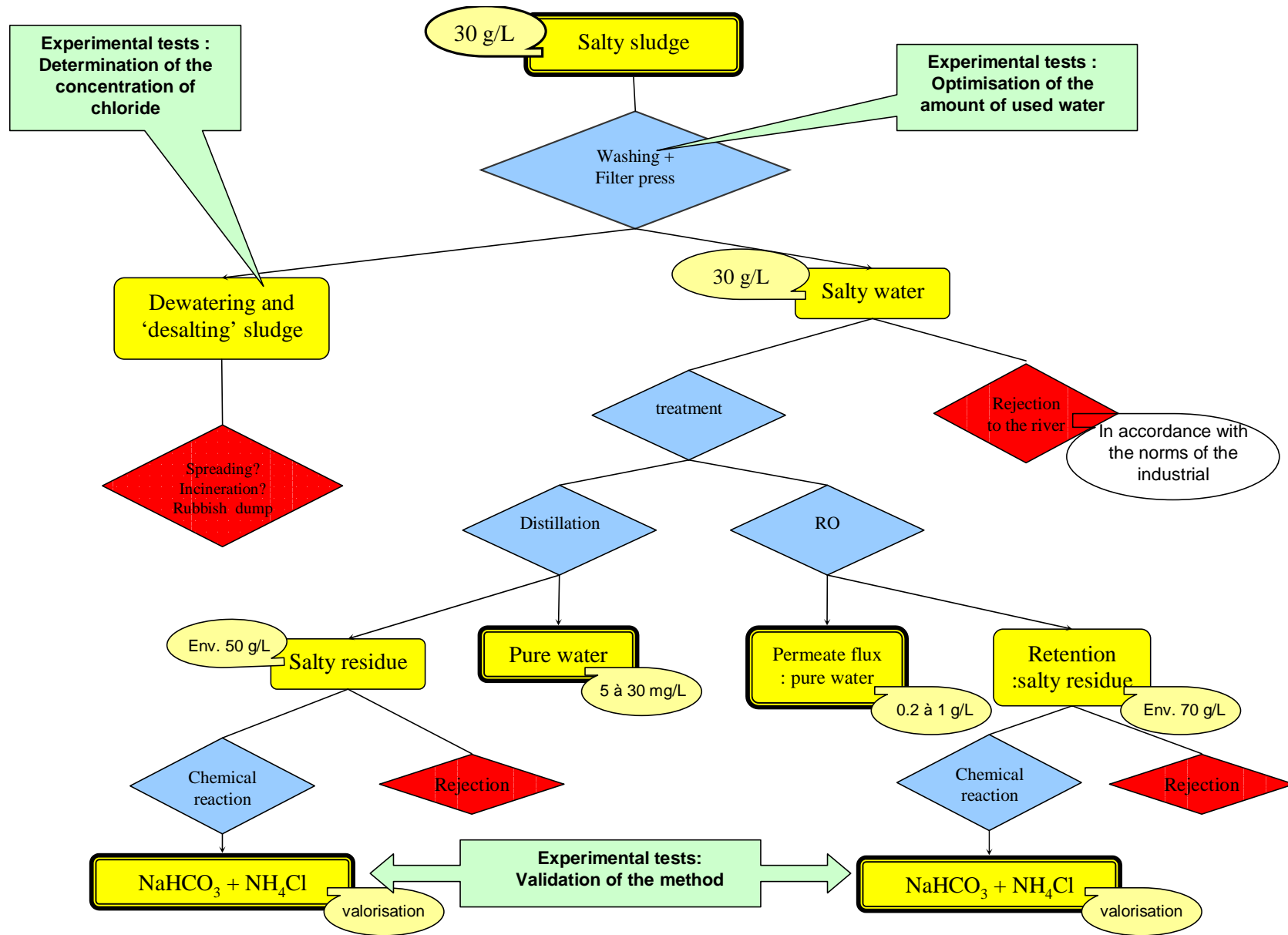
The literature gives us little information about the desalting of solids. Therefore, the carrying-out of experimental tests is required:

- To study the decrease of salt concentration in the sludge during a dewatering,
- To follow the amount of salt in the sludge during an electro-osmosis,
- To choose the washing processes allowing the removal of chlorides and to determine the amount of water necessary for the washing,
- To test the use of washing and combined electroosmosis.

These experimental tests can allow concluding about the viability of the processes.

The following figures summarise the treatments that can be used for the desalting of a biological sludge.





III. TREATMENT OF SALTY LIQUIDS

The methods for the treatment of salty liquids are numerous because of the need of desalting of seawater. At industrial scale, the processes used for the desalting of seawater are distillation, reverse osmosis, electrodyalyse, and more rarely, freezing. Other processes are studied at present time for the desalting. It deals with processes like nanofiltration, liquid membranes, electrolyse with membrane, thermo-osmosis, piezodyalyse, processes using wet oxidation under supercritical conditions, chemical reactions or precipitation.

The following table summarises the main characteristics of the processes used for the desalting of salty liquids.

The specific investment ($\$/\text{m}^3\cdot\text{day}$) is about the cost of the factory and proprietary costs (preliminary studies, buy of the site, pipes...)

Process	Development level	Advantages	Drawbacks	Costs
Distillation	Industrial	*cost independent of the concentration of salt in the liquid * pre-treatment not necessary *weak residual salinity (5 to 30 mg/L)	High cost of energy	Investment* : from 1,100 to 2,500 \$ US par m ³ /d working : about 1.5 \$/m ³
Electrodialyse	Industrial	Interesting for water with weak amount of salt	*risk of fouling by organic substances *only for weak amount of salt (1 to 2.5 g/L) * final salt concentration > 300 mg/L	Investment (for weak salt concentration) : About 400 \$ US m ³ /d Working from 0.25 to 1.5 \$/m ³ for chloride concentrations between 1 and 7 g/L
Reverse osmosis	* Industrial * concurrent process of distillation for the desalting of seawater	* weak cost of energy * broad range for capacity	* sensitive to fouling * only for salt concentration < 45 g/L.	Investment* : from 1000 to 2000 \$ US m ³ /d Working : from 0.4 to 0.7 \$/m ³ for chloride concentrations between 1 and 7 g/L
Nanofiltration	Under development for desalting	Weak costs of energy compared to reverse osmosis	Sensitive to fouling	

* : this cost is about the treatment of seawater (concentration of salts : about 35 g/L of chlorides)

Comparison between different processes for treatment of salty liquids