

Les procédés de concentration des effluents aqueux

Etat de l'art



**LES PROCEDES DE CONCENTRATION
DES EFFLUENTS AQUEUX**

ÉTAT DE L'ART

RAPPORT FINAL

mars 2013

A. BAZERLI, L. ESNULT - ECOGEOSAFE



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Les procédés de concentration des effluents aqueux. Etat de l'art, 2013, 144 p, n°11-0332/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2013

RESUME

La concentration des effluents produits par les ICPE présente des avantages en termes de coûts à la fois de transport et énergétiques grâce à la réduction de volume à traiter.

Ce rapport présente un état de l'art des procédés de concentration des effluents industriels aqueux. L'étude ne porte pas sur la concentration des boues mais uniquement sur les effluents liquides.

Ce document rappelle la réglementation relative aux effluents et les normes actuelles de rejets des effluents ainsi que les conditions d'admission des déchets liquides en centre de traitement.

L'état de l'art est proposé sous la forme d'un inventaire technico-économique qui fournit des informations :

- techniques : phénomènes physiques mis en jeu, principe du procédé,
- pratiques : domaines d'applications, avantages, performances, limites et inconvénients,
- économiques : données sur les consommations énergétiques, données économiques (coûts de certaines installations, consommables ou opérations de maintenance).

Les procédés étudiés sont :

- les procédés thermiques d'évapoconcentration,
- les procédés membranaires,
- les procédés mécaniques et physico-chimiques.

Des études de cas particuliers sont détaillées, balayant la plupart des polluants étudiés dans ce rapport : les lixiviats de centre de stockage, les effluents de la mécanique et de traitement de surface, et enfin les digestats de méthanisation.

MOTS CLES

Effluents liquides, procédés, concentration, évapoconcentration, membranes, lixiviats, effluents de la mécanique, effluents de traitement de surface, digestats de méthanisation

SUMMARY

Waste water concentration des effluents leads to a reduction of the costs of transportation and energy consumption due to the volume reduction.

This report is a state of art study about waste water concentration processes. It deals with liquid, toxic industrial waste water, excluding sludge.

Regulation about industrial waste water is presented, together with current standard for rejection in the environment and admission conditions for liquid waste in treatment plants.

The study is organized as a techno-economic inventory providing:

- technical information about physical phenomena and process principle,
- practical data : applications areas, advantages, performances, limits and disadvantages,
- Economical data: energy consumption varied costs (e.g. plants, consumables or maintenance cost).

The processes presented in this study are :

- thermal process of evapoconcentration,
- membrane processes,
- mechanical and physicochemical processes.

In order to present more accurate results, three examples are detailed: landfill leachate, mechanical waste water from mechanic industries and surface treatment industries and digestate from anaerobic digestion.

KEYWORDS

Waste water, processes, concentration, evapoconcentration, membranes, landfill leachate, effluents waste water from mechanic industries and surface treatment industries, estate from anaerobic digestion.

SOMMAIRE

1. Introduction générale.....	12
1.1. Contexte de l'étude.....	12
1.2. Objectif de l'étude.....	13
2. Réglementation relative aux rejets d'effluents liquides.....	16
3. Les procédés de concentration.....	20
3.1. L'évaporation.....	20
3.1.1. Les différents types de procédé d'évaporation.....	22
3.1.1.1. Compression Mécanique de Vapeur (CMV).....	22
3.1.1.2. Evapoconcentrateur à Pompe à Chaleur (PAC).....	24
3.1.1.3. Simple et Multiples Effets.....	26
3.1.1.4. La thermocompression de vapeur (TC).....	28
3.1.2. Les différents types d'évaporateurs.....	29
3.1.2.1. Evaporateurs à flot tombant ou film descendant.....	29
3.1.2.2. Evaporateurs à film montant (circulation naturelle).....	30
3.1.2.3. Evaporateurs à circulation forcée.....	31
3.1.2.4. Evaporateurs à Plaques.....	32
3.1.2.5. Évaporateurs rotatifs ou à couches minces.....	33
3.1.3. Conclusions et limites des procédés d'évaporation.....	34
3.2. Les procédés de cryoconcentration.....	36
3.3. Les procédés membranaires.....	38
3.3.1. Principe et généralités.....	38
3.3.2. Techniques baromembranaires.....	42
3.3.2.1. la microfiltration et l'ultrafiltration.....	42
3.3.2.2. la nanofiltration.....	42
3.3.2.3. l'osmose inverse.....	43
3.3.2.4. Récapitulatif et conclusions sur les techniques baromembranaires.....	44
3.3.3. Techniques électromembranaires.....	48
3.3.4. Pervaporation.....	50
3.3.5. Procédés en développement.....	51
3.3.5.1. Distillation membranaire sous vide (DMV).....	51
3.3.5.2. Osmose directe.....	51
3.4. Les procédés mécaniques et physicochimiques.....	54
3.4.1. Séparation mécanique.....	54
3.4.1.1. Décantation.....	54
3.4.1.2. Centrifugation.....	56
3.4.1.3. Filtration.....	57
3.4.1.4. Comparaison entre la décantation, la centrifugation et la filtration.....	59
3.4.1.5. Flottation.....	60
3.4.2. Procédés physico-chimiques.....	64
3.4.2.1. Coagulation.....	64
3.4.2.2. Flocculation.....	66
3.4.2.3. Electrocoagulation.....	66
3.4.2.4. Précipitation.....	68
3.4.2.5. Cristallisation.....	70
3.4.2.6. Electrolyse.....	72
3.4.2.7. Adsorption.....	74
3.4.2.8. Echange d'ions.....	78
3.4.2.9. Déshuilage.....	80
4. Etudes de cas.....	83

4.1. Les lixiviats de centre de stockage.....	83
4.1.1. Contexte et réglementation	83
4.1.2. Réglementation.....	83
4.1.3. Composition chimique des lixiviats.....	85
4.1.4. Concentration des lixiviats.....	85
4.1.4.1. Procédés biologiques	86
4.1.4.2. Procédés physico-chimiques.....	88
4.1.4.3. Procédés Membranaires	89
4.1.4.4. Procédés thermiques.....	95
4.1.5. Procédés innovants	96
4.2. Les effluents de la mécanique et traitement de surface.....	98
4.2.1. Réglementation.....	98
4.2.2. Les effluents de la mécanique.....	98
4.2.2.1. Composition chimique	98
4.2.2.2. Concentration par procédé thermique.....	98
4.2.2.3. Concentration par procédés membranaires	100
4.2.2.4. Traitements biologiques	101
4.2.2.5. Bioréacteur à membranes	101
4.2.3. Cas des effluents de traitement de surface.....	102
4.2.3.1. Composition chimique	102
4.2.3.2. Concentration par procédés thermiques	102
4.2.3.3. Concentration par procédés membranaires	103
4.2.3.4. Concentration par résines échangeuse d'ions	104
4.2.3.5. Concentration par cristallisation des bains de rinçage.....	104
4.2.4. Comparaison de ces procédés.....	104
4.2.5. Procédés innovants	105
4.3. Les digestats de méthanisation	108
4.3.1. Caractéristiques des digestats en fonction des types de méthanisation.....	108
4.3.2. Gestion et traitement du digestat.....	109
4.3.2.1. Caractéristiques des jus de digestat	109
4.3.2.2. Traitement des jus de digestat	109
4.3.3. Conclusion générale.....	112
5. Synthèse et discussion.....	114
6. Conclusion	124

Figures

Figure 1: Schéma de principe de fonctionnement type d'un évaporateur à CMV.....	22
Figure 2: schéma de principe de fonctionnement d'un évapoconcentrateur à PAC	24
Figure 3: évolution des consommations d'évaporateurs à CMV ou PAC en fonction du débit à traiter (à partir des données commerciales de ADB; AFIG - FOESSEL; AlfaLaval; APV; Bachiller; Biome; Bjorn Evaporator; C&G; CARE; CondorChem Envitech; Corelec Environnement; DLK Technologies; Ecobome Industrie; ECOTECNO; ENCON; Entropie (Groupe Veolia); France évaporation ; GEA Wiegand ; Geysers France ; H2O ; Hydrolitalia ; Hytec Environnement ; Irrigaronne ; KMU France ; LOFT-gmbh ; MKR ; ONDA ; Ridel Environnement ; SatilConcept ; Schulz + Partner ; Shachi ; SILEX INTERNATIONAL ; Sita FD ; Sulzer ; TECAM ; TetraPak ; TMW ; Veolia ; Vivlo)	25
Figure 4: évolution des coûts d'évaporateurs à CMV ou PAC en fonction du débit supportable (à partir des données commerciales de ADB; AFIG - FOESSEL; AlfaLaval; APV; Bachiller; Biome; Bjorn Evaporator; C&G; CARE; CondorChem Envitech; Corelec Environnement; DLK Technologies; Ecobome Industrie; ECOTECNO; ENCON; Entropie (Groupe Veolia); France évaporation ; GEA Wiegand ; Geysers France ; H2O ; Hydrolitalia ; Hytec Environnement ; Irrigaronne ; KMU France ; LOFT-gmbh ; MKR ; ONDA ; Ridel Environnement ; SatilConcept ; Schulz + Partner ; Shachi ; SILEX INTERNATIONAL ; Sita FD ; Sulzer ; TECAM ; TetraPak ; TMW ; Veolia ; Vivlo)	25
Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à multiples effets à co-courant.....	26
Figure 6 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à thermocompression	28
Figure 7 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à flot tombant	29
Figure 8 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à film montant	30
Figure 9 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à film montant en circulation forcée	31
Figure 10 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à plaques	32
Figure 11 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à couches minces	33
Figure 12: schéma de circulation et de montage d'un module membranaire plan (figure issue des Techniques de l'Ingénieur).....	39
Figure 13: vues schématiques d'un module membranaire spiralé (figure issue des Techniques de l'Ingénieur).....	40
Figure 14: exemple d'un module membranaire tubulaire (photos issues des Techniques de l'Ingénieur)	40
Figure 15: vues schématiques d'un module membranaire à fibres creuses (figure issue des Techniques de l'Ingénieur).....	40
Figure 16: schéma de principe de l'électrodialyse (figure issue des Techniques de l'Ingénieur)	48
Figure 17 : schéma de principe de l'électrodialyse à membrane bipolaire pour la production d'acide et de base (figure techniques de l'Ingénieur).....	49
Figure 18: schéma de principe d'une unité de pervaporation (figure Techniques de l'Ingénieur)	50
Figure 19: fonctionnement schématique de la distillation membranaire sous vide.....	51
Figure 20: principe de fonctionnement de l'osmose directe.....	52
Figure 21: schéma de principe d'un filtre à sable.....	57
Figure 22: schéma de principe d'un filtre presse à bandes.....	57
Figure 23: schéma de principe d'un filtre presse.....	58
Figure 24: schéma de principe d'un filtre rotatif sous vide	58
Figure 25: schéma de principe de la flottation (figure Techniques de l'Ingénieur).....	60
Figure 26 : Schéma de principe d'une installation de traitement physico-chimique par aéroflottation avec recyclage de l'effluent (figure Techniques de l'Ingénieur).....	61

Figure 27: Schéma de principe de l'électroflottation (figure Techniques de l'Ingénieur)	62
Figure 28: différents phases de la floculation (figure Techniques de l'Ingénieur).....	66
Figure 29 : Schéma d'un cristallisateur	70
Figure 30: Schéma de principe du procédé de l'électrolyse simple (figure Techniques de l'Ingénieur).....	72
Figure 31: Différents types d'électrolyseurs (EDF) (figure Techniques de l'Ingénieur).....	73
Figure 32: Photo d'une configuration typique d'une installation d'osmose inverse à 2 étages avec lagunage des lixiviats, rejet direct du perméat et re-infiltration du concentrat (72 m ³ /j, CSDU Pays des Graves, Hautes-Pyrénées, Commune de Lourdes, France, mise en service en 2004)	92
Figure 33 : Photo d'une configuration typique d'une installation d'osmose inverse à 2 étages avec réservoirs de lixiviats, rejet direct du perméat et ré-infiltration du concentrat (350 m ³ /j, lixiviat Niemark, Luebeck Germany, mis en service en 1999).....	92
Figure 34 : Photo d'une configuration typique d'une installation d'osmose inverse à 2 étages avec lagunage du perméat (140 m ³ /j, CSDU de Tondela, Portugal, mise en service 2004)	92
Figure 35 : Photo d'une configuration typique d'une installation d'osmose inverse à 2 étages avec lagunage aéré des lixiviats, rejet direct du perméat et ré-infiltration du concentrat (120 m ³ /j, CSDU de Rebat à Amarante, Portugal, mise en service en 2001).....	92
Figure 36: Schéma de fonctionnement d'un module Disc Tube™ (schéma Pall Corporation).....	93
Figure 37: chaine de traitement commercial de traitement des lixiviats (société OVIVE)	95
Figure 38 : Schéma de la filtration membranaire (UF) pour les fluides de coupes. D'après V Laforest, « Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets » Techniques de l'Ingénieur, g0270.	101
Figure 39 : efficacité du bioadsorbant sur des effluents de traitement de surface, D'après B. Sancey « La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels » Journal of Water Science, vol. 23, n°3, 2010, p. 275-287	105
Figure 40 : Procédés membranaires pour la purification des jus (T. Bakx 2009)	110
Figure 41 : Système d'épuration par précipitation de struvite (T. Bakx 2009)	111

Tableaux

Tableau 1: valeurs limites de rejet dans le milieu naturel (arrêté du 2 février 1998)*	17
Tableau 2: Gammes d'utilisation de membranes céramiques et organiques	39
Tableau 3: Performances des différents types de modules membranaires	41
Tableau 4: récapitulatif sur le fonctionnement et les applications des procédés baromembranaires... ..	45
Tableau 5: exemples d'applications industrielles de décanteurs	55
Tableau 6 : Investissements moyens (2002) pour une clarification en fonction des débits de production (d'après Techniques de l'ingénieur, J 3 452)	55
Tableau 7: Coûts matériel et installation des épaisseurs (d'après Techniques de l'ingénieur, J 3 452)	55
Tableau 8: types de filtres couramment utilisés et applications	57
Tableau 9: comparaison des principales technologies de séparation mécanique	59
Tableau 10: Caractéristiques techniques et applications des différents procédés de flottation (d'après Techniques de l'ingénieur)	62
Tableau 11: Coûts initiaux en livres et opératoires en fonction du débit d'effluent à traiter (d'après BAT Waste Water, Draft 2, juillet 2011)	62
Tableau 12 : performance d'abattement de la charge en molécules polluantes par coagulation (d'après Techniques de l'ingénieur)	65
Tableau 13: Efficacité d'abattement de la charge en métaux par précipitation (données BAT Waste Water, Draft 2, juillet 2011)	69
Tableau 14: Performance des principaux précipitants utilisés	69
Tableau 15: Performances de quelques cristallisants (Giesen et al. 1996)	71
Tableau 16: Coûts liés à la cristallisation (Giesen et al. 1996)	71
Tableau 17 : Limites du procédé de cristallisation (Giesen et al. 1996)	71
Tableau 18: Caractéristiques des principaux adsorbants utilisés (Jourdan et al., 2000)	74
Tableau 19: abattement de pollution en certains composés organiques pour un flux d'effluent à une concentration d'1 g/L par du charbon actif (Kemmer, F.N, 1998)	75
Tableau 20: affinité du charbon actif par rapport aux métaux et métalloïdes	75
Tableau 21: Données économiques liées à l'adsorption	76
Tableau 22: Limites de l'adsorption	76
Tableau 23: exemples de résines et pH d'utilisation	78
Tableau 24: affinité des résines aux ions	79
Tableau 25: Coûts d'investissement d'installations de résines échangeuses d'ions	79
Tableau 26: valeurs minimales de qualité des lixiviats pour rejet dans le milieu naturel	84
Tableau 27: composition des lixiviats de CSDU de classe 2	85
Tableau 28: Performances des procédés à biomasse libre	86
Tableau 29: Performances des procédés à biomasse fixée	87
Tableau 30: Performances des procédés anaérobies	87
Tableau 31: résultats d'abattement de pollution des lixiviats par adsorption	89
Tableau 32: Facteur de rétention [%] en fonction du nombre d'étages (Packheuser 2002)	90
Tableau 33: Paramètres opératoires de deux unités industrielles d'OI pour le traitement des lixiviats	90
Tableau 34: Performances de quatre exemples industriels européens utilisant deux étages d'osmose inverse	91

Tableau 35: Consommation énergétique spécifique (kWh/m ³ de perméat) des installations d'OI appliquées au traitement des lixiviats (Rautenbach et al., Journal of Membrane Science, 2000, 174, p. 231-241).....	93
Tableau 36: Coûts d'investissements spécifiques des installations d'OI appliquées au traitement des lixiviats (Rautenbach et al., Journal of Membrane Science, 2000, 174, p. 231-241)	94
Tableau 37 : Composition de trois exemples d'effluents de la mécanique	98
Tableau 38 : Qualités effluents bruts et distillats (résultats ADEME – CETIM 2009)	99
Tableau 39 : Coûts liés au modèle d'évaporateur et au type d'effluent - ADEME	100
Tableau 40 : Performance du traitement par Ultra-filtration de rejets huileux. D'après J.C. Boeglin, « Traitement physico-chimique de la pollution insoluble » Techniques de l'Ingénieur, g1271.	101
Tableau 41 : Les inhibiteurs de la méthanisation.....	109
Tableau 42 : Comparaison des différents types de sècheurs (J Thual 2010, ADEME).....	111

Annexes

Annexe A.	Substances très toxiques pour l'environnement aquatique (arrêté ministériel du 2 février 1998)	130
Annexe B.	Substances toxiques ou néfastes à long terme pour l'environnement aquatique:.....	131
Annexe C.	Substances nocives pour l'environnement aquatique (arrêté ministériel du 2 février 1998):	133
Annexe D.	Substances susceptibles d'avoir des effets néfastes pour l'environnement aquatique (arrêté ministériel du 2 février 1998):	135
Annexe E.	Valeurs limites de rejets en concentration et en flux spécifique pour certaines substances visées par des directives communautaires (arrêté ministériel du 2 février 1998) et valeurs limites associées	136
Annexe F.	Normes de qualité environnementale relatives au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses exprimées en microgrammes par litre ($\mu\text{g/l}$)	139
Annexe G.	Evaporateurs et caractéristiques	142
Annexe H.	Détail des taux de TGAP	143

ABREVIATIONS

CSDU : Centre de Stockage de Déchets Ultimes

CMV : Compression Mécanique de Vapeur

DBO : Demande Biologique en Oxygène

DCO : Demande Chimique en Oxygène

IC : Installation Classée

ICPE : Installation Classée pour la Protection de l'Environnement

MES : Matières en Suspension

MF : MicroFiltration

NF : NanoFiltration

OI : Osmose Inverse

PAC : Pompe A Chaleur

UF : UltraFiltration

1. Introduction générale

1.1. Contexte de l'étude

Les contraintes réglementaires régissant les rejets dans l'environnement, qu'ils soient domestiques ou industriels, sont de plus en plus contraignantes et le volume de l'effluent a un impact prépondérant sur le coût de toutes les solutions de gestion.

En effet, le prix du transport d'effluents liquides vers un centre de traitement ou d'élimination dépend non pas de leurs compositions chimiques mais de leur volume seul.

Le coût de traitement moyen de ces effluents dans ces centres spécialisés dépend également de leurs volumes. Ce coût est très élevé, de l'ordre de 150 à 250 € par tonne.

Or ces effluents peuvent contenir jusqu'à 90% d'eau. L'investissement dans des procédés de concentration de tels effluents peut être rentable à plus ou moins court terme par rapport aux coûts de transport et d'élimination s'ils ne sont pas concentrés.

Outre ces considérations du volume total, la présence d'eau peut être également pénalisante sur le coût de l'élimination, dont les principaux modes sont l'incinération et le stockage.

Les centres d'incinération sont des centres collectifs d'incinération ou des installations de co-incinération, qui sont pour la plupart des cimenteries.

L'admission des déchets dangereux dans les centres d'incinération est fonction :

- de leur pouvoir calorifique, conditionnant des ajouts éventuels de combustible,
- de leur teneur en éléments chlorés qui détermine la température d'incinération et les équipements de traitement des gaz d'incinération nécessaires,
- de leur teneur en métaux et en alcalins responsables de dégradations au niveau des réfractaires des fours,
- du point éclair définissant leurs conditions de stockage.

Ainsi, les effluents dont la concentration en charge polluante est faible, ont un pouvoir calorifique inférieur faible et les quantités de combustibles secondaires nécessaires pour atteindre leur point d'accrochage de flamme trop importantes, d'où des coûts rédhibitoires et la rentabilité à plus ou moins court terme de procédés de concentration.

Quelle que soit la voie de gestion choisie, éliminer tout ou partie de l'eau, c'est-à-dire traiter un volume plus réduit permet d'optimiser la consommation énergétique liée au traitement.

En parallèle, les industriels, qui sous-traitent de plus en plus la gestion des eaux usées à des sociétés spécialisées, visent le « rejet zéro », concept qui consiste à recycler toutes les eaux usées industrielles. Ce recyclage permet de réutiliser une partie des eaux usées dans les procédés industriels et donc de limiter les apports d'eau en amont et les rejets d'eau usée en aval. Cette approche vise à diminuer les coûts de production tout en étant respectueuse de l'environnement. Or la concentration des effluents vise à réduire la teneur en eau et à aboutir à l'obtention de deux produits : un effluent plus concentré, sous forme solide ou liquide, et une eau résiduaire industrielle, l'objectif étant qu'elle soit la moins polluée possible afin de pouvoir la recycler dans le process ou sur l'installation.

Subvention du traitement :

Afin d'alléger le coût élevé de traitement des déchets par les industriels, des aides des Agences de l'Eau sous forme de subventions sont appliquées sur le coût de collecte et de traitement, soit en totalité, soit en partie.¹

¹ Ces subventions varient selon les régions de 25 % à 50% dans la limite de 10 tonnes de déchets toxiques en quantité dispersée par an (éliminées et facturées) et par entreprise.

Ces aides concernent les PME et PMI ayant un effectif de moins de 250 personnes ou un chiffre d'affaires inférieur à 50 M€/an ou un bilan inférieur à 43 M€/an, et respectant le critère d'indépendance soit maximum 25 % des actions ou des pouvoirs détenus par une ou plusieurs entreprises non PME, ainsi que les commerçants, artisans, secteurs publics de la santé, de l'enseignement et de la recherche.

1.2. Objectif de l'étude

L'objectif final de cette étude est de réaliser un état de l'art des procédés de concentration des effluents aqueux produits par les ICPE soumises à autorisation par réduction de la fraction aqueuse.

Les techniques de traitement permettant l'abattage de la charge polluante sans élimination d'eau, peuvent permettre d'atteindre des seuils acceptables en termes de raccordement en station d'épuration communale ou industrielle, voire de rejets dans l'environnement. Parmi ces techniques nous pouvons citer l'oxycombustion directe et l'oxydation avancée, qui elle-même se décline en procédés d'oxydation chimique, utilisant le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, le peroxyde et l'ozone combinés, l'eau de Javel, le procédé Fenton ; en oxydation photocatalytique ou encore en oxydation à l'air humide, catalytique ou non.

Ces techniques qui consistent en la décomposition des molécules de polluants sans diminution de la quantité d'eau ne font pas l'objet du présent rapport qui ne s'attache qu'aux procédés de concentration sur site.

Les effluents objets de l'étude sont liquides, les boues ne sont pas étudiées, ils contiennent les polluants suivants :

- les matières organiques, principalement azotées et phosphorées,
- les matières en suspension,
- les micropolluants minéraux : il s'agit principalement des métaux et métalloïdes,
- les micropolluants organiques solubles,
- les hydrocarbures,
- les huiles.

Les micropolluants minéraux sont non biodégradables, cumulatifs, ils peuvent à la fois être toxiques lorsqu'ils sont en grande quantité ou indispensables à la vie en faible quantité (oligo-éléments).

Parmi les micropolluants organiques on distingue : les polychlorobiphényles (PCB), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les solvants chlorés (trichloroéthylène, chlorure de méthylène...), les dérivés du benzène, les produits phytopharmaceutiques (pesticides).

Il s'agit pour la plupart de produits de synthèse.

La spécificité de chaque ICPE soumise à autorisation en termes de composition et de volume d'effluents aqueux, de contexte environnemental, d'espace et de disponibilité des fluides et sources énergétiques fait que **le choix d'une solution de gestion n'est jamais générique ni transposable.**

L'objectif de qualité finale des effluents avant rejet est propre à chaque installation, il est imposé dans l'arrêté préfectoral d'autorisation d'exploiter et il oriente le choix de la ou des technologies à mettre en œuvre pour le satisfaire.

Ainsi, une stratégie au cas par cas est nécessaire. Les paramètres les plus décisifs dans un premier temps sont le volume des effluents produits, leurs compositions chimiques et la variabilité de ces compositions dans le temps.

En effet, un des premiers critères poussant un industriel à lancer une étude de faisabilité pour l'implantation sur son site d'un procédé de concentration de ses effluents est le volume annuel produit car il impacte lourdement les coûts de transport et d'élimination. Ainsi, en dessous d'un certain volume annuel d'effluents, la rentabilité de la concentration sera à trop long terme et cette solution ne sera pas envisagée.

De plus, en pratique, les installations ont rarement recours à une seule technique mais utilisent souvent des couplages de procédés. Il est fréquemment nécessaire de mettre en œuvre un ou des procédés de prétraitement (en général afin d'éliminer matières organiques et matières en suspension) avant d'appliquer une ou plusieurs solutions de traitement, voire ensuite des traitements de finition.

La grande variété des compositions chimiques des effluents produits par les ICPE soumises à autorisation et la multiplicité des couplages possibles imposent donc la présentation de cet état de l'art sous la forme d'un focus sur chaque procédé isolément, en tant que procédé de concentration d'effluents aqueux s'appliquant à certains polluants. Il s'agit là d'un inventaire technico-économique.

Des études de cas particuliers sont détaillées pour balayer la plupart des polluants étudiés dans ce rapport: les lixiviats de centre de stockage, les effluents de la mécanique et de traitement de surface, et enfin les digestats de méthanisation.

Cet état de l'art comporte cinq parties :

Les aspects réglementaires :

- Les normes actuelles de rejets des effluents
- Les conditions d'admission des déchets liquides en centre de traitement

Un inventaire des procédés de concentration des effluents

- Les procédés thermiques
- Les procédés membranaires
- Les procédés mécaniques et physico-chimiques

Des études de cas du traitement des effluents de 3 secteurs industriels distincts:

- Les lixiviats de centres de stockage de déchets
- Les effluents de la mécanique et du traitement de surface
- Les digestats issus de la méthanisation

Une synthèse et discussion

Des conclusions générales

REGLEMENTATION

2. Réglementation relative aux rejets d'effluents liquides

La gestion des effluents liquides est encadrée par la réglementation française et européenne. On retrouve cette législation dans le code de l'environnement, livre V.

Bases européennes

La réglementation européenne sur les rejets d'effluents s'articule sur deux directives et un règlement. Il s'agit de la directive IPPC, qui sera remplacée à terme par la directive IED, la directive Cadre sur l'Eau (DCE) et le règlement E-PTPR.

La directive IPPC (Integrated Prevention Pollution and Control) est la Directive 2008/1/UE adoptée initialement en 1996, qui :

- établit le principe de « prévention, réduction et, dans la mesure du possible, élimination de la pollution, en agissant par priorité à la source ainsi que celui d'une gestion prudente des ressources naturelles »,
- introduit la notion de meilleure technique disponible à un coût économiquement acceptable (MTD) via les Best REFerence documents (BREF),
- impose l'attribution d'un permis unique d'exploitation via une approche intégrée prenant en compte tous les milieux pour éviter les transferts de pollution entre les différents milieux mais permettant une protection de l'environnement dans son ensemble.

La directive IPPC impose que les valeurs limites d'émission (VLE) sont fondées sur les MTD, les conditions locales de l'environnement et les caractéristiques techniques des installations concernées. L'autorité compétente fixant les VLE doit imposer des limites n'excédant pas les VLE associées aux MTD, sauf dérogation dans laquelle le non préjudice aux normes de qualité environnementale est justifié, tout comme une hausse disproportionnée de coûts au regard des avantages pour l'environnement afin d'atteindre les valeurs imposées par les MTD.

La nouvelle directive IED (Industrial Emission directive) est la directive « refonte » de 7 directives préexistantes sur les émissions industrielles adoptée fin 2010 qui était à transposer avant le 7 janvier 2013.

IED remplacera à terme la directive IPPC en renforçant encore le principe de prévention de la pollution à la source via un rôle plus important et primordial attribué aux documents BREFs.

Réglementation française

Au niveau national, la réglementation de base pour le milieu eau s'appliquant aux ICPE soumises à autorisation est :

- l'arrêté ministériel du 2 février 1998 modifié relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des ICPE soumises à autorisation,
- les arrêtés ministériels par secteur d'activité pour les activités explicitement exclues du 2/2/1998 (papeteries, verreries, traitement de surface, élevages...).

Ces textes visent à prévenir les risques de pollution accidentelles, limiter les prélèvements, réglementer les rejets de polluants dans le milieu ou en STEP collective afin de préserver la qualité des milieux, inciter à la mise en œuvre de l'état de l'art et meilleures techniques disponibles à un coût économiquement acceptable, adapter la fréquence de surveillance à la nature des substances et aux flux rejetés, surveiller les effets des émissions sur l'environnement.

L'article 1 du 2 février 1998 modifié (version du 14 novembre 2011) précise les installations classées non concernées par l'arrêté. Il stipule également que "l'arrêté préfectoral d'autorisation peut fixer, en tant que de besoin, des dispositions plus sévères que celles prescrites dans le présent arrêté."

L'article 32 du 2 février 1998 modifié donne les valeurs limites ci-après, qui ne s'appliquent pas aux eaux réceptrices visées par le décret n°91-1283 du 19/12/91 (eaux conchylicoles, salmonicoles, cyprinicoles), ni aux zones sensibles définies en application du décret n°94-469 du 03/06/94 (art. 6).

Paramètres	Rejet milieu naturel	Raccordement à une station d'épuration collective
Température	< 30 °C	
pH	5,5 et 8,5 (9,5 s'il y a neutralisation alcaline)	
Matières en suspension (M.E.S)	100 mg/l si flux journalier < 15 kg/j 35 mg/l si flux journalier > 15 kg/j 150 mg/l cas épuration par lagunage	Valeurs limites de concentration différente si station d'épuration a un rendement au moins égal à 85% pour la DCO sans > 300 mg/l, à 90% pour la DBO5 et les MES sans > 100 mg/l
DBO5 (sur effluent non décanté)	100 mg/l si flux journalier < 30 kg/j 30 mg/l si flux journalier > 30 kg/j	
DCO	300 mg/l si flux journalier < 100 kg/j (flux est ramené à 50kg/j pour eaux réceptrices du décret n°91-1283) 125 mg/l si flux journalier > 100 kg/j	
Azote global (azote organique + azote ammoniacal + azote oxydé)	30 mg/l si flux journalier ≥ 50 kg/j – moyenne mensuelle 15 mg/l si flux journalier ≥ 150 kg/j – moyenne mensuelle 10 mg/l si flux journalier ≥ 300 kg/j – moyenne mensuelle	Valeurs limites de concentration différente si station d'épuration 80% pour l'azote pour les installations nouvelles et 70% pour les installations modifiées et 90 % pour le phosphore
Phosphore total	10 mg/l si flux journalier ≥ 15 kg/j – moyenne mensuelle 2 mg/l si flux journalier ≥ 40 kg/j – moyenne mensuelle 1 mg/l si flux journalier ≥ 80 kg/j – moyenne mensuelle	
Indice phénol	0,3 mg/l si rejet > 3 g/j	
Cyanures et composés	0,1 mg/l si rejet > 1 g/j	
Chrome 6 et composés	0,1 mg/l si rejet > 1 g/j	
Plomb et composés	0,5 mg/l si rejet > 5 g/j	
Cuivre et composés	0,5 mg/l si rejet > 5 g/j	
Chrome et composés	0,5 mg/l si rejet > 5 g/j	
Nickel et composés	0,5 mg/l si rejet > 5 g/j	
Zinc et composés	2 mg/l si rejet > 20 g/j	
Manganèse et composés	1 mg/l si rejet > 10 g/j	
Etain et composés	2 mg/l si rejet > 20 g/j	
Fer + aluminium et composés	5 mg/l si rejet > 20 g/j	
Composés organiques halogénés (AOX ou EOX)	1 mg/l si rejet > 30 g/j	
Hydrocarbures totaux	10 mg/l si rejet > 100 g/j	
Fluor et composés	15 mg/l si rejet > 150 g/j	
Substances toxiques, bioaccumulables ou nocives pour l'environnement (soit en sortie d'atelier, soit au rejet final, en flux et concentrations cumulés)	Substances listées en Annexe A: 0,05 mg/l si le rejet dépasse 0,5 g/j ; Substances listées en Annexe B : 1,5 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j ; Substances listées en Annexe C: 4 mg/l si le rejet dépasse 10 g/j ; Substances listées en Annexe D: L'arrêté préfectoral d'autorisation fixe des valeurs limites de rejet si le rejet dépasse 10 g/j.	

Tableau 1: valeurs limites de rejet dans le milieu naturel (arrêté du 2 février 1998)*

*Le tableau 1 donne des valeurs limites en concentration, sinon la limitation porte sur le flux.

L'article 34 du 2 février 1998 modifié précise que "le raccordement à une station d'épuration collective, urbaine ou industrielle, n'est envisageable que dans le cas où l'infrastructure collective d'assainissement (réseau et station d'épuration) est apte à acheminer et traiter l'effluent industriel dans de bonnes conditions. L'étude d'impact comporte un volet spécifique relatif au raccordement.

Lorsque le flux maximal apporté par l'effluent est susceptible de dépasser 15 kg/j de DBO5 ou 45 kg/j de DCO, les valeurs limites de concentration imposées à l'effluent à la sortie de l'installation avant raccordement à une station d'épuration urbaine ne dépassent pas :

- MEST 600 mg/l
- DBO5 800 mg/l

- DCO 2 000 mg/l
- Azote global (exprimé en N) 150 mg/l
- Phosphore total (exprimé en P) 50 mg/l

Pour les polluants autres que ceux réglementés ci-dessus, les valeurs limites sont les mêmes que pour un rejet dans le milieu naturel.

Concernant les raccordements d'industries à des stations d'épuration, l'ensemble des flux industriels raccordés ne doit pas dépasser 70% du flux total exprimé en DCO arrivant sur la station. Au-delà, la station relèvera du régime des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement.

Le rejet de substances toxiques ou dangereuses est strictement interdit. L'industriel doit être capable de fournir à la collectivité à laquelle appartient la station d'épuration la preuve de l'élimination des substances toxiques ou dangereuses suivant une filière adaptée ou dans un centre de traitement autorisé à les recevoir.

Incinération des déchets liquides : conditions d'admission

Le texte réglementant les activités des incinérateurs est l'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux.

Cet arrêté ministériel stipule que l'arrêté préfectoral d'autorisation énumère de manière explicite les catégories de déchets qui peuvent être traitées. Il précise la quantité maximale en termes de masse, les valeurs calorifiques minimales et la teneur maximale en substances polluantes des déchets dangereux, par exemple les PCB, PCP, chlore, fluor, soufre et métaux lourds. L'incinération ou la co-incinération de tout autre type de déchet est interdite. L'arrêté préfectoral d'autorisation précise en outre les propriétés des déchets qui sont susceptibles d'en interdire l'incinération ou la co-incinération.

Tout déchet dangereux peut être incinéré dans une installation conforme aux dispositions du présent arrêté :

- s'il ne contient pas plus de 50 ppm de polychlorobiphényles-polychloroterphényles (PCB-PCT);
- et n'est pas radioactif.

L'incinération de déchets contenant plus de 50 ppm de PCB-PCT peut toutefois être autorisée dès lors que l'installation dispose d'un agrément au titre du décret du 2 février 1987 susvisé.

L'incinération des huiles usagées, quant à elle, est autorisée dès lors que l'installation dispose d'un agrément au titre du décret du 21 novembre 1979 susvisé et de l'arrêté du 28 janvier 1999 susvisé pris en application du décret précité.

PROCEDES THERMIQUES

Les différents procédés, principe, applications, avantages et performances, limites et inconvénients, aspects économiques :

- CMV
- PAC
- Simple et multiple effets

Les différents types d'évaporateurs

- Evaporateurs à flots tombants
- Evaporateurs à film montant
- Evaporateur à circulation forcée
- Evaporateurs à plaques

Conclusion

3. Les procédés de concentration

3.1. L'évapoconcentration

L'évapoconcentration est employée depuis une cinquantaine d'années dans les procédés de fabrication des industries chimiques et agroalimentaires. Pendant longtemps, elle n'a pas été appliquée à la dépollution, en raison principalement de son coût de fonctionnement jugé excessif par rapport aux autres techniques de dépollution. Aujourd'hui, les améliorations du procédé d'évaporation par les constructeurs et le durcissement des contraintes réglementaires font que cette technique est couramment utilisée pour le traitement des effluents.

Principe

Le principe d'une unité d'évapoconcentration (évaporateur) est de porter l'effluent à ébullition pour séparer l'eau du concentrat (liquide ou solide à valoriser) et du condensat, produit dilué (partie liquide évaporée puis re-condensée).

Selon le type de problématique, il peut être recherché la valorisation du concentrat ou du distillat, rarement les deux. Dans le cadre de la concentration des effluents aqueux, le but est d'obtenir un concentrat contenant un minimum d'eau et un condensat pouvant être au mieux réutilisé dans le process industriel, ou pouvant être rejeté dans le milieu naturel ou encore être rejeté dans une station d'épuration collective.

Phénoménologie : élévation ébulliométrique

La présence de substances dissoutes dans une solution entraîne :

- une réduction de la pression de vapeur,
- une élévation de la température d'ébullition par rapport à celle du solvant pur.

On appelle retard à l'ébullition ou élévation du point d'ébullition cet écart de température.

Le retard à l'ébullition dépend des solutions considérées et peut atteindre quelques dizaines de degrés Celsius, c'est un paramètre très important à prendre en compte pour le dimensionnement d'un évaporateur car il conduit à un surcoût pour les installations d'évapoconcentration.

Contraintes liées aux volatilités respectives de l'eau et des polluants : codistillation/ entraînement à la vapeur

La volatilité des polluants présent est un paramètre de première importance pour le dimensionnement d'un traitement par évapoconcentration et la gestion des concentrats et distillats.

Dans le cas de polluants ayant tous une température d'ébullition importante, telles que les HAP, HAP halogénés, les bitumes, les polluants seront intégralement dans le concentrat d'évaporation, concentrat qui pourra ensuite subir par exemple une opération de séchage.

A l'inverse, dans le cas où l'effluent ne contient que des polluants ayant une température d'ébullition inférieure ou égale à celle de l'eau seront distillés et entraîneront une pollution du distillat et la production d'un concentrat qui constitue alors la phase « propre » ou susceptible d'être réutilisée.

On peut citer par exemple le cas d'effluents contenant des composés organiques volatils, benzène, toluène, certains alcools...

Ce type de distillat pollué doit donc faire ensuite l'objet de traitement ultérieur, comme par exemple l'incinération (incinérateur de COV).

Généralement, dans le cas d'effluents chargés en sels dissous ou métaux, une neutralisation est réalisée de manière à ce que l'effluent entre dans l'évaporateur dans une plage de pH de 5 à 7.

Cette régulation du pH, malgré le surcoût qu'elle entraîne, permet de limiter les phénomènes de codistillation et par ailleurs, d'éviter au maximum la précipitation d'oxydes métalliques.

Contraintes énergétiques

L'évapoconcentration, étant donnée l'énergie à fournir pour les changements d'état, est une opération à forte consommation d'énergie : source chaude pour la vaporisation et froide pour la condensation. La source chaude est généralement de la vapeur.

Les technologies disponibles d'évaporateurs diffèrent par les techniques d'apport de chaleur au mélange à traiter et de pression de fonctionnement.

Travailler à un débit important permet, sur un bilan énergétique global, de diminuer la consommation énergétique.

3.1.1. Les différents types de procédé d'évaporation

3.1.1.1. Compression Mécanique de Vapeur (CMV)

Principe de fonctionnement

Une façon d'optimiser l'énergie est de comprimer mécaniquement les buées produites afin de les réutiliser en entrée de l'échangeur. Ce système est très performant puisqu'il ne nécessite que l'apport de la différence d'enthalpie entre les buées produites et la vapeur nécessaire sur l'échangeur de vapeur.

Le compresseur mécanique est de type soufflante ou compresseur centrifuge en fonction des quantités et du taux de compression souhaité.

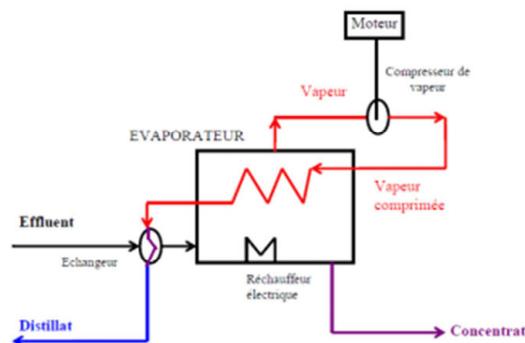


Figure 1: Schéma de principe de fonctionnement type d'un évaporateur à CMV

Applications industrielles

L'évapoconcentration par CMV est généralement utilisée pour traiter une gamme très large de débits, à partir de 20 L/h jusqu'à 50 m³/h. Pour le traitement de déchets, le maximum est d'environ 2 m³/h.

Cette technique est aujourd'hui très utilisée pour le traitement d'effluents mécanique, de traitement de surface, de sidérurgie, de ressuage, de chimie, de l'industrie textile, de l'industrie pharmaceutique, aéronautique, pour le traitement des lixiviats etc.

Le compresseur peut travailler sur 1, 2 voire rarement 3 effets. La configuration la plus courante est le simple effet utilisant des machines de type soufflante, rustiques et fiables.

Avantages et performances

La CMV a très de bons rendements d'abattage de pollution en bactéries, et de bons rendements pour la DCO, les hydrocarbures, les sels et les MES. L'abattage maximal de pollution en DCO est de 2/3.

La CMV présente un coût d'exploitation économique de par sa consommation électrique moyenne faible : elle varie de 15 à 110 kWh/t d'eau évaporée selon le type de compresseur mis en œuvre et les débits traités (les faibles débits présentent un coût énergétique important). Parmi les technologies d'évaporation présentées dans ce document, elle est celle qui consomme le moins d'énergie par tonne d'eau évaporée.

La consommation énergétique d'une CMV diminue avec la taille de l'installation et sa fréquence de fonctionnement.

Outre la stérilisation du distillat, produite par la température à laquelle est portée l'effluent, cette technique présente une souplesse d'utilisation car elle peut traiter une large gamme de capacité : elle peut s'appliquer à la fois à des débits faibles de 20 L/h, mais aussi à des débits importants de l'ordre de la dizaine de m³/h.

Les facteurs de concentration correspondants sont variables car dépendants de la composition des effluents à traiter, ils peuvent atteindre les valeurs 40 à 50, ils sont généralement de l'ordre de 10.

Inconvénients

La température d'ébullition étant supérieure à 60°C, des risques d'encrassement et d'entraînement par les vapeurs peuvent survenir, qui peuvent être limités par les types d'évaporateur utilisés (cf. paragraphe 0).

Afin de pouvoir évaporer des produits corrosifs, les matériaux du compresseur doivent être d'une qualité résistant à la présence de gouttelettes de ces produits.

Suivant les fournisseurs, la maintenance du compresseur peut engendrer des surcoûts d'exploitation importants.

3.1.1.2. Evapoconcentrateur à Pompe à Chaleur (PAC)

Principe de fonctionnement

Le fonctionnement sous vide permet de travailler avec des vapeurs de températures inférieures aux températures à pression moyenne ou élevée, et ainsi de diminuer le coût de la vapeur à fournir. Ainsi, les évaporateurs sous vide avec pompe à chaleur ont été développés pour pouvoir travailler à basse température.

En raison de la taille importante des concentrateurs qui serait nécessaire avec un chauffage à basse température par rapport à une CMV, un bon compromis taille/consommation énergétique a consisté à adapter une pompe à chaleur sur les évaporateurs fonctionnant sous vide. Le circuit frigorifique de la pompe à chaleur apporte les calories nécessaires à l'évaporation de l'effluent et les frigorifiques nécessaires à la condensation du distillat.

L'effluent à traiter est introduit dans une chambre d'évaporation à une température de 30°C à 40°C et une pression de 50 mbar.

Dans ces conditions, l'eau et les matières volatiles s'évaporent. Celles-ci sont condensées et évacuées du système. Le concentrat est composé des espèces non volatiles, solubles ou en suspension (sels minéraux, métaux, matières en suspension, huiles, graisses...).

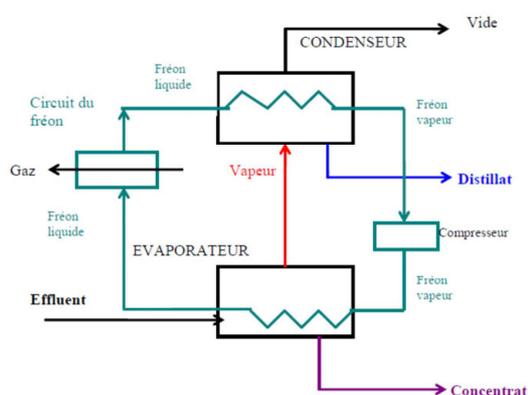


Figure 2: schéma de principe de fonctionnement d'un évapoconcentrateur à PAC

Applications industrielles

L'évaporation sous vide avec pompe à chaleur est utilisée dans l'industrie mécanique, l'élimination des déchets, l'industrie galvanique et traitements de surface, les aliments et boissons, l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique etc.

Avantages et performances

La consommation énergétique spécifique est comprise entre 150 et 250 kWh/t d'eau évaporée.

De par la température d'ébullition de 30 à 40°C, l'évaporation sous vide avec PAC permet :

- de traiter les mélanges constitués de produits thermosensibles,
- de diminuer la dégradation thermique des produits,
- d'en limiter les dépôts sur les parois de l'évaporateur.

L'évaporation sous vide avec pompe à chaleur a très de bons rendements d'abattage de pollution en sels, et de bon rendements pour la DCO, hydrocarbures et bactéries.

Inconvénients

L'évaporation sous vide avec pompe à chaleur présente des risques d'encrassement lors du traitement de mélanges constitués de MES.

Bien que trois fois inférieure à celle du chauffage direct, la consommation énergétique des évaporateurs sous vide à PAC reste relativement élevée par rapport aux évaporateurs à CMV, du fait du maintien du vide en continu par des équipements comme pompe à vide ou éjecteur.

La capacité épuratoire d'un concentrateur équipé de PAC est comprise entre 10 et 4000 L/h.

Cependant, en général, ces systèmes sont réservés aux utilisations dont les performances ne dépassent pas 500 L/h.

Comparaison CMV/PAC

A l'aide des données commerciales recueillies dans l'Annexe G sur des installations à CMV ou à PAC, l'évolution des consommations électriques par rapport au débit d'effluents traités ainsi que des coûts sont représentés dans les graphes ci-après:

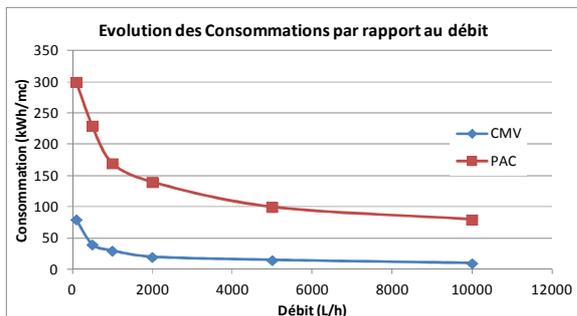


Figure 3: évolution des consommations d'évaporateurs à CMV ou PAC en fonction du débit à traiter (à partir des données commerciales de ADB; AFIG - FOESSEL; AlfaLaval; APV; Bachiller; Biome; Bjorn Evaporator; C&G; CARE; CondorChem Envitech; Corelec Environnement; DLK Technologies; Ecobome Industrie; ECOTECNO; ENCON; Entropie (Groupe Veolia); France évaporation; GEA Wiegand; Geysers France; H2O; Hydrolitalia; Hytec Environnement; Irrigaronne; KMU France; LOFT-gmbh; MKR; ONDA; Ridel Environnement; SatilConcept; Schulz + Partner; Shachi; SILEX INTERNATIONAL; Sita FD; Sulzer; TECAM; TetraPak; TMW; Veolia; Vivlo)

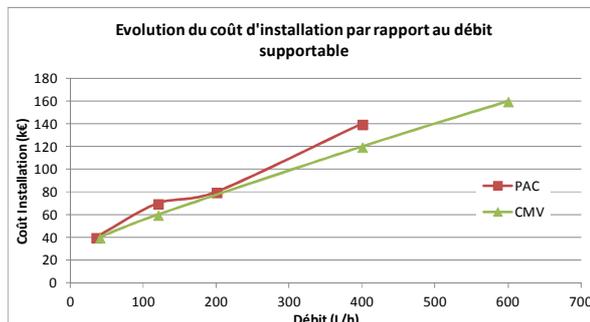


Figure 4: évolution des coûts d'évaporateurs à CMV ou PAC en fonction du débit supportable (à partir des données commerciales de ADB; AFIG - FOESSEL; AlfaLaval; APV; Bachiller; Biome; Bjorn Evaporator; C&G; CARE; CondorChem Envitech; Corelec Environnement; DLK Technologies; Ecobome Industrie; ECOTECNO; ENCON; Entropie (Groupe Veolia); France évaporation; GEA Wiegand; Geysers France; H2O; Hydrolitalia; Hytec Environnement; Irrigaronne; KMU France; LOFT-gmbh; MKR; ONDA; Ridel Environnement; SatilConcept; Schulz + Partner; Shachi; SILEX INTERNATIONAL; Sita FD; Sulzer; TECAM; TetraPak; TMW; Veolia; Vivlo)

Généralement, les coûts des évaporateurs correspondent à 50% de l'installation, mais souvent il faut ajouter les coûts d'un prétraitement, de cuverie et éventuellement d'un traitement complémentaire. Les estimations montrent que les retours sur investissements des deux techniques sont relativement proches.

Il est intéressant de constater que les prix des installations, coûts de maintenance et d'opération ne sont pas directement proportionnels aux débits supportables.

3.1.1.3. Simple et Multiples Effets

Principe de fonctionnement

L'évaporation à simple effet en continu est produite dans un évaporateur constitué, généralement d'une chambre de chauffe alimentée en continu en solution, chauffée par de la vapeur d'eau.

La condensation de la vapeur de solvant a lieu dans un condenseur, refroidie par un liquide réfrigérant et l'élimination du concentrat se fait sans interruption.

L'évaporation à multiples effets consiste à mettre en série plusieurs évaporateurs à simple effet, la vapeur émise d'un effet devient la vapeur de chauffage de l'effet qui suit qui fonctionne alors à une pression plus faible.

L'intérêt de ce type d'évaporateur est de pouvoir multiplier le nombre d'effets et de diminuer d'une façon presque proportionnelle le coût énergétique en fonction du nombre d'effets.

Selon le sens de circulation du liquide et de la vapeur, on parle :

- d'évaporateur à cocourant, si la vapeur et le liquide suivent la même direction,
- d'évaporateur à contre-courant, si le liquide circule dans le sens contraire de la vapeur ou encore d'évaporateur combiné.

A ces évaporateurs peuvent être associés des éléments complémentaires tels que le prélèvement de vapeur entre les effets ou l'ajout d'une thermocompression.

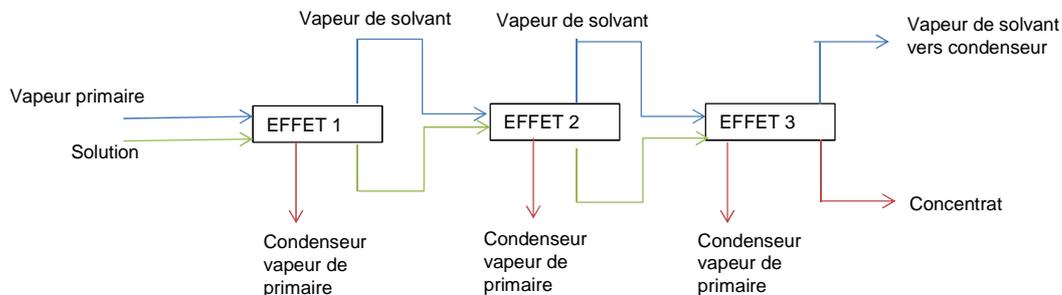


Figure 5 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à multiples effets à co-courant

Applications industrielles

Les évaporateurs à multiple effet peuvent être utilisés dans quasiment tous les secteurs de l'évaporation, en pratique, ils sont plutôt utilisés dans l'industrie mécanique, l'élimination des déchets, l'industrie d'énergie, les digesteurs de biogaz, l'industrie d'aluminium et fer, les aliments et boissons, l'industrie chimique, etc.

Avantages et performances

Un évaporateur simple effet a une consommation de l'ordre de 1000 kWh par tonne d'eau évaporée.

On admet généralement qu'au-delà de 5 effets le coût de l'évaporation ne diminue plus.

Le nombre optimum d'effets dépend du débit. Dans le cas de très forts débits, l'optimum peut être 7 effets.

Deux types principaux d'évaporateurs peuvent être associés dans une même installation, ce sont les évaporateurs à flot tombant et les évaporateurs à circulation forcée (voir paragraphe 0).

Le multiple effet n'a pas de limitation de débit et s'adapte à une large gamme de débits.

Inconvénients

L'intérêt d'un multiple effet est de diviser les besoins énergétiques avec le nombre d'effet, avec en contrepartie, une augmentation importante des frais d'investissement, lesquels sont à peu près proportionnels au nombre d'effet. Il est donc nécessaire de faire un choix judicieux du nombre d'effets pour harmoniser l'économie de vapeur avec les dépenses d'investissements.

Généralement, le coefficient de transfert entre paroi et liquide en ébullition est très difficile à prévoir, il s'agit souvent du facteur limitant du transfert de chaleur, spécialement pour les produits concentrés visqueux.

Par ailleurs, la compression de colonnes à distiller en multiples effets induit de sévères contraintes :

- les disponibilités et les besoins thermiques doivent correspondre à tout instant, ce qui engendre une rigidité d'exploitation importante,
- il est souvent nécessaire de remonter le niveau de température et de pression de la colonne au premier effet, ce qui entraîne des risques quant à la tenue mécanique du matériel et à la qualité des produits traités.

3.1.1.4. La thermocompression de vapeur (TC)

Principe de fonctionnement

Une autre manière de réutiliser la vapeur secondaire consiste à la recycler, au moins partiellement, en la réinjectant dans l'évaporateur en tant que vapeur de chauffage : ce procédé est la thermocompression.

Dans le cas de la CMV, la force motrice de la recompression est mécanique, le thermocompresseur est quant à lui un éjecteur à vapeur qui fonctionne suivant le même principe qu'une trompe à eau de laboratoire. La pression de la vapeur motrice est transformée en énergie cinétique au niveau d'une tuyère, en produisant un jet de très forte vitesse. Ce jet aspire par entraînement une partie de la vapeur secondaire sortant de l'évaporateur. Au niveau du col a lieu le mélange vapeur motrice/vapeur aspirée qui sort à une pression supérieure à celle de la vapeur aspirée.

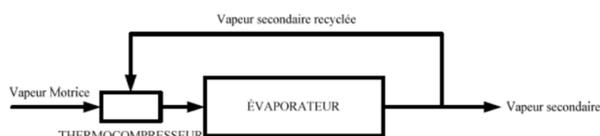


Figure 6 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à thermocompression

Plusieurs évaporateurs TC peuvent être mis en série (multiple effet).

Applications industrielles

En se basant sur la technique de recompression de vapeur, les évaporateurs à TC peuvent avoir les mêmes applications que ceux à CMV.

Pourtant leurs applications industrielles sont aujourd'hui moins répandues.

Avantages et performances

Les évaporateurs TC ont des capacités de traitement allant de 1000 à 10000 L/j.

L'ajout d'un évaporateur à thermocompression est équivalent à un effet supplémentaire à un multiple effet, avec un investissement relatif à l'installation moins important. En effet, les thermocompresseurs proposés sur le marché nécessitent généralement peu de maintenance et de plus sont bons marché : le coût d'un thermocompresseur est environ le dixième de celui d'un compresseur de CMV.

Inconvénients

Cette technique ne peut être mise en œuvre qu'en cas de disponibilité de vapeur « haute pression », c'est-à-dire supérieure à 3 bars en sortie de chaudière. Cependant il faut noter que la quantité de vapeur dans ce cas est moindre par rapport à un apport direct.

Outre le prix d'investissement d'un thermocompresseur, la TC réalise, comme la CMV, une évaporation à températures de 80 à 90°C, risquant d'encrasser l'installation.

Afin de pouvoir évaporer des produits corrosifs, les matériaux du thermocompresseur doivent être d'une qualité résistant à la présence de gouttelettes de ces produits.

3.1.2. Les différents types d'évaporateurs

Outre les différentes technologies d'évaporation, il existe différents types d'évaporateurs sur le marché, chacun avec sa particularité et sa finalité. Les principaux seront présentés ci-après.

3.1.2.1. Evaporateurs à flot tombant ou film descendant

Fonctionnement

Dans ce type d'évaporateur, initialement conçus dans les années 1990, le corps de chauffe est vertical et de type tubulaire, le liquide entre par le haut de l'appareil et s'écoule par action gravitationnelle en formant des films contre les parois internes des tubes.

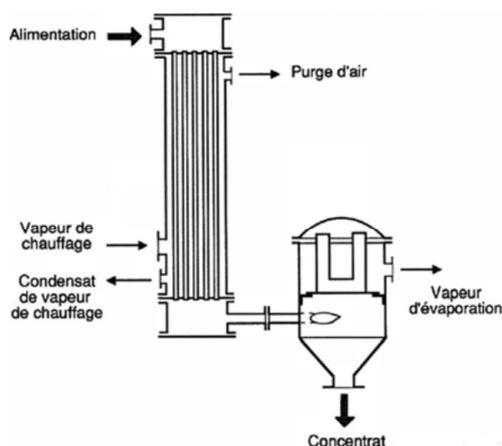


Figure 7 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à flot tombant

Les installations industrielles peuvent contenir plus de 4000 tubes de 30 à 50 mm de diamètre, soit une surface développée pouvant aller jusqu'à 10 000 m² par évaporateur.

Avantages

Ce type d'évaporateur présente un bon coefficient de transfert thermique, c'est-à-dire, un temps de séjour court (0,5 à 2 minutes), ce qui améliore la qualité du concentrat et un faible gradient de température, permettant d'économiser l'énergie nécessaire.

Ce type d'évaporateur présente une flexibilité de fonctionnement due au faible volume de liquide, et donne des réponses rapides à des changements en alimentation, à la fois en termes de volume et de concentration.

Inconvénients

Le bon fonctionnement de ce type d'évaporateur est dépendant du fait que la surface d'échange soit bien recouverte par le film ruisselant. En effet, il ne faut pas que le film de liquide de ruissellement se rompe sous peine d'encrassement. Il faut donc que le « mouillage » soit correct.

Cette notion de mouillage, introduite par les constructeurs pour caractériser l'aptitude du produit à recouvrir toute la surface de chauffe, correspond au débit d'alimentation de l'évaporateur, rapporté au périmètre total des sections des tubes chauffants mouillés. A surface de chauffe égale, on obtiendra donc un meilleur mouillage en diminuant le nombre de tubes et en augmentant la hauteur.

Ces évaporateurs ont donc une hauteur très importante. De façon très approximative, on peut donner une valeur de mouillage de 0,3 L.h⁻¹.mm⁻¹ pour un liquide peu visqueux et peu encrassant.

Lorsque le débit du liquide n'est pas suffisant pour assurer un mouillage correct, on peut soit faire recirculer une partie du produit soit scinder la surface en plusieurs sections et faire circuler l'effluent successivement dans chaque partition (possibilité appelée multipasse). Le multipasse permet de mieux maîtriser le temps de séjour et apparaît plus adapté pour des produits thermosensibles.

Champs d'applications

Cet appareil est particulièrement adapté aux effluents présentant une quantité peu importante de solides et des tendances à l'encrassement faibles à moyennes.

3.1.2.2. Evaporateurs à film montant (circulation naturelle)

Fonctionnement

Le corps de chauffe de ces appareils est tubulaire et disposé verticalement. Le produit à traiter circule à l'intérieur des tubes chauffés extérieurement suivant un mouvement ascendant. Ces appareils peuvent fonctionner en circulation naturelle ou circulation forcée.

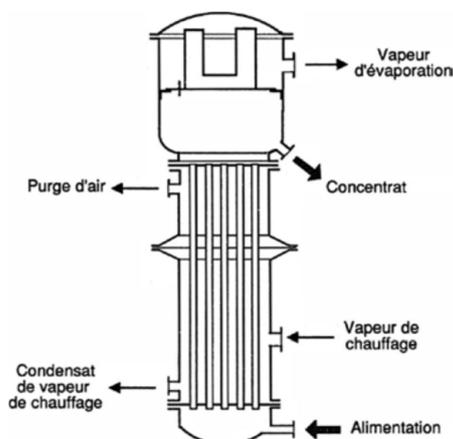


Figure 8 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à film montant

L'ébullition du produit commence dans la partie inférieure du corps de chauffe. La force ascensionnelle des bulles de vapeur entraîne le liquide le long des tubes où l'ébullition se poursuit. La séparation liquide-vapeur, favorisée par un mouvement centrifuge du produit, a lieu dans une partie supérieure de l'évaporateur. Une partie du concentrat est alors recyclée vers la partie inférieure.

Avantages

Cette force ascensionnelle produit une haute turbulence, augmentant le transfert de chaleur. De plus, ce genre d'installation ne nécessite pas de pompe de recirculation de liquide et ces évaporateurs s'équilibrent facilement lorsque plusieurs sont mis en œuvre en série.

Inconvénients

La vapeur formée étant la seule force motrice du film liquide s'évaporant, la température de condensation de cette vapeur doit avoir un écart de température avec celle d'ébullition du liquide en sortie de 5°C minimum.

Ce delta de température qui doit nécessairement être important limite le nombre d'effet qu'il est possible d'intercaler.

Le temps de séjour dans ce type d'évaporateur est relativement long, allant jusqu'à 10 voire 20 minutes. Ce type d'évaporateur n'est donc pas recommandé pour des produits thermosensibles.

Une vitesse de circulation du liquide pas suffisante favorise l'encrassement de ce type d'installation.

Champs d'Application

Ce type d'évaporateur est particulièrement adapté pour les liquides de viscosité faible à moyenne, pour obtenir grands taux d'évaporation.

3.1.2.3. Evaporateurs à circulation forcée

Fonctionnement

Dans un évaporateur à circulation forcée le liquide est surchauffé dans un corps de chauffe qui n'est pas forcément tubulaire.

Le corps de chauffe est maintenu dans une pression hydrostatique suffisante pour que l'ébullition ne puisse avoir lieu en son enceinte.

L'évaporation se produit ensuite par détente dans le séparateur appelé détenteur et le produit refroidit à la température correspondante à la pression de vapeur saturante régnant dans le détenteur.

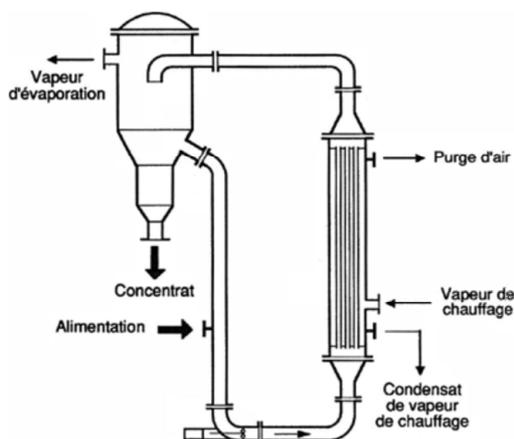


Figure 9 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à film montant en circulation forcée

Avantages

La principal avantage de ce genre d'évaporateurs est que la circulation du liquide dans l'appareil ne dépend plus du gradient de température, permettant d'obtenir une plus grande souplesse à la fois dans la détermination des surfaces de chauffe, vu que l'évaporation n'a pas lieu sur la surface d'échange mais sur le séparateur, et à la fois dans la conception des corps de chauffe qui ne sont plus nécessairement verticaux.

Inconvénients

Cet appareil nécessite une grande consommation d'énergie en raison de la pompe de circulation et de la recirculation du liquide dans le corps de chauffe.

Le temps de séjour est donc important, ce type d'évaporateur ne convient pas donc aux produits thermosensibles.

Champs d'Application

Ce type d'évaporateur est particulièrement adapté pour les:

- liquides ayant une tendance importante à l'encrassement
- liquides de viscosités élevées.

3.1.2.4. Evaporateurs à Plaques

Fonctionnement

Ces évaporateurs, datant à peu près de la même époque que les évaporateurs à flot tombant, diffèrent de ces derniers dans la conception du corps de chauffe dérivée de celle des échangeurs de chaleur à plaques.

La surface de chauffe est constituée d'un ensemble de plaques jointes, logées dans un bâti. Le produit circule alternativement dans des sections grimpantes et des sections tombantes.

Les séparateurs concentrat/vapeur sont également de type cyclone mais sont généralement montés horizontalement.

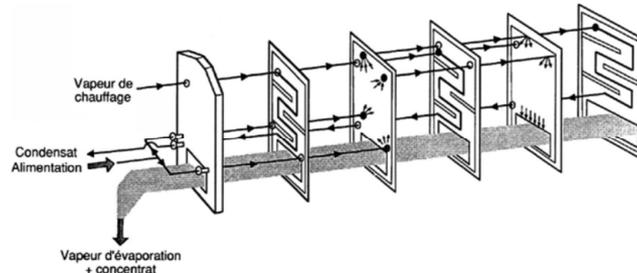


Figure 10 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à plaques

Avantages

Cet appareil apporte les mêmes avantages que les évaporateurs à film tombant avec en plus la compacité: le rapport surface/volume des corps de chauffe est très favorable tout comme la facilité de démontage et d'entretien.

Inconvénients

Le nettoyage de ce type d'évaporateur est difficile.

Ce type de procédés permet des applications de faibles à moyennes capacités.

La problématique du mouillage est également à prendre en compte.

Champs d'Application

Ce type d'évaporateur est particulièrement adapté pour les liquides présentant peu de matières en suspension, ayant une tendance faible à l'encrassement et peu sensibles à la prolifération bactérienne.

3.1.2.5. Évaporateurs rotatifs ou à couches minces

Fonctionnement

Le corps de chauffe est constitué par un manchon cylindrique vertical.

Le produit entrant par la partie supérieure de l'appareil est projeté par un rotor à pales contre la paroi interne sous forme d'un film à grande turbulence. Le liquide coule par gravité vers le bas et subit une évaporation intense.

Les vapeurs montent à contre-courant et traversent le séparateur. Les gouttelettes sont projetées par le rotor contre les chicane fixes et retombent dans la zone d'évaporation.

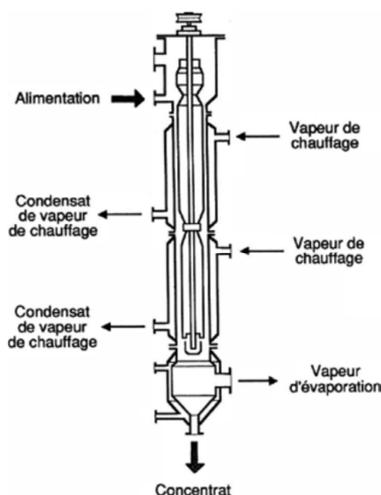


Figure 11 : Schéma de fonctionnement d'un évaporateur à couches minces

Avantages

Ces appareils rotatifs sont particulièrement adaptés au traitement des produits thermosensibles en raison de leurs coefficients d'échange thermique remarquables, et tolèrent des viscosités élevées grâce à l'action centrifuge du rotor. Les temps de séjour des produits sont très courts (moins d'une seconde).

De plus, la capacité évaporatoire de ces appareils étant élevée par unité de surface de chauffe, ceux-ci sont compacts et facilement accessibles.

Inconvénients

En contrepartie, la présence du rotor entraîne une consommation énergétique considérable et les risques d'arrêts sont plus importants.

Champs d'Application

Ce type d'évaporateur est particulièrement adapté pour les liquides hautement concentrés et visqueux.

3.1.3. Conclusions et limites des procédés d'évaporation

L'évaporation permet une concentration très importante de la pollution, et grâce à l'ensemble des technologies développées pour en réduire les coûts énergétiques, elle est aujourd'hui couramment utilisée.

Elle vient se positionner, selon les effluents à traiter, comme traitement concurrent direct des technologies de filtration fines telles que l'ultrafiltration ou l'osmose inverse. Ces techniques membranaires peuvent également être utilisées de manière complémentaire à l'évapoconcentration, comme par exemple en pré-traitements afin de traiter des effluents de plus en plus complexes et de réaliser des économies d'eau plus importantes grâce au traitement final par évaporation.

Limites

Au niveau des limites des procédés d'évaporation, l'encrassement des surfaces d'échange diminue le coefficient d'échange et donc nécessite de la vapeur plus chaude pour l'évaporation, donc augmente la consommation énergétique et peut nuire à la qualité des produits thermosensibles.

L'évapoconcentration est toutefois moins sensible aux phénomènes d'encrassement que les procédés membranaires en présence d'un effluent concentré en MES et DCO.

L'encrassement conduit à des phases de lavage pénalisantes en termes de débit de production et en termes énergétiques à cause du redémarrage des installations.

Une vitesse correcte au sein de l'échangeur permet de limiter la formation de dépôts, donc de perte de charge et d'augmentation de consommation par les pompes pour la compenser et augmente la turbulence donc favorise les échanges thermiques.

D'autres phénomènes peuvent survenir limitant l'utilisation des techniques d'évapoconcentration : la codistillation, la viscosification, la corrosion, la cristallisation, le moussage et l'entartrage.

Codistillation/ entraînement à la vapeur

Les éléments qui ont une température d'ébullition inférieure ou égale à celle de l'eau seront distillés et entraîneront une pollution du distillat. Généralement, dans le cas d'effluents chargés en sels dissous ou métaux, une neutralisation est réalisée de manière à ce que l'effluent entre dans l'évaporateur dans une plage de pH de 5 à 7.

Cette régulation du pH, malgré le surcoût qu'elle entraîne, permet de limiter les phénomènes de codistillation et par ailleurs, d'éviter au maximum la précipitation d'oxydes métalliques.

Viscosification

La volatilité est l'aptitude que possède un liquide à passer de l'état liquide à l'état gazeux. Les liquides dits légers (alcool, éther, essence, etc.), dont la masse volumique est faible, sont des liquides très volatils.

Par contre, les liquides dits lourds (bitume, huile, fuel lourd, etc.) sont des liquides peu volatils.

La volatilité, en principe, diminue lorsque la viscosité augmente. Elle diminue également lorsque la pression augmente.

Au cours d'une opération d'évaporation, quelle que soit la technologie utilisée, les produits distillés les premiers sont les plus volatils, entraînant ainsi une augmentation de la viscosité de la solution à évaporer, ce qui la rend plus difficile à pomper.

Un évaporateur multiple effet à cocourant fonctionne sans système de pompe entre les effets, cette caractéristique présente un avantage pour les solutions devenant difficiles à pomper au cours de la distillation par rapport aux évaporateurs à descendage ou à circulation fermée.

Corrosion

En cas de présence d'acides, des gaz très toxiques pourront se former susceptibles d'endommager le matériel. Dans ce cas, la CMV n'est pas la technologie la plus adaptée en raison de la présence du compresseur.

L'évapoconcentration n'est donc généralement jamais mise en œuvre à pH inférieur à 5, un ajustement de pH si nécessaire est mis en œuvre, entraînant un surcoût.

La présence de certains sels, notamment les chlorures et les fluorures, même à pH neutre, ont une agressivité vis à vis de l'acier inoxydable. Lorsque ces sels sont présents dans des concentrations non négligeables, des matériaux plus résistants tels que le titane ou les céramiques, ou encore l'acier duplex ou superduplex doivent être utilisés.

Cristallisation

Un effluent chargé en sels est susceptible de cristalliser lorsque le seuil de saturation, dépendant de la concentration en sels et de la température, est atteint. Seul un test sur un pilote permet

généralement de connaître la concentration à ne pas dépasser dans l'évaporateur. C'est l'extraction des concentrats qui permettra de régler cette concentration.

Moussage

Le moussage peut conduire à des dépôts à la surface de l'échangeur mais également d'entraînement de particules liquides dans le condensat.

La présence de tensioactifs dans un effluent peut conduire à un phénomène de moussage lors de l'évaporation. Cette mousse est alors entraînée avec la vapeur d'eau et pollue le distillat.

La formation de mousse peut être combattue par

- méthode mécanique : brise mousse, arrosage, effet de vitesse, ondes soniques...
- méthode thermique : surchauffe de la couche de mousse,
- méthode chimique : adjonction de produit anti mousse
- réduction des vitesses de passage

L'injection de produits antimousses en amont de l'évaporateur, proportionnelle au débit d'entrée de l'effluent, résout généralement ce problème. Cette injection entraîne bien entendu un surcoût par rapport au traitement d'un effluent exempt de produit moussant.

Entartrage

L'entartrage des surfaces d'échange cause une diminution de la quantité des distillats produits. Il est alors nécessaire de procéder à un nettoyage par lavage acide par exemple. Aussi, maintenir une vitesse de circulation d'au moins 10 m/s aide à réduire l'entartrage.

Cas particuliers des émulsions huileuses

La présence d'huile dans un évaporateur diminue son bilan thermique ce qui oblige dans certains cas à prétraiter l'effluent avant évaporation. Ce prétraitement peut consister en un cassage physico-chimique, un déshuilage ou une filtration.

La qualité du distillat n'est généralement pas suffisante pour un rejet au milieu naturel ou au réseau communal. La mise en place d'un traitement de finition doit alors être étudié : il peut s'agir d'un traitement sommaire de type déshuilage, charbon actif ou d'un traitement plus complexe de type filtration membranaire ou traitement biologique. Dans certains cas, le distillat est recyclé dans le procès en contrôlant les risques de pollution bactérienne et le moussage.

Le concentré obtenu peut subir un traitement complémentaire tel qu'une décantation en vue d'une valorisation ou plus simplement une valorisation en cimenterie.

L'évaporation du fluide huileux peut être envisagée lorsque la teneur en eau du fluide est de l'ordre de 95%. En dessous de cette valeur, l'évapoconcentration sera difficilement compétitive du point de vue économique. Dans tous les cas, une teneur en eau inférieure à 90% est généralement limitante pour ce type de traitement.

Innovations dans le domaine de l'évapoconcentration

L'évapoconcentration est une technique mature, les procédés présentés précédemment (PAC, CMV) sont des innovations par rapport à un évaporateur simple.

Nous pouvons toutefois signaler principalement trois innovations récentes au niveau de ces procédés :

- l'ajout d'un réchauffeur : un compresseur d'air avant l'évaporateur permet un apport de chaleur préchauffant l'effluent plus efficace énergétiquement que les résistances électriques précédemment couramment utilisées,
- l'ajout de tuyau antimousse,
- l'automatisation du système permettant une régulation du débit de traitement et donc une limitation des pertes de charge.

3.2. Les procédés de cryoconcentration

La cryoconcentration désigne l'ensemble des techniques qui consistent à former des fractions cristallisées d'un solvant (séparé par la suite) en abaissant la température. La cryoconcentration est donc la concaténation de deux techniques inspirées de la cristallisation (séparation moléculaire) et de la séparation de phases (décantation, centrifugation...).

Le paramètre prépondérant jouant sur l'efficacité de la technique est la température de cristallisation, qui dépend du solvant, du soluté et de sa concentration. Le seuil limite de cryoconcentration est aussi appelé point eutectique.

Les deux types de principaux procédés sont :

- la cryoconcentration directe : le réfrigérant est au contact de la solution,
- la cryoconcentration indirecte : le réfrigérant est séparé de la solution par une surface d'échange.

La cryoconcentration est très peu utilisée à l'échelle industrielle pour des raisons de coût excessif, elle n'est aujourd'hui pas utilisée pour le traitement des effluents industriels aqueux, le principal domaine d'application étudiés et mis en place est l'agroalimentaire. Le lecteur souhaitant en savoir plus peut consulter l'article intitulé Cryoconcentration technology in the bio-food industry : Principles and applications, de AIDER Mohammed et DE HALLEUX Damien publié dans Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie A. 2009, vol. 42, n°3, pp. 679-685 [7 pages].

PROCEDES MEMBRANAIRES

Principe et généralités ;

- principe,
- marchés et perspectives,
- structure des membranes et performances,
- mise en oeuvre

Techniques baromembranaires - fonctionnement, applications, colmatage :

- microfiltration,
- ultrafiltration,
- nanofiltration,
- osmose inverse

Techniques électromembranaires - fonctionnement, applications, :

- électrodialyse,
- électrodialyse à membranes bipolaires,
- électrodialyse à membranes.

Pervaporation

Procédés en développement :

- distillation membranaire sous vide,
- osmose directe.

3.3. Les procédés membranaires

3.3.1. Principe et généralités

Par définition, une membrane est une barrière de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur, sélective, qui sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare.

La force de transfert recouvre le gradient de pression, de concentration, d'activité ou de potentiel électrique. De ce fait les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structure qui forment autant de possibilités de configuration et de classification.

Les procédés membranaires à gradient de pression sont des techniques de filtration: la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse.

Une filtration sur membrane est un procédé de séparation physique se déroulant en phase liquide dont le but est de purifier, fractionner ou concentrer des espèces dissoutes ou en suspension dans un solvant au travers d'une membrane.

Lorsque la force de transfert est un gradient de concentration qui peut exister de part et d'autre de la membrane pour une espèce de molécule capable de la traverser, on parle de dialyse.

Si un champ électrique est appliqué pour accélérer les transferts d'ions on parle d'électrodialyse, classées généralement en tant que techniques électromembranaires (gradient de potentiel électrique).

La pervaporation est un procédé membranaire à gradient de concentration (différence de pression partielle) utilisant des membranes denses.

Marchés et perspectives

Sur le marché depuis plus de trente ans, les membranes connaissent aujourd'hui une croissance importante. Le marché mondial a dépassé les 20 milliards de dollars par an en 2010 et sa croissance très régulière est de 10% par an.

Il existe une trentaine de clusters dans le monde dédié aux membranes.

Les membranes ont été recensées parmi les technologies clés pour 2010 et 2015 pour le traitement de l'eau et des effluents par le Ministère français de l'Economie, des Finances et de l'Industrie.

Concernant le nombre de publications et de brevets, la France fait actuellement partie des cinq premiers au niveau mondial, derrière les Etats Unis, la Chine, le Japon, le Canada et l'Allemagne.

Le nombre de publications et de brevets connaît une augmentation significative : entre 2005 et 2010 on estime qu'ils ont augmenté de 30% pour les publications et de 10% pour les brevets.

D'après le Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie, en 2010 le marché mondial des produits membranaires de microfiltration utilisés dans les séparations liquides a été estimé à 1,2 Md\$. Avec un taux de croissance évalué à 8 % au cours des cinq prochaines années, le marché pourrait atteindre 1,8 Md\$ en 2015.

En particulier, le secteur des bioprocédés et des applications pharmaceutiques connaîtra la croissance la plus rapide. Ce marché, évalué à environ 600 M\$ en 2010, devrait connaître un taux de croissance de 10 % pour atteindre 1 Md\$ en 2015.

Structure des membranes et performances

La structure des membranes peut être de deux types : isotrope (uniforme dans l'épaisseur) ou anisotrope (composite). Les membranes anisotropes sont plus fines, donc de productivité plus élevée. Les membranes peuvent être de nature organique (polymères de synthèse : acétate de cellulose, polysulfones, polyamides...) minérale (céramiques, métalliques, verres) ou mixte (fonctions organiques greffées sur des substances inorganiques).

Les premières membranes apparues sur le marché sont des membranes organiques.

La France est à la pointe mondiale en termes de développement de membranes céramiques.

Le tableau suivant compare différentes membranes céramiques et organiques parmi les plus communément développées suivant des paramètres généraux de fonctionnement et le coût de revient de l'installation.

	Membranes céramiques			Membranes organiques			
	Alumine	Zircone	Ox. de titane	Acétate	PAN	PS	PVDF
pH	0-14			3-8,5	3-9	1-13	1-12
température	Pas de limite, stérilisables			<35°C	<35°C	80°C	
Solvant	Très bonne résistance			Faible résistance			
Prix (membrane+ système*)	Entre 2300 € et 7500 € par m ²			Entre 300 et 750 € par m ²			

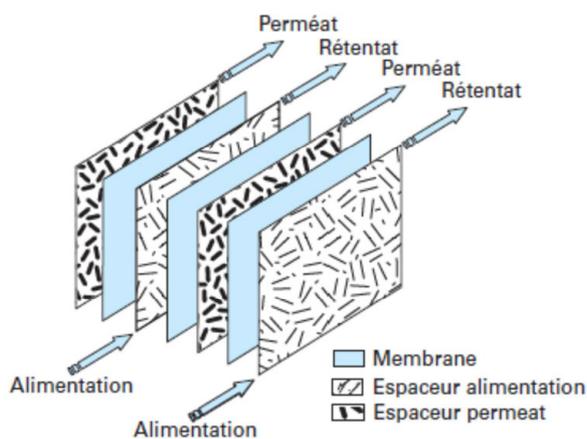
Tableau 2: Gammes d'utilisation de membranes céramiques et organiques

*prix moyens d'après le cahier n°2 du club français des membranes.

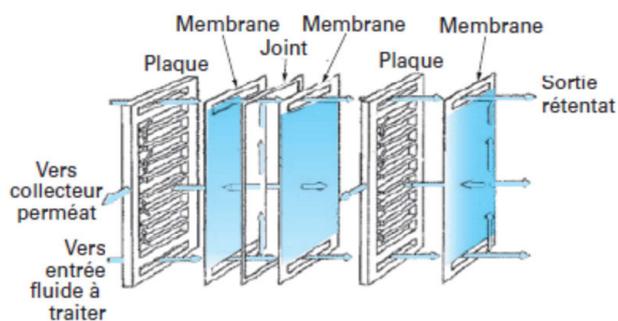
Mise en œuvre des membranes et performances

Les membranes sont mises en œuvre dans différents types de modules :

- Les modules à fibres creuses ;
- Les modules à filtres presses ou à plaques ;
- Les modules spiraux ;
- Les modules tubulaires.



(b) schéma de circulation des fluides



(a) montage de type filtre-presse

Figure 12: schéma de circulation et de montage d'un module membranaire plan (figure issue des Techniques de l'Ingénieur)

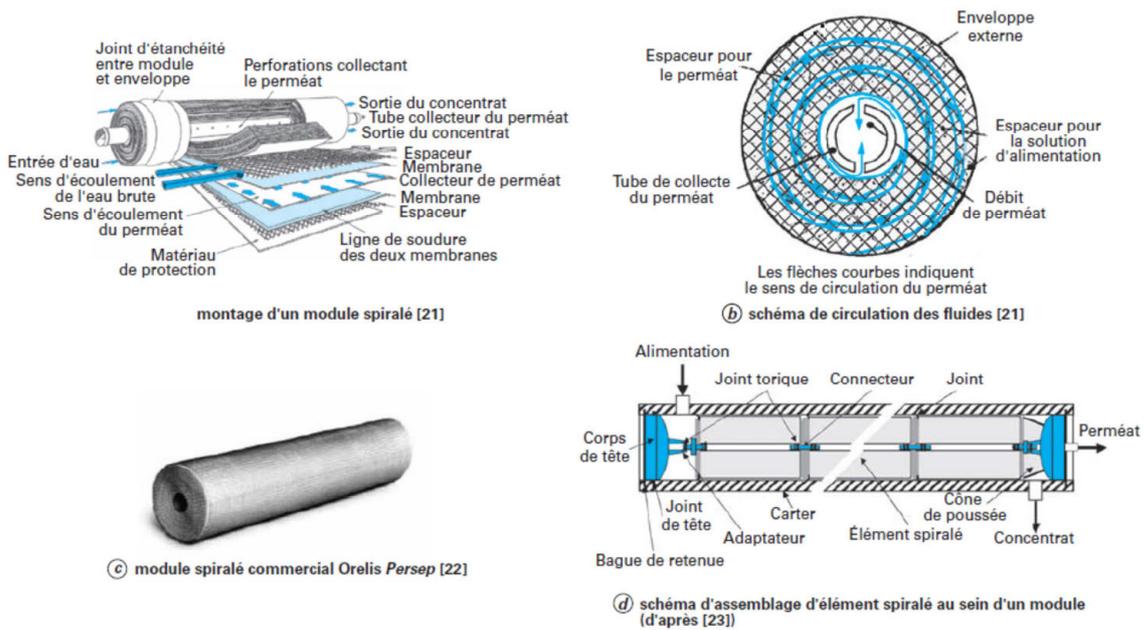


Figure 13: vues schématiques d'un module membranaire spiralé (figure issue des Techniques de l'Ingénieur)

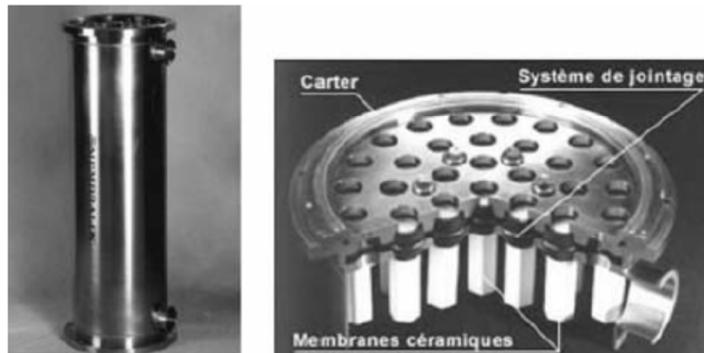


Figure 14: exemple d'un module membranaire tubulaire (photos issues des Techniques de l'Ingénieur)

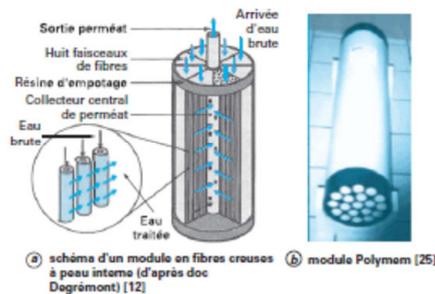


Figure 15: vues schématiques d'un module membranaire à fibres creuses (figure issue des Techniques de l'Ingénieur)

Les performances de ces modules peuvent être globalement appréciées selon les résultats du tableau suivant, issus des travaux de Ph. Aptel et al. (1996) :

Choix selon	Critère	Plan	Spiralé	Tubulaire	Fibres	Disque rotatif
Surface disponible	Compacité	+	++	-	+++	-
Caractère colmatant	Rétrolavage	-	-	-/++	++	-
Valeur du produit	Coût	+	+++	-	+++	-
Viscosité	Pertes de charges	-	++	+++	++	+++
Turbidité	Prétraitement nécessaire	+	-	+++	+	+++

Tableau 3: Performances des différents types de modules membranaires

Plusieurs modules associés selon divers arrangements constituent une unité ou un étage fonctionnant en parallèle ou en série.

Les installations à monoétage ou multi-étages travaillent soit en discontinu, soit en continu et le plus souvent, à recirculation partielle.

Le fonctionnement discontinu est également appelé procédé « batch ». L'installation fonctionne en circuit fermé, c'est-à-dire qu'il y a réinjection du rétentat jusqu'à obtention du facteur de réduction fixé dans le cahier des charges. Cette configuration est limitée à de faibles volumes. Pour des installations de taille plus importante, on utilise généralement une boucle de recirculation.

Dans la configuration de fonctionnement continu, le rétentat est soutiré en continu et n'est pas recyclé dans la cuve d'alimentation. Ce type d'installation permet le traitement de volumes importants mais nécessite l'utilisation de plusieurs modules en série, chaque étage pouvant lui-même être composé de plusieurs modules membranaires en parallèle.

Dans une installation à simple passage, la solution d'alimentation passe une fois dans chaque module.

Une autre option consiste à installer une boucle de recirculation sur chaque étage de manière à optimiser la pression de travail et la vitesse de circulation sur chaque étage. Cette configuration présente un réel intérêt lorsque les risques de colmatage et de polarisation de concentration sont importants.

Mise en œuvre des procédés : modes de fonctionnement

La mise en œuvre des procédés de filtration membranaire peut se faire en :

- imposant une consigne sur le flux de filtration,
- imposant une différence de pression moyenne dans l'installation.

Dans le cas d'une installation comprenant plusieurs modules, le contrôle par différence de pression se fera par régulation au niveau de chaque module.

Le contrôle par consigne sur le flux de filtration permet de maîtriser et de prévenir le colmatage initial.

3.3.2. Techniques baromembranaires

Contrairement à la filtration classique où la suspension à traiter arrive perpendiculairement à la surface filtrante, dans la technique membranaire l'écoulement du fluide à séparer est continu et tangentiel.

Le débit de la solution à traiter se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes :

- Une partie qui traverse la membrane et qui constitue le débit de perméat,
- Une partie, incluant aussi les particules retenues, qui reste à la surface de la membrane et constitue le débit de concentrat ou rétenant.

3.3.2.1. la microfiltration et l'ultrafiltration

On considère que l'ultrafiltration s'adresse à des particules solubles alors que la microfiltration vise plutôt la séparation des particules en suspension.

En microfiltration la sélectivité est caractérisée par le diamètre des pores.

Ce procédé de séparation met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Il permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation.

La pression appliquée est généralement de 0,2 à 3 bars.

En ultrafiltration la sélectivité est caractérisée par le seuil de coupure qui correspond à la masse molaire au-delà de laquelle tous les solutés sont arrêtés (90% le plus souvent).

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm et nécessite l'application de différences de pression transmembranaire comprises entre 3 et 10 bars environ. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes) (MAUREL Alain, 1993).

L'ultrafiltration permet de fractionner une solution contenant des macromolécules de taille relativement proche.

Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel (électronique) ou médical.

Parmi les plus importantes applications de la microfiltration et l'ultrafiltration on peut citer :

- le traitement des eaux : dessalement, production d'eau ultrapure, épuration des eaux résiduaires ;
- l'industrie laitière : extraction des protéines de lactosérum, production de laits préconcentrés, ultrafiltration des laits préalablement coagulés ;
- industrie agroalimentaire : procédés de concentration (jus), procédés de clarification (moûts, jus, huiles, vinaigres) ;
- dépollution des eaux industrielles : traitement des bains de dégraissage (élimination des matières en suspensions (MES) et d'huile émulsifiée) ;
- valorisation de certains déchets industriels ;
- biotechnologie.

3.3.2.2. la nanofiltration

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 \AA) d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane.

Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus (MAUREL Alain – 1993).

La pression appliquée est généralement de 10 à 40 bars.

3.3.2.3. l'osmose inverse

Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires.

La membrane semi-perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, appelée pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique.

La pression appliquée est généralement de 10 à 80 bars.

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels.

Les composés huileux présentent un risque de colmatage important pour les installations d'osmose inverse. Dans le cas de la présence de tels composés un prétraitement par membranes céramiques d'ultrafiltration est généralement mis en œuvre pour y remédier.

3.3.2.4. Récapitulatif et conclusions sur les techniques baromembranaires

	Microfiltration (MF)	Ultrafiltration (UF)	Nanofiltration (NF)	Osmose inverse (OI)
Taille des molécules retenues	> 300 000 g/mol	Entre 2000 et 300 000 g/mol	Entre 200 et 2000 g/mol	< 200 g/mol
Type de molécules retenues	Particules (0,05 à 10 µm)	polymères, colloïdes, bactéries, virus	Sels ionisés multivalents et composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 g/mol	Ions et composés organiques dont la masse molaire est < 200 g/mol
Pression de fonctionnement	0,2 à 3 bars	2 à 10 bars	10 à 40 bars	30 à 80 bars
Débit (L/(h.m².bar))	Environ 1000	Environ 200	Environ 5 à 10	Environ 1
Secteurs industriels d'application pour le traitement des effluents liquides	Epuraton des eaux résiduaires Traitement des bains de dégraissage (élimination des MES et d'huile émulsifiée)		Utilisation généralement limitée à des industries dont le débit journalier est > 1000 m ³	Industrie textile et filière pâtes et papiers : concentration des colorants solubles, de la salinité des colloïdes et des tensio-actifs
	Concentration de certaines émulsions huiles/eau (effluents de raffineries par exemple)	Concentration des fluides de coupe: membranes minérales pour concentrer les huiles solubles contenues dans ces effluents et produire un perméat préépuré qui peut être recyclé dans le bain de dégraissage.	Industrie textile et filière pâtes et papiers : concentration des colorants solubles, de la salinité des colloïdes et des tensio-actifs	Ateliers de traitement de surface : concentration des bains de rinçage, utilisation de membranes polyamides, polysulfones ou métaux composites, placées dans des modules le plus souvent spiraux ou tubulaires Concentration d'effluents contenant des herbicides et des pesticides Lixiviats de centre de stockage classe II (après prétraitement par UF)
	Prétraitement pour la concentration des fluides de coupe	Industrie de transformation des métaux : concentration des bains de dégraissage à l'aide de membranes organiques tubulaires ou de membranes minérales	Concentration des métaux des effluents de traitement de surface	
	Préconcentration des effluents de laverie	Peintures industrielles (carrosseries, électroménager, profilés en aluminium, radiateurs, accessoires automobiles..) : concentration par réduction drastique du volume d'effluents produits lors du rinçage de la peinture	Concentration des effluents de la mécanique	
	Prétraitement de lixiviats de centre de stockage classe II	Industrie papetière (sauces de couchage) : membranes minérales ou organiques tubulaires ou planes avec vibration	Couplage NF/résine échangeuse d'ions pour éliminer les nitrates NF/complexation pour la récupération des métaux NF/fluides supercritiques pour extraire des petites molécules	
		Concentration d'effluents des mines		

		Concentration des effluents de raffinerie Concentration des effluents de laverie Industrie du bois : concentration des fongicides Lixiviats de centre de stockage classe II (prétraitement)		
Fournisseurs d'équipements	PALL CTI/ORELIS TAMIS Industries / SIVA EURODIA Hydranautics GEA Filtration KMU GE Water and Process Technologies	PALL CTI/ORELIS TAMIS Industries / SIVA Hydranautics GEA Filtration KMU GE Water and Process Technologies	PALL CTI/ORELIS EURODIA Hydranautics GEA Filtration KMU GE Water and Process Technologies	PALL CTI/ORELIS Hydranautics GEA Filtration KMU GE Water and Process Technologies
	Pour un débit de 25 m ³ /j <ul style="list-style-type: none"> coût d'investissement d'environ 25 000 à 50 000 € environ 0.10 à 0.15 € par m³ de perméat produit (d'après le draft des BAT Waste Water, VITO, Belgium 2009)	Pour un débit de 64 m ³ /j : environ 56 000 €. Pour un débit de 650 m ³ /h : environ 2 000 000 €. (d'après le draft des BAT Waste Water, VITO, Belgium 2009)	Pour un débit de traitement de moins de 100 m ³ /j à moins de 1000 m ³ /j Entre 100 000 et 1 000 000 €. Soit un coût total inférieur à 0,5 € par m ³ (le coût du fonctionnement de l'installation et de la maintenance, incluant le remplacement des membranes et le nettoyage des membranes, sont supérieurs au coût d'investissement en € par m ³) (d'après le draft des BAT Waste Water, Middlesex University 2009)	

Tableau 4: récapitulatif sur le fonctionnement et les applications des procédés baromembranaires

Remarque : concernant les ateliers de traitement de surface et la concentration des bains de rinçage, l'évapoconcentration est plus fréquemment utilisée que l'osmose inverse.

L'osmose inverse et l'électrodialyse sont plus intéressantes si les solutions à traiter sont faiblement concentrées, dans le cas contraire l'évapoconcentration est préférable.

La technique est surtout utilisée pour reconcentrer des eaux de rinçage courant à faible pression osmotique. La concentration est terminée avec la technique d'évaporation, le couplage permettant une économie d'énergie.

Colmatage des installations

Les conditions opératoires (pression, vitesse de circulation, température, concentration maximale, mise en régime) sont le fruit de compromis technico-économiques pour limiter le colmatage des membranes et assurer une production satisfaisante.

On parle flux durable comme étant la valeur de flux moyen de consigne qui permet de faire fonctionner une installation dans des conditions technico-économiques viables.

Le développement du colmatage est difficile à éviter totalement lors d'opérations de filtration tangentielle ou d'osmose inverse, or toute interruption de production/traitement pour maintenance est coûteuse en temps et en solutions de lessivage et par conséquent en traitement d'effluents secondaires.

Le cisaillement à la membrane est le facteur qui conditionne la résorption du dépôt, ainsi, afin de ne pas interrompre la production pour décolmatage ou simple nettoyage des membranes, les régimes hydrodynamiques de fonctionnement sont déterminés de sorte à décolmater partiellement les membranes sans arrêter la production : ces moyens peuvent être purement hydrodynamiques ou bien mécaniques.

Les moyens hydrodynamiques sont soit des systèmes d'écoulement tourbillonnaire (vortex) soit des systèmes de filtration dynamique, lesquels sont de deux types, vibrant ou tournant.

L'apparition de vortex de Dean est due aux instabilités centrifuges. Ce sont des écoulements secondaires que l'on observe dans une conduite courbe sous l'effet de la force centrifuge, à condition de dépasser un nombre de Dean critique [Moulin & al. (1999)], pour cela différents types de conduites courbes peuvent être envisagés afin de dépasser un nombre de Dean critique.

Dans un système vibrant, le procédé de filtration est supporté par un dispositif entrant en résonance et assurant ainsi une vibration de la membrane à une fréquence donnée. Le taux de cisaillement dans un tel système est très important [10^5 s^{-1} contre 10^3 s^{-1} pour un système classique] ce qui permet de travailler dans des conditions de filtration quasiment frontale (seulement 5% du rétentat est renvoyé au bain d'alimentation).

Il existe principalement deux catégories de systèmes rotatifs faisant intervenir soit des cylindres coaxiaux en rotation soit un disque rotatif.

Dans le cas de cylindres coaxiaux en rotation, les deux cylindres sont espacés d'un entrefer où circule le fluide à filtrer et sont en mouvement de rotation l'un par rapport à l'autre. La membrane est associée à l'un ou l'autre des cylindres. L'écoulement est caractérisé par la présence de vortex de Taylor qui augmentent la contrainte de cisaillement.

Le système à disque rotatif est basé sur la rotation d'un disque. Le fluide circule dans l'entrefer. La membrane peut prendre place sur le disque en mouvement ou sur le disque fixe. Contrairement au système précédent, le taux de cisaillement n'est pas constant sur la membrane mais dépend de la distance au centre. Il peut dépasser 10^5 s^{-1} [Bouzerar (1999)].

Par ailleurs, deux méthodes mécaniques sont couramment employées dans les installations industrielles : le rétrolavage et les écoulements diphasiques.

Le rétrolavage consiste à inverser le sens de la différence de pression périodiquement (typiquement de toutes les dix minutes à toutes les heures) pendant une durée très courte (quelques dizaines de secondes). Ainsi une petite quantité de perméat passe du côté du compartiment du rétentat, soulevant ainsi une partie de la matière déposée sur la membrane et l'entraînant dans l'écoulement principal.

Les écoulements diphasiques consistent principalement en des injections continues ou périodiques de bulles d'air dans le rétentat, les bulles d'air balayent la surface de la membrane et décollent la matière déposée.

Lorsque ces techniques ne permettent plus une efficacité suffisante du procédé, des nettoyages chimiques sont mis en œuvre.

Données économiques

Les avantages des procédés membranaires sont multiples : séparation nécessitant peu de produits chimiques, conception modulaire de l'installation, procédé automatisable, dureté de l'eau plus faible par rapport aux procédés biologiques, sélectivité importante, meilleure qualité (chimique, microbiologique) de l'eau ou encore diminution du volume de l'oxydant utilisé dans les étapes de désinfection.

L'inconvénient majeur de la filtration sur membrane est son coût relativement élevé.

Certaines molécules, notamment les pesticides, ne sont pas retenues sur toutes les membranes.

Les membranes d'osmose inverse avaient fin 2003 un prix de vente compris entre 12 et 26 US\$/m² soit environ 10 €/m² pour les moins chères, généralement à base de dérivés cellulosiques, et 22 €/m² pour les composites (données Techniques de l'Ingénieur).

Les gammes de prix pour les membranes d'ultrafiltration sont très étendues, en fonction de la nature de la membrane (organique ou minérale), le secteur d'application (pharmaceutique, médical, eau, industrie chimique...) et les propriétés recherchées (résistances aux produits chimiques, facteur de concentration volumique, résistance mécanique, seuil de coupure), la taille et le type de module. D'après des données de fabricants, le prix des modules peut varier de 40 à plus de 10 000 €/m² de membranes, le prix le plus élevé correspondant à des membranes céramiques en géométrie tubulaire.

D'après des données issues des Techniques de l'ingénieur, nous pouvons citer les coûts d'investissement et coûts opératoires suivants :

- pour des membranes céramiques d'ultrafiltration, le prix du système « clé en main » (membrane et système) était de 3 800 à 7 600 €/m² fin 2003.
- pour des membranes organiques d'ultrafiltration, le prix du système « clé en main » (membrane et système) était de 3 800 à 7 600 €/m² fin 2003.

Ces prix dépendent de la taille de l'installation et du secteur industriel d'application, il est d'autant plus faible que la capacité de production de l'usine est importante.

La répartition du coût d'investissement est :

- 40% pour le circuit hydraulique,
- 35% pour les modules,
- 10% pour le montage et la mise en service.

La répartition des coûts opératoires est :

- 30 à 50% pour le remplacement des membranes,
- 10 à 30% pour le nettoyage des membranes,
- 20 à 30% pour le coût de l'énergie,
- 15% pour la main d'œuvre.

Conclusions

De façon générale, la séparation par procédés membranaires présente de nombreux avantages par rapport aux techniques d'évaporation, de cristallisation, distillation. En effet, elle peut être mise en œuvre à température ambiante ou proche de l'ambiante, sans changement de phase ni réactifs chimiques.

Ces procédés fonctionnent en continu et sont facilement automatisables et de maintenance faible.

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation peu consommatrices d'énergie : de 1 à quelques dizaines de kWh/m³ de produit traité, suivant la taille des composés qui doivent être séparés et la composition chimique et le débit de la solution à traiter.

Les procédés membranaires semblent aujourd'hui capables de traiter théoriquement tout type d'effluent liquide, le verrou n'étant pas technologique mais économique, avec des coûts qui peuvent être en effet rédhibitoires.

3.3.3. Techniques électromembranaires

Le terme dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est perméable ; l'électrodialyse désigne le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable sous l'effet d'un champ électrique.

L'électrodialyse est un procédé qui permet, à partir d'une solution contenant des sels dissous, d'obtenir une solution saline concentrée et une solution saline diluée. Si la solution traitée contient des molécules non dissociées, celles-ci restent en concentration inchangée dans la solution initiale.

Les techniques électromembranaires sont aujourd'hui au nombre de trois :

- l'électrodialyse (ED) dite conventionnelle,
- l'électrodialyse à membranes bipolaires (EDMB)
- l'électrodialyse à membranes (EM)

Un électrodialyseur est constitué d'un grand nombre de cellules, généralement une centaine, alternant membranes anioniques et membranes cationiques.

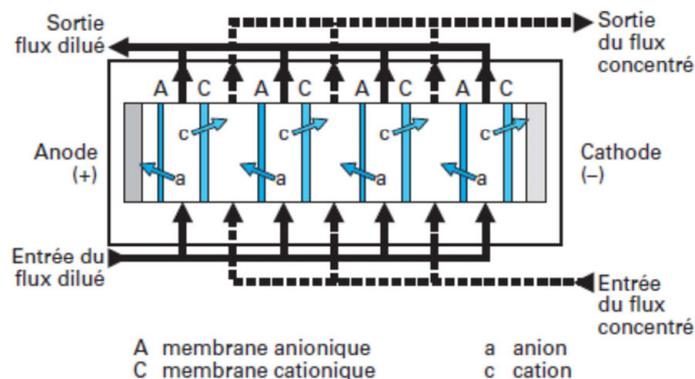


Figure 16: schéma de principe de l'électrodialyse (figure issue des Techniques de l'Ingénieur)

Les membranes utilisées sont monopolaires, anioniques et cationiques. Elles ne laissent passer que des ions de même charge, négatifs pour les membranes anioniques, ou positifs pour les cationiques. Elles sont imperméables à l'eau et aux molécules non dissociées.

Il s'agit de membranes constituées par un polymère sur lequel sont greffés des groupes fonctionnels échangeurs d'ions. Ces membranes présentent une très bonne résistance chimique.

Au niveau de la concentration d'effluents industriels, l'électrodialyse est utilisée couramment pour :

- la régénération des bains de dégraissage (les revues spécialisées traitent de nombreux exemples, dont le cuivrage cyanuré alcalin, l'argentage cyanuré alcalin, le nickelage de Watt, le zingage cyanuré, l'étamage, les décapages (acide nitrique, acide fluorhydrique, acide chlorhydrique, acide sulfurique)
- la régénération de bains usés de décapage des aciers inoxydables
- la régénération de solutions d'acide fluorosilicique en acide fluorhydrique
- la régénération d'échangeurs d'ions
- le recyclage des eaux usées industrielles

L'électrodialyse est plus couramment utilisée pour le dessalement d'eaux saumâtres et la valorisation de produits alimentaires.

Dans un procédé d'EDMB les membranes bipolaires sont constituées d'une face perméable aux anions et d'une face perméable aux cations. Sous l'effet d'un champ électrique, l'eau présente au cœur de la membrane est dissociée en ions H^+ et OH^- générés respectivement par les faces cationiques et anioniques. On peut ainsi dissocier un sel en l'acide et la base correspondante.

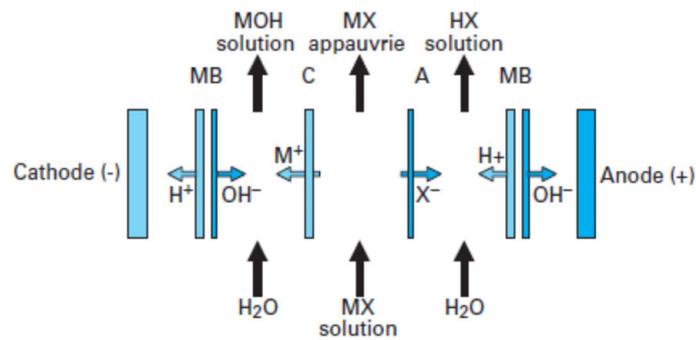


Figure 17 : schéma de principe de l'électrodialyse à membrane bipolaire pour la production d'acide et de base (figure techniques de l'Ingénieur)

L'électrolyse à membranes est une technique électromembranaire dans laquelle on couple les effets d'une électrodialyse à ceux d'une électrolyse.

Les principaux fournisseurs d'équipements d'électrodialyse sont EURODIA, GE Water and Process Technologies et PCA GmbH (pour de faibles volumes à traiter).

3.3.4. Pervaporation

La pervaporation est un procédé de séparation des constituants d'un mélange liquide par vaporisation partielle au travers d'une membrane dense présentant une affinité préférentielle pour l'un des constituants. Au niveau de cette membrane le transfert se fait par un mécanisme de solubilisation-diffusion.

Le processus de transfert est provoqué par une variation importante d'activité accompagnant le passage de la phase liquide à la phase gazeuse sous pression réduite par pompage et condensation des vapeurs sur une paroi froide. Mais, à l'inverse de la distillation, seule une faible partie de la charge subit ce changement d'état. Ce mode de séparation est donc plus économe en énergie que la distillation.

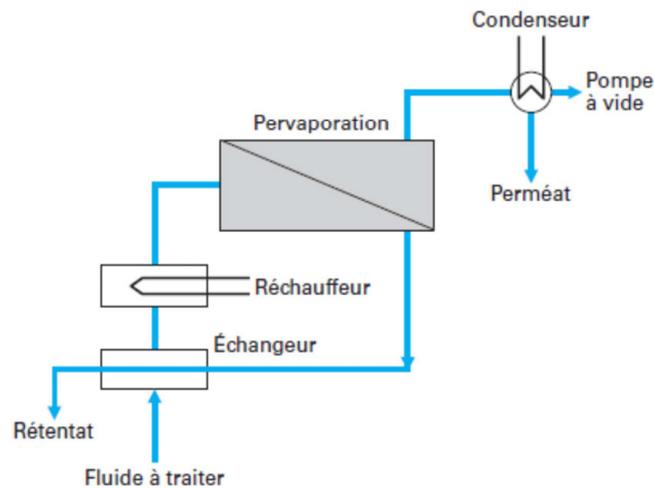


Figure 18: schéma de principe d'une unité de pervaporation (figure Techniques de l'Ingénieur)

Les membranes de pervaporation sont des membranes organiques. Elles sont essentiellement de deux types : hydrophiles ou organophiles.

Les modules membranaires sont à plaques planes.

Dans l'industrie, les installations de pervaporation fonctionnent en continu. Le procédé en général un poste de stockage des liquides, un poste de chauffage des liquides, un module de séparation (cœur du procédé en lui-même) et condensation. Chaque poste/module n'est parcouru qu'une seule fois.

La pervaporation consomme de 10 à 150 kW/m³ (source ADEME 2006).

La pervaporation est un procédé qui est actuellement très peu développé à l'échelle industrielle.

Les capacités de production sont typiquement de l'ordre de 1 à 30 m³ par jour et l'important besoin thermique non récupérable limite les cas d'applications aux solutions fortement diluées.

Elle est actuellement utilisée pour les types d'applications suivantes dans l'industrie chimique, pétrochimique et pharmaceutique, qui sont citées ici à titre d'information car il ne s'agit pas de concentration d'effluents aqueux par diminution de la fraction aqueuse :

- récupération de l'eau à partir de liquides organiques : déshydratation de l'éthanol produit par fermentation et déshydratation de produits organiques (purification de la dichloroéthylène)
- récupération de substances organiques mélangées l'eau : désalcoolisation des boissons (bière)
- séparation des liquides organiques : benzène-hexane, pentène-pentane ; isooctane-hexane ; séparation de divers xylènes.

Bien qu'aujourd'hui peu répandue, la pervaporation a un avenir très prometteur, surtout en ce qui concerne la séparation de composés organiques à partir d'eau ou de mélanges organiques.

Elle permet de faire des économies d'énergies importantes dans de nombreux cas d'applications, notamment des économies d'eau de par son efficacité pour la déshydratation.

Les exigences en termes de consommations énergétiques et de réglementation environnementale se durcissant, la pervaporation va très certainement se développer à court terme à l'échelle industrielle.

3.3.5. Procédés en développement

3.3.5.1. Distillation membranaire sous vide (DMV)

La distillation membranaire sous vide est un procédé de concentration des effluents aqueux basé sur l'équilibre liquide/vapeur de l'eau, elle utilise une membrane hydrophobe poreuse.

La membrane sépare deux phases, une phase gazeuse à pression réduite et une phase liquide chauffée.

Il existe ainsi une différence de pression partielle de l'eau de part et d'autre de la membrane, celle-ci va permettre de faire s'évaporer le liquide à l'interface. Ensuite les molécules de vapeur vont être transportées par les pores de la membrane sur l'autre face de la membrane et enfin la vapeur est acheminée vers un condensateur.

Du fait de son hydrophobie la membrane ne laisse pas l'effluent aqueux contaminer l'eau purifiée.

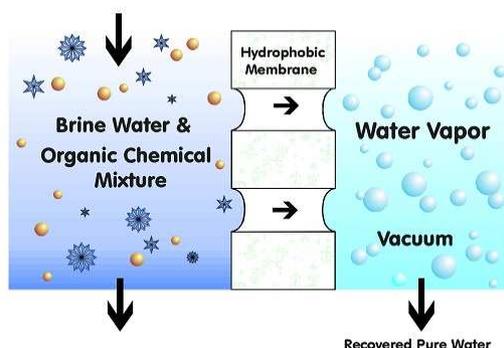


Figure 19: fonctionnement schématique de la distillation membranaire sous vide

L'application de la DMV est principalement le dessalement de l'eau de mer.

Cette technique peut aussi permettre l'élimination des COV de l'eau, de séparer un mélange qui présente un azéotrope ou de concentrer un acide minéral.

Les avantages de ce procédé sont :

- une capacité à traiter des eaux de très fortes concentrations en sels (jusqu'à 300g/L) tout en gardant des flux de perméat relativement importants avec un taux en sels bas,
- une température de travail inférieure à la température d'ébullition du liquide,
- un faible volume des appareils mis en œuvres,
- des phénomènes de colmatage très limités.

Les principales limitations du procédé sont :

- une résistance au transfert de matière due au piégeage des gaz dans les pores de la membrane,
- une résistance au transfert de chaleur à cause des pertes de chaleur générées par la conduction au sein de la membrane,
- des problèmes de polarisation (même s'ils restent faibles par rapports aux autres procédés membranaires). [1][2]

La principale faille de ce procédé est son coût opératoire (création du vide et chauffage de la solution à traiter). Il est de base supérieur à celui de l'osmose inverse. Néanmoins, couplé avec une source d'énergie thermique sans aucun coût (solaire, géothermie), il serait en mesure de concurrencer l'osmose inverse.

3.3.5.2. Osmose directe

Ce procédé utilise le phénomène naturel de l'osmose directe, c'est-à-dire la propension d'un liquide à migrer vers un milieu où son potentiel chimique est le plus faible.

Le système est constitué de deux boucles : une boucle contenant le liquide à traiter et une boucle contenant une solution de concentration en sels contrôlée. Les deux boucles se rejoignent dans un module permettant l'osmose.

L'eau à traiter circule sur le côté d'une membrane tandis qu'une solution chargée en sels, en gaz dissous (par exemple du CO_2) et de l'ammoniac qui forment des sels d'ammonium, est en contact avec l'autre face de la membrane. [1]

La solution à traiter étant moins concentrée que l'autre solution elle a une pression osmotique plus faible ainsi elle voit son eau migrer vers cette solution d'« évacuation ».

Celle-ci est ensuite traitée de façon à produire de l'eau pure par chauffage et stripping [2].

Le concentrat de ce traitement, lui, est acheminé vers le module d'osmose directe pour que l'eau soit à nouveau captée.

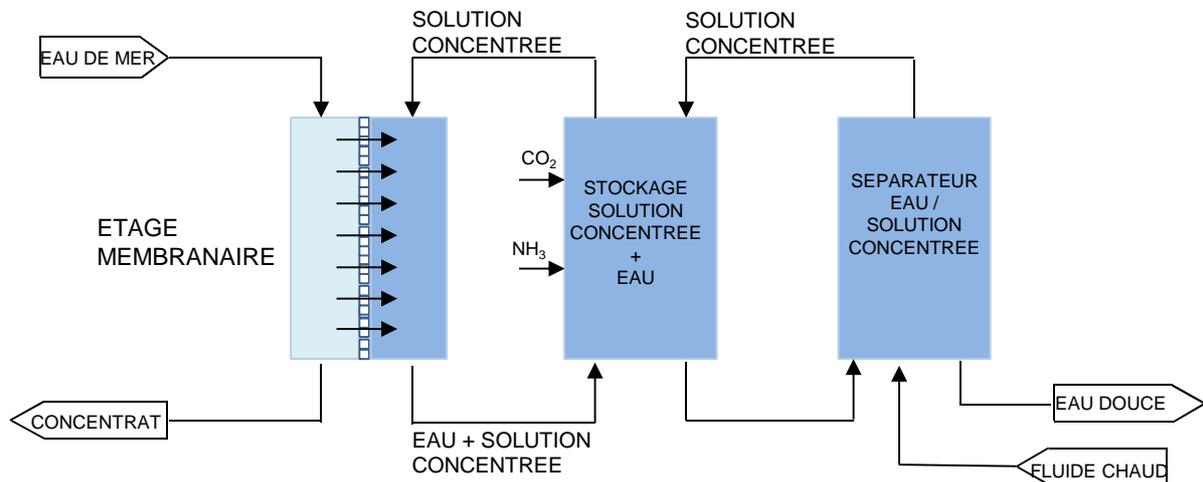


Figure 20: principe de fonctionnement de l'osmose directe

Bien que commercialement elles soient encore limitées, les applications potentielles de l'osmose directe sont nombreuses en particulier pour le traitement des eaux usées, la purification de l'eau par exemple la concentration d'effluents aqueux dilués comme les rejets industriels ou le traitement des lixiviats de centres de stockage de classe II, la désalinisation de l'eau de mer et la production d'eau potable à partir d'eau contaminée.

L'avantage principal de l'osmose directe est sa faible demande en énergie.

En effet ce procédé n'a pas besoin de hautes pressions pour fonctionner comme les autres types de procédés membranaires notamment l'osmose inverse.

Les inconvenients majeurs portent sur les membranes disponibles : elles ont été étudiées en vue d'être utilisées dans des procédés d'osmose inverse. Ces membranes ne sont donc pas adaptées à ce procédé et les flux d'eau transmembranaires sont plutôt faibles.

En outre le problème de trouver des sels qui peuvent facilement être enlevés de la solution d'« évacuation » se pose aussi.

PROCEDES MECANIQUES

Les différents procédés, principe, applications, avantages et performances, limites et inconvénients, aspects économiques :

- Décantation,
- Centrifugation,
- Filtration
- Comparaison entre décantation, centrifugation et filtration
- Flottation

3.4. Les procédés mécaniques et physicochimiques

3.4.1. Séparation mécanique

3.4.1.1. Décantation

Principe

La décantation est une opération de séparation mécanique, sous l'action de la gravitation, de plusieurs phases non-miscibles dont l'une au moins est liquide. On peut ainsi séparer soit plusieurs liquides non-miscibles de densités différentes, soit des solides insolubles en suspension dans un liquide.

La force motrice de cette technique est donc la différence de masse volumique entre le milieu dispersé et le milieu dispersant.

On distingue deux types de matière solide décantable : les particules grenues et les particules agglomérées en floccs (solutions colloïdales floculées) qui sont récupérées au fond des bassins de décantation alors que le liquide clarifié est aspiré au niveau du haut de la cuve.

Technologies

Il existe trois modes de décantation :

- la décantation statique ou sédimentation,
- la décantation accélérée,
- la décantation lamellaire.

La décantation statique fait intervenir uniquement la gravité.

La décantation accélérée est utilisée pour de très fines suspensions qui exigent des traitements de coagulation-floculation (voir paragraphes suivants 3.4.2.1 et 0). Pour accélérer la décantation, on peut alourdir les floccs en ajoutant à la suspension des particules fines de masse volumique élevée. Cet ajout est effectué au cours du processus de coagulation-floculation, et les particules sont alors incorporées aux floccs.

La décantation lamellaire est utilisée de façon à ce qu'on atteigne des grands débits sans que les installations n'atteignent des tailles trop importantes : le fait d'ajouter des lames permet de diminuer la distance des particules à parcourir pour atteindre une paroi et ainsi être séparée de la phase liquide. Cela permet ainsi de diminuer le temps de passage de l'effluent par 10.

Applications

La décantation est utilisée pour traiter les suspensions de solides dans un liquide ou comme prétraitement pour des procédés moins performants en face d'effluents concentrés en MES.

Les particules en suspension peuvent être soit des ultrafines en suspensions diluées et ou des suspensions concentrées.

Il existe deux modes de décantation pour le traitement d'ultrafines en suspension diluée : la décantation statique où le liquide est laissé au repos et la décantation accélérée où le liquide est en mouvement.

Le traitement des suspensions concentrées fait à l'aide de décanteurs-épaississeurs dont les plus couramment utilisés sont les :

- décanteurs circulaires classiques,
- décanteurs circulaires à étages,
- décanteurs circulaires à courants antagonistes,
- décanteurs rectangulaires.

Mode de décantation	Type de décanteur	modèle	société	Caractéristiques et applications
Décantation statique		CPM	Dégrémont	pour la clarification, l'épaississage et le stockage de faibles débits de boues, surface
		CPB	Dégrémont	pour la clarification de liquides très chargés en matières en suspension (MES) et l'épaississement de boues dans des ouvrages d'environ 20 m de diamètre
		CFS	Dégrémont	pour la décantation de liquides très chargés en MES et l'épaississement de boues, pour des diamètres supérieurs à 20 m.
Décantation accélérée	à lit de boue	Pulsator	Dégrémont	
		Clariflux	Neyrtec	Ce type d'appareil permet de traiter 10 à 25 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹ pour des diamètres de 0,8 à 6,5 m. La concentration en matières solides des boues extraites est de 20 à 30 %.
	à recirculation de boue	Densadeg	Dégrémont	charge hydraulique entre 20 et 100 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹ . On obtient des boues particulièrement concentrées : de 20 à 700 g/L de MS.
	lamellaire	Superpulsator	Dégrémont	les lames sont installées dans le lit de boue, charge hydraulique de 6 à 12 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹ ,
	à flocs alourdis	Actiflo	OTV	ajout d'alourdisseur en plus des coagulants/floculants habituels charge hydraulique de 40 à 60 m ³ ·m ⁻² ·h ⁻¹
combinés	Sédipac	Dégrémont	gain de place de 20% en surface	

Tableau 5: exemples d'applications industrielles de décanteurs

Données économiques

Les tableaux suivants différencient la clarification qui se concentre sur le débit d'eau purifiée et l'épaississement qui se concentre plutôt sur le débit de boues produites.

Débit de production (l/h)	Investissement moyen € (2002)
50	350
10	175
1000	80
10000	65
100000	40

Tableau 6 : Investissements moyens (2002) pour une clarification en fonction des débits de production (d'après Techniques de l'ingénieur, J 3 452)

	Coûts matériel et coûts d'installation des épaisseurs (k€ 2002)				
	6	15	30	60	120
Diamètre (m)	6	15	30	60	120
Coût matériel	29 à 39	62,5 à 230	110 à 390	280 à 615	780 à 1 850
Installation des accessoires	3,19 à 4,29	25 à 92	4,4 à 15,6	11,2 à 24,6	31,2 à 74
Infrastructure	7,54 à 10,14	6,25 à 23	11 à 39	28 à 61,5	78 à 185
Génie civil	4,93 à 6,63	6,25 à 23	11 à 39	28 à 61,5	78 à 185
Tuyauterie	4,06 à 5,46	3,125 à 11,5	5,5 à 19,5	14 à 30,75	39 à 92,5
Electricité	7,54 à 10,14	3,125 à 11,5	5,5 à 19,5	14 à 30,75	39 à 92,5
Contrôle	2,9 à 3,9	1,875 à 6,9	3,3 à 11,7	8,4 à 18,45	23,4 à 55,5
Total	60 à 80	86 à 315	150 à 530	384 à 843	1070 à 2530

Tableau 7: Coûts matériel et installation des épaisseurs (d'après Techniques de l'ingénieur, J 3 452)

Avantages

L'avantage principal de la décantation est la simplicité et le coût bas de traitement des effluents.

En outre on peut améliorer sensiblement le taux d'abattement des polluants dans l'eau grâce aux procédés physico-chimiques comme la floculation et la coagulation (voir paragraphes 3.4.2.1 et 0). La décantation peut permettre de traiter certaines émulsions.

Limites et inconvénients

La décantation ne permet de traiter que le cas de solides en suspension.

De plus, elle génère beaucoup de boues qui restent à traiter ou éliminer. De plus, ces boues sont potentiellement contaminées par des composés autres que ceux objet de la séparation par décantation.

3.4.1.2. Centrifugation

Principe

La centrifugation est un procédé de séparation de phases en suspension utilisant comme force motrice la force centrifuge $F = m \cdot \omega^2 \cdot R$

où

- m est la masse d'une particule,
- R sa distance par rapport au centre de rotation
- ω la vitesse de rotation ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$)

De la même façon que pour la décantation la vitesse de sédimentation peut être accélérée par l'ajout de floculants.

Applications

La centrifugation est utilisée pour traiter les suspensions de solides dans un liquide ou comme prétraitement pour des procédés moins performants en face d'effluents concentrés en MES.

Pour être traité par centrifugation l'effluent doit remplir certains critères :

- les deux phases doivent avoir une masse volumique différente de plus de 2% et si possible de plus de 10 %,
- la viscosité cinématique des phases dispersées doit être inférieure à $150 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

Les particules de la phase dispersée doivent avoir un diamètre de plus de $0,5 \mu\text{m}$. Cette technique est donc non applicable aux colloïdes.

3.4.1.3. Filtration

Principe

La filtration est un procédé de séparation des solides en suspension dans un liquide qui utilise pour ce faire des supports poreux et comme force motrice la gravité ou une différence de pression (filtre à pression ou sous vide).

Application

La filtration est utilisée pour traiter les suspensions de solides dans un liquide ou comme prétraitement pour des procédés moins performants en face d'effluents concentrés en MES.

Ce procédé est rarement utilisé seul, il est très généralement utilisé en combinaison avec la coagulation/floculation ou les autres séparations mécaniques.

Technologies

Les différents types de filtres les plus couramment utilisés et leurs applications sont donnés dans le tableau suivant :

Type de filtre	Application usuelle
A sable	Eaux peu chargée en MES
A tambour rotatif	Traitement des eaux noires, séparation des floccs de boues activées
A tambour rotatif sous vide	Déshydratation des boues huileuses, cassage des émulsions des boues maritimes
Filtre presse	Déshydratation de boues, eaux chargées en MES
Filtre presse à bande	Déshydratation de boues

Tableau 8: types de filtres couramment utilisés et applications

Ces technologies peuvent fonctionner en continu, discontinu ou semi-continu.

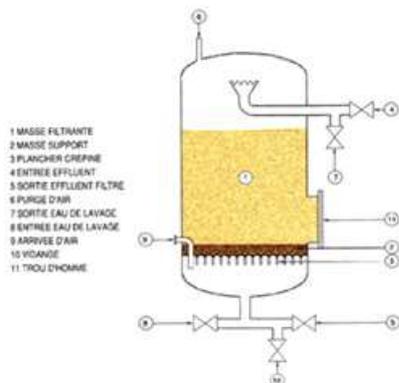


Figure 21: schéma de principe d'un filtre à sable

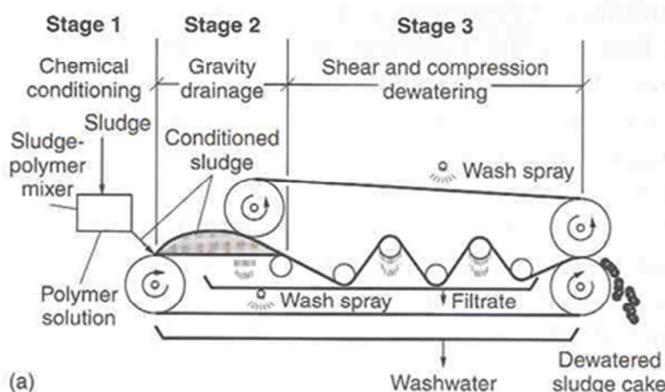


Figure 22: schéma de principe d'un filtre presse à bandes

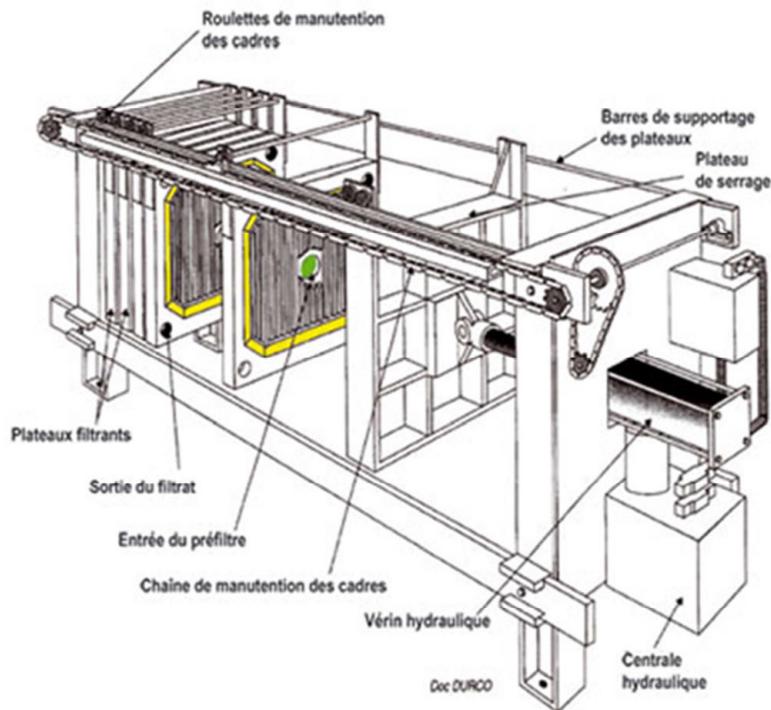
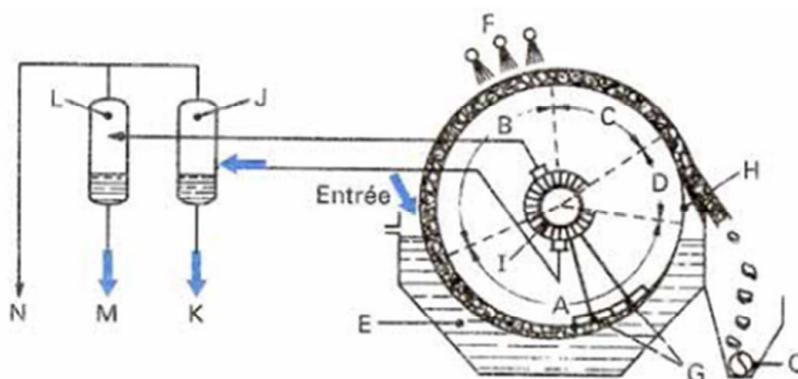


Figure 23: schéma de principe d'un filtre presse



- | | | | |
|---|----------------------------------|---|--|
| A | secteur de filtration | J | ballon de récupération du filtrat |
| B | secteur de lavage | K | sortie vers la pompe de reprise du filtrat |
| C | secteur d'essorage | L | ballon sous vide pour la récupération des eaux de lavage |
| D | secteur de déchargement | M | sortie vers la pompe de reprise des eaux de lavage |
| E | auge d'alimentation en préfiltre | N | vers la pompe à vide |
| F | jets de lavage | O | vis d'extraction du gâteau |
| G | cellules | | |
| H | toile filtrante | | |
| I | valve distributrice | | |

Figure 24: schéma de principe d'un filtre rotatif sous vide

En pratique, 1,8 à 2,5 m³ d'eau de lavage de filtre à sable sont nécessaires par kg de MES filtrées.

La présence de composés dispersés ou visqueux peut rapidement conduire à un colmatage des filtres. Ce phénomène peut être limité par l'ajout d'adjuvants de filtration minéraux (perlite, diatomées...) ou organiques (type cellulose) qui peuvent être utilisés en bâtissage du filtre ou en alluvionnage.

La filtration par alluvionnage utilise des tamis de type toile métallique ou feutre.

Le bâtissage et l'alluvionnage permettent de traiter des composés visqueux toutefois le volume de déchets solides produits est plus importants.

Il existe également des séparateurs vibrants, l'action de vibration réduisant le colmatage des tamis. Certains séparateurs vibrants peuvent séparer des particules de taille pouvant aller jusqu'à 37 µm, il s'agit notamment de ceux développés par la société SWECO.

Données économiques :

Le coût opératoire de la filtration est relativement bas : environ 0,01 €/m³ d'effluent à traiter.

Avantages

La filtration peut opérer sous une large gamme de conditions avec une efficacité importante en termes de séparation. Outre les suspensions solides, la filtration peut séparer, sous certaines conditions, autres types de polluants, comme les huiles.

Limites

Au fur et à mesure de l'opération les solides s'accumulent au niveau du filtre et forment un gâteau qui va augmenter la résistance au passage de l'eau et des substances non filtrables.

Ce gâteau peut être récupéré en continu pour les technologies de filtres rotatifs et de filtres à bande.

Les filtres presses sont décolmatés de ce gâteau par rétrolavage à l'aide d'eau propre, cette opération est appelée débâtissage. L'inconvénient est que ce rétro lavage nécessite l'arrêt du procédé.

Les colloïdes et émulsions ne peuvent pas être séparés sans traitement chimique additionnel.

3.4.1.4. Comparaison entre la décantation, la centrifugation et la filtration

	Décantation	Centrifugation	Filtration
Avantages	Economique, Faible consommation en énergie	Peu encombrant Facile à exploiter Procédé continu sans consommables	Fiable Adaptable Simple
Inconvénients	Encombrant Produit des boues diluées Conditionnement chimique	Investissement lourd Consommation énergétique élevée	Coût des consommables

Tableau 9: comparaison des principales technologies de séparation mécanique

Ces techniques de séparation mécanique ne permettent pas d'obtenir une siccité supérieure à 40%. De plus, l'effluent obtenu en fin de traitement n'est pas une eau pure mais une solution.

3.4.1.5. Flottation

La flottation est utilisée lorsque les techniques mécaniques présentées précédemment échouent, comme par exemple lorsque les particules en suspension et le milieu dispersant, ici l'eau, ont une densité trop proche.

Cependant si l'indice de volume des boues (indice international représentant le volume en ml occupé par 1g de boue après décantation pendant 30 minutes du liquide boueux) est faible il n'y aura aucun avantage à employer ce procédé par rapport à la décantation statique.

De la même façon que pour la décantation, les techniques de flottation utilisent en général des flocculants et des coagulants, objets des paragraphes 3.4.2.1 et 0.

Principe

La flottation est une technique de séparation des solides basée sur les différences existant entre leurs propriétés superficielles dans une solution aqueuse et dans l'air.

Des bulles d'air sont injectées dans l'effluent à traiter (nommé pulpe dans le schéma de principe ci-après) afin de récupérer les espèces minérales, rendues préalablement hydrophobes par un ajout de collecteur (surfactant). L'ensemble eau-bulles-particules hydrophobes est rassemblé sous forme d'une écume surnageante stabilisée par un moussant.

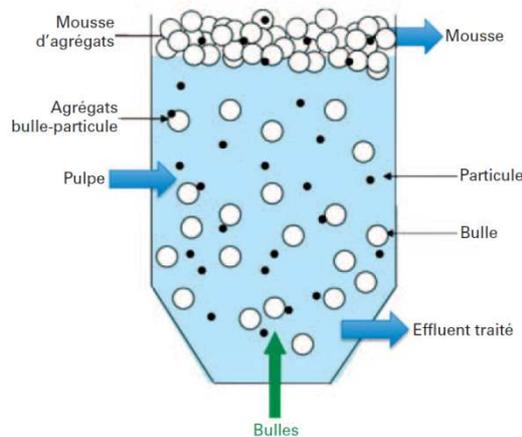


Figure 25: schéma de principe de la flottation (figure Techniques de l'Ingénieur)

De plus, l'ajout d'agents flocculants et coagulants à l'effluent permet de former des agrégats plus à même d'adsorber des particules de gaz que les simples particules initiales.

Applications

La flottation peut s'appliquer aux ions en solution et aux précipités organométalliques hydrophobes, les graisses sont également facilement extraites par cette méthode.

Elle est utilisée dans l'industrie pour :

- le traitement des suspensions très fines comme les poudres d'oxydes dispersées issues de l'industrie sidérurgique,
- le traitement des eaux blanches de l'industrie papetière,
- le traitement des suspensions de polymères, huiles, hydrocarbures.

Technologies

Il existe quatre technologies principales de flottation : la flottation par insufflation d'air, la flottation mécanique, l'aérofloitation (flottation à l'air dissous) et l'électroflottation.

Flottation par insufflation d'air

L'air est insufflé dans l'effluent à traiter à travers des diffuseurs poreux : les bulles formées ont un diamètre relativement important (100 à 500 μm) et ont naturellement tendance à se regrouper par coalescence.

Flottation mécanique

L'air est introduit par un aérateur immergé qui, par rotation, disperse des bulles de 100 à 1000 μm dans le milieu. Un courant ascendant est alors créé, favorisant ainsi la flottation des matières en suspension.

Les meilleures conditions de flottation sont obtenues avec des bulles de gaz de diamètre inférieur à 100 μm , c'est-à-dire trop petites pour être obtenues mécaniquement ou par insufflation d'air. Les techniques d'aérofloitation et d'électrofloitation qui permettent d'obtenir de tels diamètres de bulles sont donc plus généralement utilisées, notamment pour la séparation des colloïdes.

Aérofloitation (disolved air flotation ou DAF)

Principe

L'aérofloitation est fondée sur le principe de pressurisation / détente. On sature la solution d'air sous pression de 3 à 6 bars puis on détend brusquement le système de façon à diminuer la solubilité de l'air dans l'eau. On forme ainsi des microbulles qui iront entrainer les particules en suspension.

15 à 60 litres d'air par m^3 d'eau à traiter sont consommés lors de la production de ces bulles.

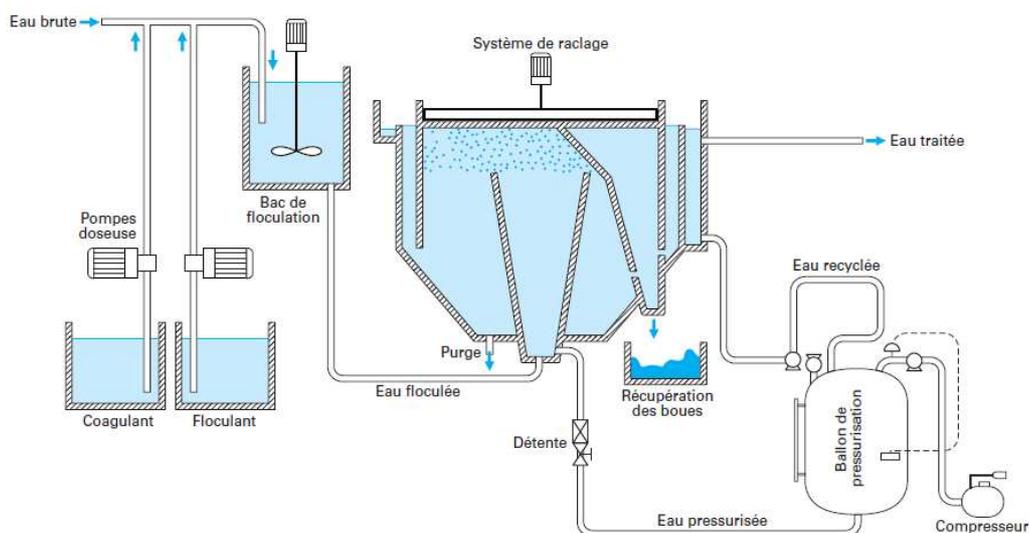


Figure 26 : Schéma de principe d'une installation de traitement physico-chimique par aérofloitation avec recyclage de l'effluent (figure Techniques de l'Ingénieur)

Avantage

La faible taille des bulles (40 à 70 μm) et l'absence de forts cisaillements permettent de conserver l'intégrité des flocs ce qui avantage ce procédé par rapport aux flottations utilisant des bulles de gaz de diamètre plus important. Actuellement on utilise une variante du procédé où l'effluent en sortie de traitement est pressurisé puis réinjecté dans le flottateur de façon à induire la formation des bulles, le taux de recyclage est généralement de 20 %.

Application

Au niveau du traitement des effluents industriels liquides, l'aérofloitation est utilisée pour :

- la séparation d'huiles flocculées sur des eaux résiduaires de raffinerie, d'aéroport ou de métallurgie.
- la séparation d'hydroxydes métalliques ou de pigments en traitement d'eaux résiduaires industrielles.

Electrofloitation

Dans l'électrofloitation les bulles de gaz de 50 à 100 μm sont formées par électrolyse de l'eau grâce à des électrodes spécifiques inertes en graphite, acier, titane, Pb_2O , etc.

Les bulles ainsi créées sont composées de dihydrogène ou de dioxygène.

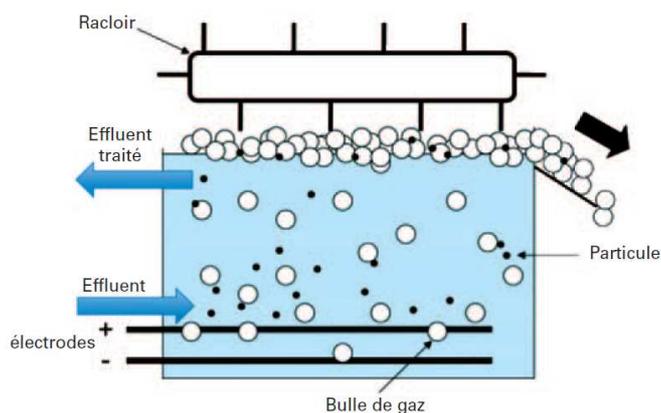


Figure 27: Schéma de principe de l'électroflottation (figure Techniques de l'Ingénieur)

Ici le débit gazeux peut être contrôlé précisément puisqu'il est proportionnel à la quantité d'électricité consommée. En pratique, les densités de courant pratiquées sont de l'ordre de 80 à 100 A/m² de surface d'électrode ce qui produit de 50 à 60 L de gaz/h/m².

Performances

Procédé	Diamètre des bulles (µm)	Consommation d'énergie (Wh/m ³ traité)	Temps de séjour (min)	Principales applications
Flottation par insufflation d'air	100 à 500	20 à 30	2 à 5	Élimination d'huiles, graisses des laminoirs de sidérurgie eaux blanches de l'industrie papetière,
Flottation mécanique	100 à 1000	100 à 200	2 à 15	Dégrossissage de suspensions de polymère latex, élastomères
Aéroflottation (20% de recirculation)	40 à 70	45 à 60	20 à 30	Hydrocarbures, solvants, Fibres, Suspension de fines particules floculées
Electroflottation	50 à 100	150 à 200	20 à 30	Hydrocarbures, solvants, Fibres, Suspension de fines particules floculées

Tableau 10: Caractéristiques techniques et applications des différents procédés de flottation (d'après Techniques de l'ingénieur)

Données économiques

Débit d'effluent (m ³ /h)	Investissement (millions £) (1996)	Coût opératoire annuel (millions £) (1996)
10	0,1	10
100	0,1	20-30
1000	0,5	50-80
10000	1,0	500-800

Tableau 11: Coûts initiaux en livres et opératoires en fonction du débit d'effluent à traiter (d'après BAT Waste Water, Draft 2, juillet 2011)

Si on la compare avec la décantation, la flottation nécessite des appareils de moins grande surface dont l'investissement est moindre que pour un décanteur.

En contrepartie les coûts opératoires sont bien plus élevés avec la flottation.

Limites et inconvénients

L'inconvénient majeur de cette méthode est la sensibilité des électrodes à l'entartrage (sur la cathode par décarbonatation de l'eau) et à la corrosion (sur l'anode). Des électrodes en inox 18/10, en carbone ou en titane permettent d'obtenir une meilleure tenue à la corrosion, celle-ci étant fortement dépendante du type d'effluent traité.

De plus, les effluents contenant des agents moussant sont à proscrire.

PROCEDES PHYSICOCHEMISTIQUES

Les différents procédés, principe, applications, avantages et performances, limites et inconvénients, aspects économiques :

- Coagulation,
- Flocculation,
- Electrocoagulation,
- Précipitation,
- Cristallisation,
- Electrolyse,
- Adsorption,
- Echange d'ions,
- Déshuilage.

3.4.2. Procédés physico-chimiques

3.4.2.1. Coagulation

De nombreuses eaux usées industrielles sont des suspensions fines ou des solutions colloïdales, ces solutions sont très stables et il est ainsi impossible de les purifier par des moyens conventionnels comme la décantation. En effet ces particules ont une vitesse de sédimentation négligeable à l'échelle humaine, par conséquent seule une augmentation de leur diamètre moyen est en mesure d'induire la décantation. Pour cela les deux principales techniques sont la coagulation et la floculation.

La coagulation a pour but majeur de déstabiliser les solutions colloïdales en atténuant la charge de surface, tandis que la floculation exerce son action grâce à la formation d'entités plus massives que les particules en suspension appelées floes.

Principe

Dans certains effluents, les colloïdes sont généralement chargés négativement et se repoussent mutuellement. Afin de neutraliser cette charge superficielle négative, on ajoute des cations qui forment une couche autour du colloïde favorisant le rapprochement des particules : il s'agit de la coagulation, le réactif cationique ajouté est le coagulant.

Applications et mise en œuvre

La coagulation permet aussi de piéger les polluants organiques (cf. Tableau 12).

L'addition du coagulant doit être réalisée dans une zone de turbulence de façon à favoriser le contact entre particules. Ainsi une agitation d'une vitesse de l'ordre de 100 à 500 tr/min est nécessaire.

Le choix du coagulant se fait principalement suivant trois critères :

- sa valence : la coagulation est d'autant plus efficace que la valence du cation est élevée,
- son innocuité,
- son coût.

Ainsi, les sels d'aluminium III et de fer III sont les coagulants minéraux les plus couramment utilisés, notamment :

- les sulfates d'aluminium III et de fer III,
- les chlorures d'aluminium III et de fer III,
- les mélanges de sulfates et de chaux,
- le chlorosulfate de fer FeSO_4Cl (produit Clairtan),

Des coagulants organiques de synthèse sont également largement utilisés, tels que les polymères d'aluminium comme les polychlorure basiques d'aluminium (PCBA) de $\text{Al}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ à $\text{Al}_{54}(\text{OH})_{144}^{18+}$ et les produits commerciaux comme le WAC, polymère d'aluminium de formule générale $\text{Aln}(\text{OH})_n(\text{Cl})_q(\text{SO}_4)_r$.

Les conditions de pH sont prépondérantes dans le phénomène de coagulation : le pH optimal pour ce processus varie entre 6 et 7,5 pour les sels d'aluminium et entre 5,5 et 6 pour les sels ferriques.

L'agitation du système se fait pas des mélangeurs rapide (par exemple à hélices) et consomme donc une quantité importante d'énergie. En contrepartie cette phase ne nécessite qu'un temps de séjour faible n'excédant jamais 5 minutes.

Performances

Polluant	Efficacité d'abattement (%)
Ag, Cr(III), As	~100
Pb, Hg, Cd	50 à 90
Cu, Zn, Ni, Ba	<50
Cr(IV), Mo	~0
DDT	75-80
HCB (hexachlorobenzene)	59
Aldrin (pesticide)	100
Dieldrin (pesticide)	50

Endrin (pesticide)	43
PCBs (biphényles polychlorés)	30-40
Composés du Tributylétain(antialgues)	>90
Trichloro éthène	36
Perchloro éthène	30

Tableau 12 : performance d'abattage de la charge en molécules polluantes par coagulation (d'après Techniques de l'Ingénieur)

Inconvénients

Les coagulants minéraux induisent la formation d'hydroxydes précipités, ce qui entraîne un volume de boues produites important. L'utilisation de coagulants organiques de synthèse permet de réduire considérablement le volume de boues formées, toutefois ils sont dans certains cas moins efficaces. L'utilisation conjointe des deux types de coagulant permet donc une très nette diminution de la quantité de coagulant minéral nécessaire (40 à 80%) tout en assurant un moindre volume de boue produite.

3.4.2.2. Flocculation

Principe

La flocculation utilise des polymères hydrosolubles qui s'adsorbent à la surface des particules en suspension et jouent le rôle d'agents pontant. Le réseau formé par les particules et les chaînes polymères forment les floccs (voir Figure 28).

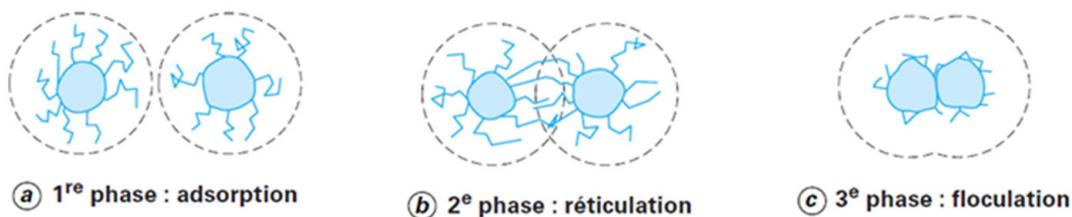


Figure 28: différents phases de la flocculation (figure Techniques de l'Ingénieur)

Mise en œuvre

Ces floccs de masse plus importante que les particules de départ pourront alors être facilement séparés du milieu par les techniques physiques classiques. Ces entités sont fragiles et nécessitent un cisaillement bien plus modéré qu'en coagulation. De ce fait les vitesses d'agitation sont en général 10 fois moins importantes qu'en coagulation (10 à 50 tr/min contre 100 à 500 tr/min) de la même façon les temps de séjour seront plus longs en flocculation (de 15 à 30 minutes).

La consommation de flocculant dépend de la teneur en MES, elle varie de 0,5 à 5 g /m³ d'effluent à traiter.

La flocculation peut se faire avec ou sans phase de coagulation préalable : en particulier pour de simples suspensions fines l'emploi de flocculants seuls suffit.

Technologies

Les flocculants utilisés sont des polymères de haute masse moléculaire en général des polyélectrolytes synthétiques, on trouve parmi eux des polyacrylates, des polyimines ou des polyéthers. On trouve aussi parmi les flocculants des polymères minéraux ou naturels.

Données économiques

Le coût des procédés de coagulation/flocculation est lié à l'utilisation de produits chimiques (coagulants et flocculants).

Les prix des produits chimiques utilisés varient entre 0,15 et 5 €/kg, le dosage étant d'environ 0,5 à 100 mg de produits par litre d'effluent. Ce dosage dépend de la teneur en matières en suspension de la solution à traiter.

Le coût de l'élimination des boues résultantes est d'environ 500 € par tonne de matières sèches (données des BAT Waste Water, VITO Belgium 2009).

3.4.2.3. Electrocoagulation

Principe

L'électrocoagulation est un procédé d'électrolyse à électrodes solubles qui met en solution un cation métallique (Fe³⁺, Al³⁺) provoquant la coagulation des colloïdes. L'anode soluble généralement utilisée est en fer ou en aluminium, elle est oxydée au cours du procédé de façon à libérer les mêmes cations métalliques que ceux utilisés dans la coagulation conventionnelle (cations du fer et de l'aluminium).

L'électrolyse a également une action sur les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent.

Les courants d'ions et de particules chargées créés par le champ électrique augmentent la probabilité de collision entre ions et particules de signe contraire qui migrent en sens opposé. Cette action rassemble les matières en suspension sous forme d'un flocc que l'on élimine par un procédé physique classique tel que la décantation, la flottation, ou la filtration.

Applications

L'électrocoagulation permet de traiter :

- les MES,
- la pollution organique (DBO et DCO),
- les sels dissous,
- les métaux,
- les composés inorganiques, sous forme de sels dissous ou de molécules complexes,
- les hydrocarbures.

Elle permet également de déstabiliser les émulsions huileuses.

Performances et avantages

L'électrocoagulation ne consomme pas de composés chimiques, en contrepartie d'une consommation d'énergie sous forme électrique : l'électrocoagulation-floculation divise par un facteur 4 à 5 l'apport extérieur de réactifs et de salinité par rapport à la coagulation chimique.

L'efficacité du procédé est fortement liée à la conductivité de l'effluent, ainsi l'ajout d'un électrolyte tel que NaCl permet d'en améliorer les performances.

Les boues résiduelles issues du procédé d'électrocoagulation sont plus compactes qu'avec la coagulation et la floculation donc plus aisées à déshydrater et l'effluent traité est moins chargé en molécules organiques.

L'électrocoagulation présente également l'avantage d'éliminer les matières les moins biodégradables et de rendre ainsi plus facile un traitement biologique en aval.

Les réalisations existantes sont très nombreuses et en générale compactes. Elles nécessitent peu de maintenance, peu de suivi par l'opérateur et demandent peu d'énergie.

La dépense d'énergie est variable d'une application à l'autre, elle est souvent comprise entre 0,5 et 4 kWh par m³ traité.

Données économiques

Le coût moyen est égal ou supérieur à celui des techniques conventionnelles, telles que la coagulation et la floculation.

Pour le traitement d'effluents avec électrocoagulation à l'aide d'une installation de grande taille, le coût minimum est de 0,15 €/m³, dépendant majoritairement des coûts d'électricité et, dans une moindre mesure, des coûts de remplacement d'électrodes.

Pour un débit de 1 m³/h et une concentration d'environ 200mg/L, l'investissement pour un traitement par électrocoagulation sera d'environ 150 000 euros, la consommation spécifique étant de 1 kWh/m³ d'effluent (données de BAT Waste Water, Draft 2, juillet 2011).

Cas particulier : l'électrocoagulation électroflottation

L'électroflottation, tout comme l'aéroflottation, voit son rendement amélioré par l'ajout de floculant/coagulant. Cependant on peut supprimer l'étape d'ajout de produits chimiques en remplaçant l'anode conventionnelle par une anode soluble utilisée en électrocoagulation.

Les bulles de gaz produites sont donc composées d'hydrogène. Du fait de l'hydrophobie de ce gaz le phénomène de capture des bulles par les particules est moins efficace les rendements d'épuration des effluents très chargés sont plus faibles qu'en coagulation. L'utilisation d'un tensio-actif (par exemple le Cétyltriméthyl ammonium) permet de faciliter la capture du gaz, cette étape d'ajout d'un composant chimique étant un surcoût au procédé.

3.4.2.4. Précipitation

Principe

La précipitation est une technique de purification des effluents basée sur l'insolubilisation des polluants grâce à l'ajout d'un réactif. On distingue la précipitation des cations métalliques par formation d'hydroxydes insolubles de la précipitation par ajout d'un contre-ion qui forme avec l'ion indésirable un sel quasiment insoluble (précipitation des anions notamment).

Applications et mise en œuvre

La précipitation est un procédé utilisé pour éliminer les cations métalliques type métaux lourds ou métaux de transition et certains anions type fluorures, sulfates et phosphates.

Précipitation des cations métalliques

La précipitation cations métalliques M^{n+} est fondée majoritairement sur la formation d'hydroxyde métalliques de formule $M(OH)_n$. Ce phénomène est fonction du pH et pour chaque cation on observe un pH optimal de précipitation.

La précipitation des cations est à peu près complète pour des pH de 6,5 à 9. On peut, pour plus d'efficacité avec les mélanges de cations, faire des précipitations successives dans des bassins séparés. Ceci permet aussi une récupération sélective des métaux.

Lorsque la précipitation par ajout d'hydroxyde est rendue impossible par la présence de complexes plus stables, on utilisera généralement des réactifs pour former d'autres précipités ou des complexes plus stables encore mais de taille plus importante supprimés ensuite généralement par procédé membranaire. Ces réactifs sont des composés organiques tels la trimercapto-s-triazine qui permet une bonne précipitation des métaux lourds (concentration finale inférieure à 1 mg/L).

On peut citer le produit commercial TMT 15[®], solution aqueuse prête à l'emploi renfermant, comme substance active, 15 % de l'organosulfure trimercapto-s-triazine, sel trisodique.

Il permet de précipiter les métaux lourds mono et bivalents en solution, même dans le cas où ils sont liés en complexes (entre autres: plomb, cadmium, cuivre, nickel, mercure, argent). En pratique, 15 à 25 litres de TMT 15[®] à 1,12 kg/l et 15% massique permettent de traiter 1 kg de métaux divalents.

Précipitation des anions

Les fluorures sont éliminés par précipitation de la fluorine (CaF_2), les ions calcium sont apportés par de la chaux $Ca(OH)_2$ parfois complété par du chlorure de calcium ($CaCl_2$).

Cette précipitation est dépendante du pH et de la composition de l'effluent et s'effectue en général entre pH 8 et 9.

L'élimination des fluorures par précipitation concerne les effluents acides de lavage des gaz d'incinération, les rejets de la métallurgie de l'aluminium et ceux de l'industrie de l'acide phosphorique et du verre.

Les sulfates sont également précipités par ajout de chaux, tout comme les ions phosphates pour des solutions de pH 6 à 8. Pour des solutions de pH 9 à 12, les ions phosphates sont précipités par ajout de sels d'aluminium et de fer.

L'élimination des phosphates par précipitation concerne les rejets d'usines d'engrais phosphatés avec présence de silice SiO_2 et d'acide fluorhydrique HF, et à degré moindre les purges des chaudières et des circuits de refroidissement.

Performances

Lors d'un traitement par précipitation et après décantation, la concentration résiduelle de métal dans l'effluent est de 1 à 3 mg/L bien que ces valeurs soient dépendantes de la concentration initiale et du type comme le montrent les Tableau 13 et Tableau 14.

polluant	Concentration initiale (mg/L)	Concentration post traitement (mg/L)	Efficacité d'abattement (%)
Hg	680	<5	99
Cd	36	<15	58
Cu	6160	<50	99
Ni	1070	<50	95

Pb	710	<25	97
Cr(III)	390	<50	87
Zinc	5600	<50	99

Tableau 13: Efficacité d'abattement de la charge en métaux par précipitation (données BAT Waste Water, Draft 2, juillet 2011)

Précipitant	Remarque	Temps de séjour moyen (min)	Concentration post traitement
NaOH	Le plus utilisé précipite de nombreux métaux lourds et les métaux de transition	20	1 à 3mg/L
Ca(OH) ₂	Précipite les métaux et les anions (fluorures, phosphates, sulfates)	20 (>30 si précipitation de sulfates)	1 à 3mg/L (15 et 30 mg/L si fluorure)
Na ₂ CO ₃	Précipite le cadmium et le plomb, moins cher mais moins efficace que la précipitation à la soude	20	1 à 3mg/L
FeCl ₃	Précipite les phosphates	20	
NaS	précipite As,Hg,Cr,Cd,Ni		
Polyorgano sulfures	Précipite les métaux lourds sauf les trivalents	15 à 20	< 1mg/L
NaBH ₄	Réducteurs des métaux de transition principalement		
KMnO ₄			
NaHSO ₃			

Tableau 14: Performance des principaux précipitants utilisés

Avantages

La précipitation chimique est une technique répandue et couramment utilisée ayant une large gamme de produits chimiques et d'équipements.

Limites

Réactions concurrentes, niveaux variantes d'alcalinité et d'autres facteurs typiques font de l'estimation des dosages propres impossibles. Il faut donc souvent réaliser des essais pour confirmer les conditions optimales de traitement.

Le surdosage est à éviter, il augmente le coût de réactifs et le coût de transport du produit jusqu'à la station de traitement.

L'ajout de produits chimiques peut entraîner une augmentation de volumes de boue jusqu'à 50%.

Données économiques

Les coûts d'un traitement par précipitation sont à peu près du même ordre que ceux de la coagulation-floculation.

Les coûts de maintenance dépendent des agents de précipitation obtenus et de leur quantité nécessaire, qui dépend de la composition de l'effluent à traiter.

Les coûts d'investissement sont inférieurs à 0,03 €/m³ d'effluent (données BAT Waste Water, Draft 2, juillet 2011).

3.4.2.5. Cristallisation

Principe

La cristallisation est étroitement liée à la précipitation. Contrairement à la précipitation, le précipité n'est pas produit grâce à une réaction chimique dans les eaux usées mais sur des matériaux amorcés (germes) de cristallisation, tels que le sable ou des minéraux, dans un procédé à lit fluidisé (réacteur à pastilles). Les pastilles croissent et migrent vers le fond du réacteur. Le dosage du réactif et le réglage du pH conditionnent la force d'entraînement du procédé.

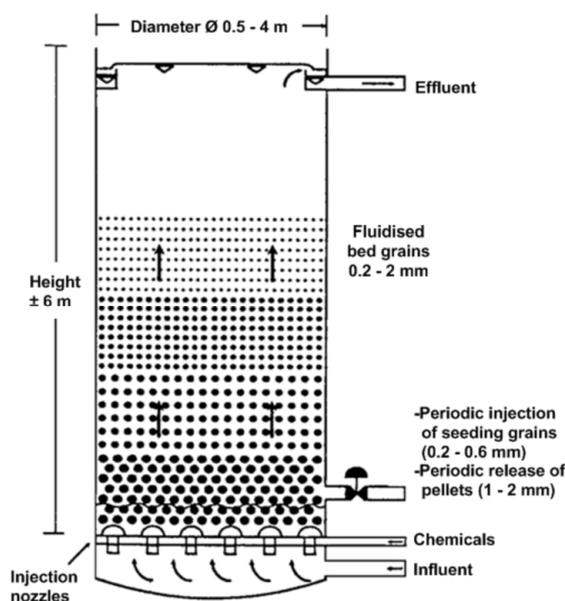


Figure 29 : Schéma d'un cristallisateur

Applications

Dans la plupart des cas, la cristallisation est utilisée pour extraire les métaux des effluents. La cristallisation permet également d'extraire les fluorures, phosphates et sulfates et la plupart des métalloïdes.

Technologies

Le dispositif de cristallisation est composé des éléments suivants :

- un réacteur cylindrique avec alimentation de l'influent par le bas et sortie de l'effluent par le haut
- des germes cristallins, c'est-à-dire des pastilles de sable ou de minéraux filtrants, sous forme de lit fluidisé
- un système de circulation avec pompe de recirculation.

La vitesse d'alimentation des effluents (40-120 m/h) maintient les granules en condition fluidisée. Les conditions de procédé au fond du réacteur sont choisies de façon à ce qu'un haut super saturation relative se produit. Le lit fluidisé donne une grande surface de cristallisation ($5000-10.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$), de sorte que dans une réaction rapide et contrôlée, quasiment toute la teneur en métaux ou anions cristallise en granules. Périodiquement, normalement une fois par jour, une partie des granules est déchargée et remplacée par nouveaux matériaux.

Performances

L'utilisation d'un système de circulation mélange l'effluent avec la sortie permet de travailler avec toutes sortes d'effluents, des concentrations de 10 à 10 000 ppm peuvent être traitées par une simple adaptation du rapport de circulation.

Paramètres	Niveau d'émission (mg/l)	Agent	Commentaires
Zinc	1	Soude, soude caustique	Alimentation 50-250 mg/l, pH 10
Nickel	1	Soude, soude caustique	Alimentation 50-250 mg/l ou 1000 mg/l, pH 10
Tellure	1	Sulfate de manganèse, soude caustique	pH 9, après filtration
Aluminium	20	Sulfate, soude caustique	Alimentation 50-250 mg/l, pH 10

Tableau 15: Performances de quelques cristallisants (Giesen et al. 1996)

Données économiques

Type de coût	Coûts (\$/kg récupéré)	Commentaires
Dépréciation	3-25	Dépendant de la capacité
Produits Chimiques	0,50 – 2,50	Dépendant de la concentration
Energie	0,25	
Personnel		1 heure / jour
Maintenance		3 à 5% de l'investissement
Réutilisation	0,14 – 50	Dépendant de l'anion ou métal
Réduction des rejets chimiques	2 - 8	Dépendant de la concentration de la boue
Réduction des coûts opérationnels pour précipitation	0,5 – 3	Dans le cas de post traitement
Economie d'investissement en installation de précipitation	3 – 12	Dans le cas de post traitement
Réductions des taxes de décharge	30 - 40	Dans le cas de post traitement

Tableau 16: Coûts liés à la cristallisation (Giesen et al. 1996)

Avantages

La cristallisation présente de nombreux avantages :

- des unités compactes et flexibles, permettant l'installation de modules et la sélection sur mesure des matériaux en fonction de l'effluent à traiter;
- pas de production de boue,
- pastilles exempte d'eau d'une grande pureté ce qui permet le recyclage ou la réutilisation des métaux dans d'autres secteurs,
- récupération/recyclage des matières brutes,
- procédé ne produisant quasiment pas de déchets.

Limites

La cristallisation :

- ne s'applique qu'aux constituants ioniques qui forment des sels non solubles ou difficilement solubles,
- a des réactifs limités aux substances non dangereuses.
- ne permet pas de réduction de la teneur totale en sels des effluents.

	Limites / restrictions
Débit	0,1 – 10 000 m ³ /h
Teneur en polluant	10 mg/l – 100 g/l
Capacité de récupération	Jusqu'à 100 kg de métal ou d'anions par heure et par unité

Tableau 17 : Limites du procédé de cristallisation (Giesen et al. 1996)

3.4.2.6. Electrolyse

Principe

L'électrolyse est une technique de purification des eaux qui a pour principe d'appliquer un courant électrique à une solution de façon à y produire des réactions d'oxydo-réduction.

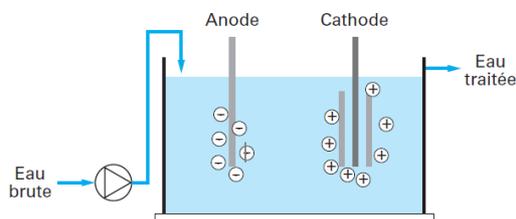


Figure 30: Schéma de principe du procédé de l'électrolyse simple (figure Techniques de l'Ingénieur)

La réaction la plus commune dans les systèmes électrolytiques est la réduction des cations sur la cathode sur laquelle ils sont récupérés sous forme solide.

Pour qu'il y ait électrolyse on doit appliquer une différence de potentiel entre les deux électrodes dépendante des ions qu'on cherche à réduire.

La réduction des métaux n'est pas la seule réaction à se produire au sein de la cellule d'électrolyse, les réactions d'oxydoréduction de l'eau y sont aussi présentes, auxquelles on peut ajouter la réaction parasite de corrosion de l'anode, inverse de la réduction des métaux.

Pour éviter la perte d'énergie dans la réduction de l'eau on peut exercer une surpression en dihydrogène au sein de la cellule d'électrolyse et ainsi limiter sa formation. Plus les métaux sont électronégatifs plus cette surpression devra être grande.

Applications

L'électrolyse permet de traitement des effluents aqueux chargés en métaux sous forme ionique (par exemple Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).

Les utilisations les plus communes sont :

- le recyclage des bains contenant des sels métalliques comme par exemple les bains de galvanoplastie,
- la récupération des métaux dans les eaux de rinçage,
- la régénération du Cr(III) en Cr(IV) en continu dans un bain sulfochromique d'attaque de matières plastiques,
- le traitement d'une solution contenant un métal complexé par le cyanure,
- le traitement des boues,
- le traitement des effluents chargés en métaux.

Technologies

Pour éviter la réduction de l'anode, on utilise des anodes en platine, alliage platine-titane, graphite modifiée ou oxyde de métaux nobles.

Les cathodes, elles, sont généralement composées de graphite modifié de façon à avoir les meilleures propriétés fixatrices et la meilleure surface de contact possible. De plus, de façon à optimiser la rencontre entre les cations et la cathode celle-ci peut être en mouvement au sein de la solution à traiter.

Les technologies les plus utilisées aujourd'hui utilisent des milieux poreux pour séparer les compartiments anodique et cathodique, des lits fixes de graphite de façon à augmenter la surface de contact de la solution avec l'électrode ou des lits fluidisés.

Enfin l'électrolyse peut être améliorée en utilisant des diaphragmes ou des membranes pour augmenter sa capacité de dépollution des effluents ou avec un traitement physico-chimique placé en aval.

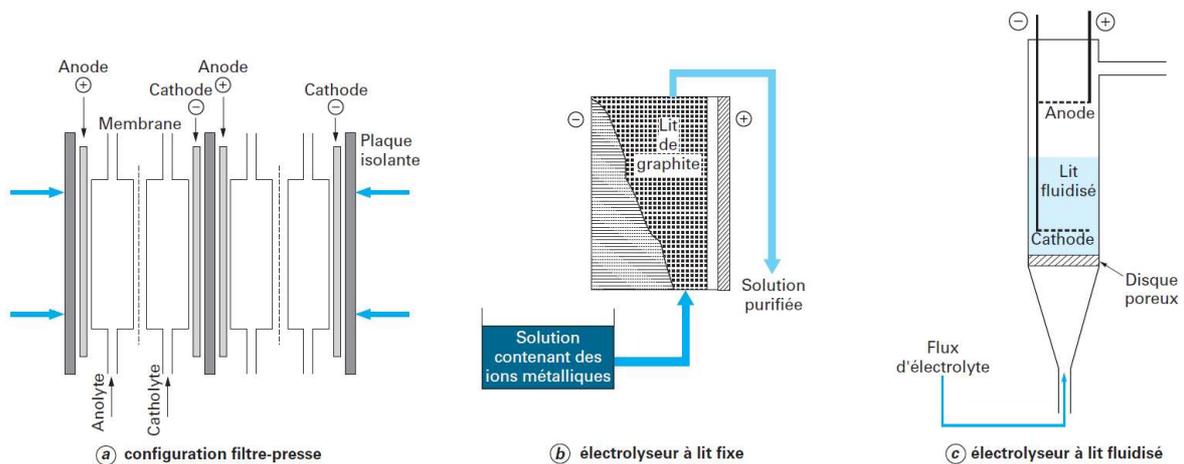


Figure 31: Différents types d'électrolyseurs (EDF) (figure Techniques de l'Ingénieur)

Performances

On peut atteindre des concentrations inférieures à 0,1 mg/L avec des réacteurs opérant un très bon transfert de masse et des électrodes avec une surface spécifique optimisée.

Le temps de séjour au sein de l'électrolyseur varie entre 5 à 30 minutes.

Données économiques

Le coût d'une installation d'électrolyse dépend principalement de la nature des électrodes utilisées.

Avantages

L'avantage de cette technique est que l'eau purifié ainsi que les métaux déposés sur les électrodes peuvent être réutilisés. Outre l'élimination des métaux, les composants organiques dans les effluents peuvent être dégradés par oxydation et réduction avec l'échange d'électrons.

Limites

La récupération de métaux est difficile en cas de mélanges complexes.

La qualité du métal récupéré est affectée par des anodes inertes usées car celles-ci se dissolvent partiellement. Des électrodes de graphite permettent d'éviter ce phénomène.

Afin de pouvoir réutiliser un métal extrait par électrolyse, celui-ci doit être le seul métal présent initialement dans l'effluent et de plus il doit l'être à une concentration assez importante.

3.4.2.7. Adsorption

Principe

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique ou physisorption et adsorption chimique ou chimisorption.

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique et par conséquent seule l'adsorption physique sera abordée ici.

La surface des adsorbants est constituée de surfaces externes et internes engendrées par un réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Une des caractéristiques essentielles de la technologie d'adsorption (physisorption) réside dans son fonctionnement transitoire et généralement cyclique puisque, après une phase d'adsorption, les adsorbants doivent être régénérés partiellement ou complètement pour une prochaine utilisation.

Ce fonctionnement dynamique conduit souvent à une certaine complexité des procédés d'adsorption en termes des équipements, du contrôle des procédés, du dimensionnement et de l'optimisation des procédés. Les performances de séparation dépendent en effet, d'une manière non triviale, non seulement des propriétés thermodynamiques, mais également des propriétés cinétiques et hydrodynamiques.

Théoriquement, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g.

Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC).

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants :

- les charbons actifs,
- les zéolites,
- les gels de silice,
- les alumines activées.

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement.

Adsorbant	forme	Surface spécifique (m ² /g)
Charbon actif	grain	500-1000
	poudre	600-1500 (voir 2000)
Lignite cokifié	grain, poudre	200-250
Oxyde d'aluminium	grain, poudre	300-350
résine	grain	400-1500

Tableau 18: Caractéristiques des principaux adsorbants utilisés (Jourdan et al., 2000)

Les caractéristiques d'adsorption dépendent de la nature de l'adsorbant mais aussi de la surface spécifique des particules. Lorsqu'elles arrivent à saturation les particules d'adsorbant doivent être régénérées ou incinérées.

Le charbon actif est un charbon issu de matières organiques (tourbe, bois, noix de coco) ou minérales (coke, houille, anthracite) qui a été activé par pyrolyse ou par action chimique. L'activation permet au charbon de voir sa porosité augmentée et ainsi sa surface spécifique (celle-ci pouvant s'étendre de 500 à 2000 g/m²). Cet adsorbant est très utilisé pour ses capacités à retenir les composés organiques mais aussi les métaux lourds.

Applications et mise en oeuvre

Le CAG, (charbon actif en grains) est utilisé pour éliminer :

- les polluants organiques, principalement les composés réfractaires, toxiques, colorants et/ou odorants,
- les teneurs résiduels de contaminants inorganiques tels que les composés azotés, sulfures, et métaux lourds comme le montre les tableaux 20 et 21.

L'adsorption sur CAP (charbon actif en poudre) est employée avec les mêmes polluants que l'adsorption sur CAG.

L'adsorbant est ajouté aux eaux usées à traiter sous forme de barbotine, puis extrait par des procédés de séparation tels que la décantation et la filtration.

Le CAP peut également être ajouté aux eaux usées en même temps que les coagulants inorganiques, puis extrait par les dispositifs de décantation et de filtration existants. Il est souvent préféré lorsque l'extraction par adsorption des composés organiques est nécessaire de façon intermittente ou variable.

Il peut aussi être utilisé en cas d'urgence pour éliminer les substances réfractaires, dangereuses ou toxiques qui se sont répandues dans un bassin de décantation, un bassin à boues activées ou toute autre cuve. Le CAP peut également être ajouté dans le bassin d'aération d'un système à boues activées, le procédé d'adsorption améliorant le procédé microbiologique.

Le CAP est couramment employé dans un dispositif comprenant un mélangeur-décanteur ou un adsorbant à boue associé à des agents de coagulation/floculation, où il est ajouté à l'étape de floculation, de décantation ou de filtration.

Performances

Composé	Taux d'abattement (%)	Capacité (mg/g)
Benzène	95	80
Ethylbenzène	84	19
Acétate de butyle	84	169
Acétate d'éthyle	51	100
Phénol	81	161
Méthyléthylcétone	47	94
Acétone	22	43
Pyridine	47	95
Diéthanolamine	28	57
Monoéthanolamine	7	15
Acétaldéhyde	12	22
Formaldéhyde	9	18
isopropanol	22	24
méthanol	4	7

Tableau 19: abattage de pollution en certains composés organiques pour un flux d'effluent à une concentration d'1 g/L par du charbon actif (Kemmer, F.N, 1998)

Affinité du charbon actif	Métaux et métalloïdes
Très importante	As, Bi, Cr, Sn
Importante	Ag, Hg, Co
Moyenne	Pb, Ni, Fe
Faible	Cu, Cd, Zn, Ba, Se, Mo, Mn

Tableau 20: affinité du charbon actif par rapport aux métaux et métalloïdes

Les capacités d'adsorption du charbon actif doivent être au moins supérieures à 300 gDCO /kg de charbon pour que le procédé soit viable, elles n'excèdent en général pas les 600g DCO/kg.

Régénération

La régénération des adsorbants diffère selon le type de particules mises en jeu et le polluant adsorbé :

- le charbon actif en poudre ne sera pas régénéré puisqu'il est piégé dans les boues,
- le charbon actif en grain, la lignite et les oxydes seront traités par des températures comprises entre 750 et 1000°C si le polluant est organique pour entraîner une désorption.

Données économiques

	Coûts d'investissement	Coûts d'opération et maintenance
CAG	50.000-1.000.000 ⁽¹⁾ €	<0,5 € par m ³ (pour > 1000 m ³ /j et sans compter la régénération de l'adsorbant)
Charbon actif	1,28-2,06 €/kg ⁽²⁾	0,1 €/kg (frais d'enlèvement à l'enfouissement)
CAP	150.000 € ⁽³⁾	
⁽¹⁾ [Middlesex University 2009] ⁽²⁾ Coût moyen est EUR 0,05-4 par m ³ d'eau [VITO Belge 2009] ⁽³⁾ Coût d'investissement d'installation de dose automatique [VITO Belge 2009]		

Tableau 21: Données économiques liées à l'adsorption

Avantages

L'adsorption présente les avantages suivants:

- efficacité importante d'épuration (sauf lignite) ;
- elle permet d'épurer les composés organiques réfractaires et/ou toxiques (CAG, CAP, lignite, résines) ;
- présente un faible encombrement supplémentaire,
- Systèmes automatisés ;
- Récupération de composés possible.

Limites

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

De plus, le mélange de composés organiques peut causer une réduction significative de la capacité d'adsorption. Alors qu'une grande teneur de composés macromoléculaires diminue l'efficacité et peut entraîner un blocage irréversible des sites actifs.

Cependant, la grande limite de l'adsorption réside dans le fait que l'adsorbant doit être soit régénéré, consommant grande quantité d'énergie, soit déchargé, générant des déchets secondaires.

Le tableau suivant fait une synthèse des limitations associées à l'adsorption :

Paramètres	Limites /restrictions
MES	<20 mg/L avec adsorbants de lit fixe ⁽¹⁾ <10 mg/L avec adsorbants de lit fluide ⁽²⁾
Concentration de polluants	<100 g/L (sans récupération d'adsorbant) ⁽²⁾ <500 g/L (avec récupération d'adsorbant) ⁽²⁾
Masse moléculaire	L'efficacité diminue avec la baisse de la masse moléculaire
Longueur de la chaîne carbonique	Augmente efficacité avec l'augmentation de la chaîne carbonique
Ramification de la chaîne carbonique	L'efficacité diminue avec l'augmentation des ramifications
Polarité	L'efficacité diminue avec l'augmentation des ramifications
Solubilité dans l'eau	La solubilité augmente l'efficacité de l'adsorption
Degré de dissociation	L'efficacité diminue avec l'augmentation du degré de dissociation
Macromolécules	L'efficacité diminue avec l'augmentation de la taille de la structure moléculaire
⁽¹⁾ [Metcalf & Eddy 1991] ⁽²⁾ [Joziassse, J. et al. 1990] Source [TWG comments 2009]	

Tableau 22: Limites de l'adsorption

Innovation

Des recherches ont été menées en Argentine, dont les résultats ont été publiés en 2012 sur l'utilisation d'os broyés et calcinés pour piéger les métaux dans l'eau.

Ces travaux ont été menés au centre national de l'énergie atomique, par le département de Chimie de l'Eau et du Sol. Cette équipe a mis au point une barrière perméable dont le principal composant est l'hydroxyapatite biogénique, obtenue en broyant des os de vache calcinés. L'hydroxyapatite provient

des protéines de collagène présentes dans les os, et peut être isolée lors du processus de combustion. Le procédé a démontré son efficacité pour filtrer le cadmium, le zinc, le cobalt et l'arsenic, et les essais portent désormais sur le manganèse, le fluor et l'uranium.

Le principal avantage de cette nouvelle technologie réside dans le coût dérisoire des matériaux employés et dans son fonctionnement passif, qui ne nécessite ni énergie, ni pompe d'aucune sorte.

Son utilisation reste cependant limitée aux eaux souterraines, dont le déplacement extrêmement lent est compatible avec le faible débit autorisé par la barrière solide.

3.4.2.8. Echange d'ions

Principe

L'échange d'ion est un phénomène au cours duquel un ion d'une certaine charge est éliminé du milieu dans lequel il se trouvait par adsorption sur un matériau contenant un groupement ionique de charge opposée appelé résine échangeuse d'ions. Ce processus libère dans le même temps un ion de la même charge que celui qui a été adsorbé.

Les résines échangeuses d'ions sont en général des copolymères réticulés à base de polystyrène ou de polyacrylate mis en œuvre sous forme de billes de diamètre compris entre 0,3 et 1,3 mm. Ces résines sont formées de chaînes polymères greffées par des groupements ioniques ou non, insolubles mais gorgés d'eau (jusqu'à plus de 50% de la masse totale de la résine) et qui forment une structure poreuse. Cette porosité doit être suffisante pour que la diffusion des ions au sein de la matrice se fasse correctement. On trouve aussi des résines sous forme de gel.

Applications

L'échange ionique est appliqué pour enlever ions et espèces ionisables des effluents tels que :

- métaux ions cationiques ou anioniques lourds, tels que Cr^{3+} ou cadmium et ses composés, avec basse concentration d'alimentation ;
- composés inorganiques ionisables tel que H_3BO_3 ;
- composés organiques solubles, ioniques ou ionisables, tels que les acides carboxyliques, sulfoniques, quelques phénols, amines comme sel acide, amines quaternaires, alkyl sulfates peuvent être épurés.

Technologies

On classe les résines échangeuses d'ions en cinq types principaux selon la nature des groupements greffés au squelette polymérique :

- résines cationiques fortement acides,
- résines cationiques faiblement acides,
- résines anioniques fortement basique,
- résines anioniques faiblement (moyennement) basiques
- résines anioniques chélatantes.

Ces résines seront plus ou moins efficaces selon le pH de l'effluent à traiter.

Type de résine	groupement	Domaine pH d'utilisation
Cationique fortement acide	SO_3H	1-13
Cationique faiblement acide	COONa	4-13
Anionique fortement basique	$\text{RR}'\text{R}''\text{NOH}$ (ammonium quaternaire)	1-12
Anionique faiblement basique	$\text{RR}'\text{N}$ (amine tertiaire)	1-4
Chélatante	R-EDTA-Na	

Tableau 23: exemples de résines et pH d'utilisation

Performances

Du fait de la différence d'affinité entre les ions et les groupements ioniques des résines celles-ci vont avoir différents comportements vis-à-vis de ces ions comme le montre le tableau ci-après.

Type de résine	sélectivité	Capacité utile Q (eq/L de résine)
Cationique fortement acide (contre ions H^+)	$\text{Cr}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+$	0,8 à 1,2
Cationique faiblement acide (contre ions Na^+)	$\text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+$	
Anionique fortement basique	CN sous forme de complexes métalliques > détergents anioniques > complexes EDTA (tous non éluables par la suite) >>> $\text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{oxalate} > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{formiate} > \text{citrate} > \text{tartrate} > \text{phénolate} > \text{F}^- > \text{acétate} > \text{HCO}_3^- > \text{HSiO}_3^- > \text{H}_2\text{BO}_3^- > \text{OH}^-$	0,5 à 0,7
Anionique faiblement basique (base libre)	$\text{OH}^- > \text{CN}$ sous forme complexe métallique > détergent anioniques > $\text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^-$	0,6 à 1

	>formiate >citrate >tartrate > oxalate >F ⁻	
	HCO ₃ ⁻ >HSiO ₃ ⁻ >CN ⁻ >H ₂ BO ₃ ⁻ : fixés temporairement	
Chélatante	Cu ²⁺ > Hg ²⁺ > Pb ²⁺ > Ni ²⁺ > Zn ²⁺ > Co ²⁺ > Cd ²⁺ > Fe ²⁺ > Be ²⁺ > Mn ²⁺ > Mg ²⁺	

Tableau 24: affinité des résines aux ions

On observera que pour les résines cationiques fortement acides, les sélectivités augmentent avec la valence du cation.

Régénération

Après une durée d'utilisation plus ou moins importante les résines sont saturées et doivent être régénérées. Ce processus permet d'éliminer des résines les ions supprimés du milieu. Pour ce faire on utilise une solution contenant une très forte concentration du contre-ion (souvent H⁺ ou HO⁻) présent au départ au sein de la résine. Ainsi chaque type de résine a une solution propre de régénération.

Par exemple les résines cationiques fortement acides seront régénérées par de l'acide sulfurique ou chlorhydrique en excès tandis que les résines faiblement acides le seront par les même acides mais sans excès, les résines anioniques fortement basiques par de la soude en excès et les résines faiblement anioniques sans excès.

En moyenne les résines demandent entre 1,1 et 4 équivalent de contre-ion pour leur régénération.

Cette étape peut durer 15 à 60 minutes et peut se réaliser à co-courant de la saturation ou à contre-courant. Dans ce dernier cas elle demande un volume beaucoup plus faible (environ 2 fois moins) de solution régénérante.

Au total pour la régénération et le rinçage il faut utiliser un volume d'eau compris entre 2 et 12 fois le volume de résine saturée.

Données économiques

Les coûts d'investissement et d'opération dépendent de la nature de l'alimentation.

Coûts d'investissement	Commentaires
20 000 à 60 000 £ ⁽¹⁾	Hauteur de remplissage d'1 m et diamètre d'1 m ; valvules et résines comprises ; pour 0,5 m de diamètres additionnels
⁽¹⁾ [ENTEC UK Ltd. 1996]	

Tableau 25: Coûts d'investissement d'installations de résines échangeuses d'ions

Avantages

Cette technique est a priori capable d'épurer tous les espèces ioniques ou ionisables, avec une efficacité importante tout en étant insensible aux variations de débit.

Cette technique permet une récupération des métaux ainsi que de l'eau.

Une large gamme de résines est disponible, permettant de nombreux types de traitements.

Limites

Les systèmes à échanges d'ions sont sensibles au colmatage du fait de la présence d'interstices dans la colonne, ce problème peut être résolu par l'addition en amont d'un système de filtration ou de floculation/décantation.

La présence de molécules organiques comme des hydrocarbures dans l'effluent diminue l'efficacité des résines.

Si la résine est trop sensible à l'empoisonnement il faudra alors traiter préalablement l'eau par déshuilage, adsorption sur charbon actif ou utiliser des résines dites scavenger qui permettent de capturer ces espèces. Ces résines sont en général de deux types :

- échangeur fortement basique très poreux, polystyrénique ou polyacrylique, pour les eaux neutres ou alcalines, et régénéré avec un mélange de sels et de soude,
- échangeur formophénolique faiblement basique, pour les eaux fortement sulfatées, que l'on régénère à la soude (cette résine est aussi capable de retenir certains détergents).

3.4.2.9. Déshuilage

Principe

Le déshuilage ou dégraissage regroupe les technologies visant à éliminer les matières dont la densité est inférieure à celle de l'eau.

Applications

Cette technique permet de traiter des mélanges émulsionnés ou non d'eau et d'hydrocarbures, d'eau et de graisses ou d'huiles. Les effluents industriels ont généralement une concentration de 300 à 500 mg/L en hydrocarbures (ou graisses ou huiles).

Les industries concernées sont principalement :

- alimentaires (charcuteries, abattoirs, huileries, etc.)
- pétrolières ou automobiles.

On traite de la même façon les effluents issus des fluides d'usage.

Technologies

On retrouve plusieurs techniques de déshuilage selon la stabilité du mélange eau/hydrocarbures.

Cas d'une suspension simple

La récupération de la phase légère peut se faire grâce au phénomène naturel de crémage. Cette récupération se fait en général à l'aide d'un déshuileur statique gravitaire.

Une autre technique consiste à utiliser un système d'aération visant à augmenter la vitesse d'ascension des matières légères suivi d'une zone de tranquillisation pour pouvoir récupérer la phase organique.

Une autre technique consiste à introduire dans le milieu des billes de polystyrène, permettant de capter les molécules hydrophobes. Ces billes sont ensuite séparées de l'émulsion généralement par centrifugation.

Il existe également des déshuileurs de surface qui sont des systèmes où des disques, ou des bandes, oléophiles (par exemple en téflon) descendent dans la cuve de l'effluent à traiter et permettent d'entraîner une partie de l'huile se trouvant à sa surface, le système nécessite ensuite un racleur pour séparer l'huile de l'élément oléophile. L'efficacité de ce type de déshuileur est liée au relargage des huiles à la surface des fluides à épurer.

Le coût d'investissement de type d'appareil dépend de la taille de l'élément oléophile (bande, disque) et du matériau utilisé (téflon...) et varie de 500 € à 3200 €.

Les coûts d'exploitation de ces appareils sont très faibles et liés au remplacement de l'élément oléophile, ces appareils sont équipés de moteurs de faible puissance électrique (souvent inférieure à 100 W), donc de consommation électrique faible.

Cas d'une émulsion

Déshuileurs

Dans le cas où l'effluent est une émulsion et que cette émulsion n'est pas trop fine c'est-à-dire qu'elle ne contient pas des particules inférieures à 50 µm de diamètre, le traitement se fera par des déshuileurs de type API (American Petroleum Institute) le plus simple, à plaques parallèles ou PPI (Parallèle Plate Interceptor) ou par des déshuileurs à plaques ondulées CPI (Corrugated Plate Interceptor).

Ce type de déshuileurs emploie des matières comme le sable ou les céramiques oléophiles qui vont permettre aux gouttelettes de s'adsorber à leur surface puis de se réunir par capillarité.

Les déshuileurs PPI utilisent des plaques séparées par une distance allant de 2 à 10 cm qui permettent de diminuer drastiquement la distance qu'ont à parcourir les microgouttelettes pour se réunir et coalescer. Cette technique permet de traiter entre 0,5 et 10 tonnes d'effluents par heure.

La concentration en hydrocarbures non miscibles à l'entrée est en général inférieure à 500 mg/l et en sortie, on arrive à avoir une concentration inférieure à 15 mg/l.

Concernant le déshuilage, le CPI est plus performant que le PPI qui est lui-même plus performant que l'API.

Cependant seul l'API peut traiter de grosses quantités d'huiles et de solides (en cas d'urgence seulement) et les PPI et CPI sont sensibles à l'encrassement ce qui rend nécessaire un entretien.

Si l'émulsion est fine on optera pour des systèmes d'adsorption avec coalescence. Dans de tels systèmes, par capillarité, les gouttelettes d'huile se regroupent les unes avec les autres (coalescence) jusqu'à former des gouttes de taille suffisante pour pouvoir remonter à la surface. Il suffit ensuite de

séparer par surverse les liquides de densités différentes. Cette technique permet de traiter entre 0,5 et 10 tonnes d'effluents par heure. La concentration en hydrocarbures non miscibles à l'entrée est en général inférieure à 500 mg/l et en sortie, on arrive à avoir une concentration inférieure à 15 mg/l.

Briseurs d'émulsions

Pour une émulsion donnée, la vitesse de séparation des gouttelettes dépend de leur rayon, de la différence de masse volumique des deux phases et de la viscosité (loi de Stokes).

Il existe des molécules capables d'augmenter le diamètre des gouttelettes d'eau et diminuer la viscosité, appelées des briseurs d'émulsion. Il faudra, pour augmenter la taille des gouttelettes d'eau, provoquer leur rassemblement en réduisant ce qui s'oppose à leur coalescence par la neutralisation, le démouillage, la fluidification du film inter facial.

Le cassage acide d'une émulsion est un traitement physico-chimique consistant à traiter les émulsions (huiles, mélanges eau/hydrocarbures) par déstabilisation de la phase huileuse. L'opération s'effectue à haute température, en milieu acide (généralement acide sulfurique). Elle permet de séparer la phase huileuse de la phase aqueuse. Suivent alors des opérations, associées ou non, de filtration, floculation, coagulation, centrifugation pour séparer l'eau, les hydrocarbures et les boues.

Préalablement à ce type de traitement, un test dit de cassage acide permet d'évaluer si la séparation des phases sera correcte.

On peut également citer le cassage d'émulsion par centrifugation.

ETUDE DE CAS : LIXIVIATS DE CENTRE DE STOCKAGE

- Contexte et réglementation,
- Compositions chimiques,
- Procédés de concentration : principe, avantages et performances, limites et inconvénients, aspects économiques
 - Procédés biologiques :
 - ✓ Lagunage
 - ✓ Biomasse libre
 - ✓ Biomasse fixée
 - Procédés physicochimiques :
 - ✓ Coagulation floculation
 - ✓ Précipitation
 - ✓ Adsorption
 - ✓ Flottation par air dissous
 - Procédés membranaires :
 - ✓ Osmose inverse
 - ✓ Bioréacteur à membrane,
 - ✓ nanofiltration
 - Procédés thermiques : évapoconcentration
 - Procédés innovants

4. Etudes de cas

4.1. Les lixiviats de centre de stockage

4.1.1. Contexte et réglementation

Il existe trois types de centres d'enfouissement des déchets ultimes (CSDU), anciennement appelés centres d'enfouissement technique :

- CSDU classe 1 : déchets industriels dangereux,
- CSDU classe 2 : déchets ménagers et assimilés,
- CSDU classe 3 : déchets dits inertes (terres, gravats, béton concassé...).

Il y a actuellement en France 16 installations de stockage de déchets dangereux. En 2000, 810 000 tonnes de déchets ont été reçues dans ces installations et 900 000 tonnes en 2001. Le coût de stockage en centre de classe 1 dépend de la nature et du conditionnement du déchet et varie entre 225 et 600 € par tonne.

Il y a actuellement en France plus de 500 CSDU de classe 2, le coût de stockage dans un tel centre varie entre 70 et 150 € la tonne.

Le coût de stockage dans un CSDU de classe 3 varie entre 2 et 8 € la tonne.

Les exploitants d'installations de stockage ou d'élimination appliquent aux personnes physiques ou morales dont elles réceptionnent les déchets la TGAP, taxe générale sur les activités polluantes visant à réduire l'élimination et le transport de déchets.

Depuis 2010 le montant de cette taxe augmente et les prévisions jusqu'en 2015 vont dans le sens de cette augmentation.

Les montants de cette taxe sont détaillés en Annexe H.

Les déchets faisant l'objet de valorisation énergétique et les CSDU certifiées ISO 14001 ou EMAS bénéficient de réductions importantes (voir détails Annexe H). Le taux appliqué aux déchets dangereux est nettement supérieur à celui des déchets ménagers ou assimilés.

4.1.2. Réglementation

Les lixiviats de centre de stockage résultent de la percolation, au travers du massif de déchets, de l'eau contenue dans les déchets et de celle apportée par les précipitations. Ces lixiviats sont collectés, pompés puis traités.

La Directive n°1999/31/CE du 26/04/99 concernant la mise en décharge des déchets définit clairement les exigences que doivent remplir les centres de stockage au niveau des mesures à prendre contre la pollution des eaux souterraines par l'infiltration des lixiviats dans le sol. Elle impose notamment de recueillir les eaux contaminées et les lixiviats et les traiter pour qu'ils atteignent la qualité requise pour pouvoir être rejetés.

La décision n°2003/33/CE du Conseil du 19 décembre 2002 fixe la procédure d'admission des déchets (point 1 de l'annexe de la décision), les valeurs limites et autres critères d'admission des déchets pour chaque catégorie de décharge, les méthodes d'échantillonnage et d'analyse de déchets, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE.

CSDU classe 2

L'arrêté ministériel du 31 décembre 2001 relatif aux installations de stockage de déchets ménagers et assimilés impose les critères minimaux suivants applicables aux rejets d'effluents liquides dans le milieu naturel :

(Arrêté du 31 décembre 2001, article 1^{er}-30)

pH	5,5 < pH < 8,8 ; 9,5 s'il y a neutralisation alcaline
DCO	< 300 mg/l si flux journalier max. < 100 kg/j < 125 mg/l au delà.
DBO ₅	< 100 mg/l si flux journalier max. < 30 kg/j < 30 mg, au delà
Carbone organique total (COT)	< 70 mg/l
Azote global (somme de l'azote kjeldahl des nitrites et des nitrates)	Concentration moyenne mensuelle < 30 mg/l si flux journalier max > 50 kg/j.
Phosphore total	Concentration moyenne mensuelle < 10 mg/l si flux journalier max > 15 kg/j
Phénols	< 0,1 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j
Métaux totaux (*) dont :	< 15 mg/l
Cr (VI)	< 0,1 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j
Cd	< 0,2 mg/l
Pb	< 0,5 mg/l si le rejet dépasse 5 g/j
Hg	< 0,05 mg/l
As	< 0,1 mg/l
Fluor et composés (en F)	< 15 mg/l si le rejet dépasse 5 g/j
CN totaux	< 0,1 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j
Hydrocarbures totaux (NFT 90114)	< 10 mg/l si le rejet dépasse 100 g/j
Composés organiques halogénés (en AOX ou EOX)	< 1 mg/l si le rejet dépasse 30 g/j
(*) Les métaux totaux sont la somme des concentrations en masse par litre des éléments suivants : Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Mn, Sn, Cd, Hg, Fe, Al.	

Tableau 26: valeurs minimales de qualité des lixiviats pour rejet dans le milieu naturel

Note : Les métaux totaux sont la somme de la concentration en masse par litre des éléments suivants: Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Mn, Sn, Cd, Hg, Fa, Al.

CSDU classe 1

L'arrêté du 30 décembre 2002 relatif aux installations de stockage de déchets dangereux renforce les exigences techniques des règles d'aménagement et d'exploitation prescrites par les arrêtés du 18 décembre 1992, notamment en ce qui concerne la récupération et le traitement des lixiviats.

L'Article 30 de l'arrêté du 30 décembre 2002 impose que les lixiviats ne peuvent être rejetés au milieu naturel qu'après prise en compte des objectifs de qualité du milieu naturel lorsqu'ils sont définis et s'ils respectent au moins les valeurs du Tableau 26, sans les contraintes de DBO₅ et DCO et avec une gamme de pH autorisée de 5,5 à 8,8 voire 9,5 s'il y a eu neutralisation alcaline.

Pour les installations de stockage de déchets provenant d'installation procédant à la fabrication d'aluminium par électrolyse, la valeur de la concentration en fluor et composés du fluor (exprimés en F) est portée à 50 mg/l.

L'arrêté préfectoral d'autorisation fixe, pour chaque élément cité ci-dessus, une concentration et un flux maximum journalier ainsi qu'un débit maximum de rejet.

Si les lixiviats ne respectent pas ces valeurs limites, il convient de les traiter, selon les paramètres précisés dans le tableau ci-dessus, avant rejet.

L'épandage, même sur les alvéoles, des lixiviats, précédé ou non d'un traitement, est interdit.

4.1.3. Composition chimique des lixiviats

Les compositions chimique et biochimique des lixiviats sont non seulement très diverses mais aussi variables dans le temps et dans l'espace. Plus de 200 familles de composés organiques ont pu être identifiées au cours des nombreuses études menées sur la caractérisation des lixiviats de centre de stockage de classe 2.

Suivant le stade d'évolution biologique des déchets, trois types de lixiviats peuvent être distingués, dont la composition est donnée dans le Tableau 27:

- les lixiviats jeunes,
- les lixiviats intermédiaires,
- les lixiviats âgés ou stabilisés.

	Jeune	Intermédiaire	Stabilisé
Age (ans)	<5	5 à 10	> 10
pH	6,5	6,5-7,5	>7,5
DCO (mg/l)	> 10 000	4 000 – 10 000	< 4 000
DBO ₅ /DCO	> 0,3	Entre 0,1 et 0,3	< 0,1
Composés organiques	80% d'AGV	5 à 30% d'AGV + acides humiques et fulviques	Acides humiques et fulviques
Métaux	< 2 000 mg/l	-	< 50 mg/l

Tableau 27: composition des lixiviats de CSDU de classe 2

Note : AGV : acides gras volatils

Les teneurs en métaux et acides gras volatils diminuent de façon significative avec le temps et parallèlement le poids moléculaire des constituants organiques augmente.

La présence des acides humiques et fulviques de hauts poids moléculaires est importante à souligner du fait de leur affinité avec les polluants. Ces espèces fortement complexantes sont en effet responsables du transport et du comportement des principaux polluants dans l'environnement, en particulier les métaux et les polluants hydrophobes. Ces composés sont également reconnus comme responsables de la coloration brune/noirâtre des lixiviats.

Les lixiviats d'un CSDU stabilisé sont donc globalement moins chargés que ceux d'un jeune centre, mais plus difficile à biodégrader.

4.1.4. Concentration des lixiviats

De nombreux types de traitements sont employés pour le traitement des lixiviats, souvent combinés entre eux, en fonction de leurs quantités et de leurs compositions :

- traitements biologiques : boues activées, lagunage, bioréacteur à membranes, lits bactériens,
- traitements chimiques : oxydation avec ozone, peroxyde d'hydrogène, UV ...
- traitement physicochimiques : coagulation floculation, précipitation, adsorption, flottation, résines échangeuses d'ions, procédés électrochimiques...
- traitements membranaires : osmose inverse, ultrafiltration, nanofiltration,
- traitements thermiques: évaporation, évaporation forcée, évapoconcentration.

Le choix du traitement dépend, outre de la composition et du volume de lixiviats produits, de la situation géographique, de la vulnérabilité et la fonctionnalité du milieu récepteur, de la place disponible sur le site.

Généralement, en-deçà de 10 000 m³ par an de lixiviats produits, le traitement est externe, l'investissement pour un traitement sur site n'est pas rentable quel que soit le procédé.

Il existe des unités de traitement des lixiviats dites « centralisées », destinées à recevoir et traités les lixiviats de différents CSDU classe II. Ce genre d'installation traite de 30 000 à 50 000 m³/an de lixiviat.

Le présent rapport traite des procédés de concentration suivants:

- procédés biologiques, coagulation floculation,
- précipitation,
- adsorption,
- flottation par air dissous,

- procédés membranaires,
- procédés d'évapoconcentration.

4.1.4.1. Procédés biologiques

Les traitements par voie biologique sont les plus anciens procédés utilisés pour le traitement des lixiviats, de par leur efficacité pour l'abattage des charges polluantes en matières organiques, en particulier azotées, leur simplicité de mise en œuvre et donc leur faible coût d'exploitation.

La biodégradation est assurée par des micro-organismes (bactéries) en milieu aérobie ou anaérobie.

Comme on l'a montré dans le Tableau 27 sur les compositions des lixiviats en fonction de leur « âge », les procédés biologiques sont plus adaptés au traitement des lixiviats jeunes et non stabilisés. En effet les procédés biologiques sont inefficaces pour l'élimination de polluants toxiques ou non biodégradables.

On distingue deux types de procédés biologiques naturels (lagunages) ou contrôlés (boues activées, lits bactériens...).

Le lagunage

Le lagunage est un procédé très rustique, donc très peu onéreux et efficace d'abattage de la pollution biodégradable.

Ses performances dépendent essentiellement du temps de séjour (20 à 30 jours) et de l'homogénéisation au sein de la lagune (transfert d'oxygène, contact bactéries/effluents).

Le lagunage ne permet pas de satisfaire aux normes de rejet et ne constitue qu'un prétraitement.

De plus, il nécessite une importante surface disponible et engendre des odeurs indésirables et des volumes de boues très importants.

Les procédés contrôlés aérobie et anaérobie : Procédés à biomasse libre

Le traitement par biomasse libre est le procédé biologique le plus utilisé pour le traitement des lixiviats.

Principe

Un floc bactérien se développe dans un bassin alimenté par l'effluent et brassé de façon à oxygéner le système et éviter la décantation des floes. La décantation se fera elle dans un bassin séparé. Une variante du procédé est le réacteur biologique séquentiel (RBS), procédé en semi continu où la décantation se fait dans le même bassin que l'oxydation.

De plus, un couplage avec du charbon actif est envisagé lorsque le lixiviat présente de fortes concentrations en ammoniac, matières organiques réfractaires et en composés toxiques, car le charbon actif apporte un support de croissance et absorbe les composés nuisibles au développement de la biomasse.

Avantages et performances

L'avantage principal est une simplicité du procédé pour des performances intéressantes comme le montre le tableau suivant :

Conditions opératoires				Rendement d'épuration		
Type de réacteur	Volume (L)	T (°C)	Temps de séjour hydraulique (j)	DCO (%)	DBO ₅ (%)	N ammoniacal (%)
Boues activées	0,5 - 3300	5-25	0,5 - 35	50 - 98	86 - 98	60 - 99
RBS	5-45	20-30	0,5 - 40	62 - 95	63 - 99	26 - 99

Tableau 28: Performances des procédés à biomasse libre

Les rendements épuratoires sont fortement dépendants des conditions opératoires et de la nature du lixiviat. En effet l'abattement en DCO dépendant de l'âge du lixiviat, il sera supérieur à 92% pour un lixiviat jeune et de 59 % pour un lixiviat moins biodégradable.

Enfin la nitrification de la matière azotée pourra mener à des concentrations d'azote total inférieures ou égales à 10 mg/L.

Limites

Les limites principales sont :

- une production importante de boues,
- une perte de biomasse du fait d'une mauvaise décantation,
- une demande énergétique importante,
- une sensibilité aux fortes concentrations en ammoniac et à une baisse de température.

Les procédés contrôlés aérobies et anaérobies : procédés à biomasse fixée

Principe

Dans ces procédés les micro-organismes forment un biofilm sur un support qui peut être un milieu granulaire fin, des cailloux ou du plastique.

Le support peut être statique (lit fixe) ou mis en mouvement par la circulation de l'effluent (lit fluidisé).

Avantage et performances

Ces procédés ont pour avantage principal d'avoir une biomasse qui résiste mieux aux toxiques et aux variations de paramètres comme la température et le pH.

La décantation est aussi plus efficace et il n'y a pas de perte de biomasse par entrainement, les performances restent similaires à celles des procédés à biomasse libre.

Conditions opératoires				Rendement d'épuration		
Type de réacteur	Volume (L)	T (°C)	Temps de séjour hydraulique (j)	DCO (%)	DBO ₅ (%)	N ammoniacal (%)
Lit fixe	9,4 - 20	5 - 25	2,1 - 20	52 – 62	100	90
Lit fluidisé	0,22 - 5000	5 - 22	1 - 40	48 – 75	63 – 99	26 - 99

Tableau 29: Performances des procédés à biomasse fixée

Limites

Les limites principales sont :

le coût supplémentaire du support solide,

- la nécessité de maintenir une forte teneur en oxygène dans le milieu pour les lits fluidisés,
- la concentration finale importante en azote oxydé lors du traitement des lixiviats.

Remarque sur les procédés anaérobies

Ces procédés se révèlent particulièrement adaptés aux lixiviats jeunes et produisent très peu de boues.

Ils sont souvent utilisés comme prétraitement des autres procédés biologiques et de l'osmose inverse.

Conditions opératoires				Rendement d'épuration	
Type de digesteur	Volume (L)	T (°C)	Temps de séjour hydraulique (j)	DCO (%)	DBO ₅ (%)
Conventionnel	1,25-3300	15,5-35	0,75-86	56-92	80-97
RBS	2	35	1,5-10	64-85	-
UASB*	0,56-22	11-35	0,9-5,1	56-97	78-99
Lit fixe	0,56-22	11-42	0,1-10	42-91	55-95
Lit fluidisé	7,9	35	-	26-82	-
Filtre hybride	3	21-25	0,5-4	60-95	-

Tableau 30: Performances des procédés anaérobies

* UASB : digesteur anaérobie à flux ascendant

Les procédés anaérobies ont de moins bonnes performances sur des lixiviats anciens et présentent une vulnérabilité importante aux toxiques et aux variations de pH et de température.

Les procédés biologiques conduisent à la production d'un volume important de boues qui sont des déchets secondaires à gérer.

4.1.4.2. Procédés physico-chimiques

Les procédés de coagulation-floculation, adsorption et précipitation sont en général utilisés en tant que prétraitement ou étape de finition pour compléter la filière de traitement, ou encore pour éliminer un polluant spécifique.

Coagulation-floculation

Ce procédé permet d'éliminer la matière organique colloïdale, les MES et éléments métalliques, impactant alors la DCO mais aussi la couleur et la turbidité.

Ce procédé est largement utilisé comme prétraitement d'un système biologique ou de filtration membranaire ou à l'inverse comme étape de finition permettant d'éliminer la matière organique résiduelle non biodégradable.

Les sels de fers et d'aluminium sont les coagulants les plus fréquemment utilisés, les sels de fer étant généralement plus efficaces que ceux d'aluminium ou de chaux.

Les résultats publiés dans la littérature sur la coagulation-floculation des lixiviats indiquent que l'abattement de la DCO est en moyenne de 10 à 25 % pour des lixiviats jeunes, et plus de 50 % pour des lixiviats ayant un faible rapport DBO₅/DCO (<0,1), c'est-à-dire pour les lixiviats stabilisés ou prétraités biologiquement.

59 à 73 % des composés organiques ayant un poids moléculaire supérieur à 500 g/mol sont retenus, contrairement aux plus petites molécules qui restent nettement moins affectées par ce traitement (seulement 18 % éliminées).

Les paramètres optimaux généralement observés sont :

- concentrations de Fe³⁺ ou Al³⁺ comprises entre 0,25 et 0,5 g/L,
- pH de floculation de 4,5 à 4,8 pour des sels de fer et de 5 à 5,5 pour des sels d'aluminium.

Les inconvénients propres à ce procédé se retrouvent dans l'application aux lixiviats :

- production d'un volume de boues importantes (environ 20% du volume de lixiviat traité), qui sont ensuite à traiter ;
- consommation de produits chimiques (sels de fer et d'aluminium), augmentant ainsi les concentrations en ces cations métalliques dans la phase liquide.

La coagulation-floculation est généralement suivie d'une séparation eau-boue, soit par flottation, soit par décantation.

Précipitation chimique

Les précipitants les plus utilisés pour le traitement des lixiviats sont:

- la chaux Ca(OH)₂ qui permet de précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes, ainsi que les molécules de matière organique à haut poids moléculaire,
- un mélange de chlorure de magnésium (MgCl₂, 6H₂O) et de di-sodium hydrogénophosphate (Na₂HPO₄, 12H₂O) pour précipiter l'ammonium sous forme de struvite (phosphate ammoniaco-magnésien).

Les polluants précipités sont ensuite éliminés par décantation ou flottation.

Les études publiées dans la littérature mettant en œuvre une précipitation à la chaux montrent des taux d'abattement de DCO d'environ 25 % pour des concentrations en chaux allant de 0,45 à 1,35 g/L. La précipitation de la struvite a été utilisée comme étape de prétraitement, notamment de procédés biologiques, pour des lixiviats fortement chargés en azote ammoniacal (responsable de l'inhibition de l'activité microbienne).

La concentration en ammonium est ainsi réduite de 5 600 à 110 mg/L en 15 minutes.

Cette technique présente les avantages de précipiter de nombreux métaux, diminuer la quantité de MES et éliminer une partie de la matière organique. En revanche les boues produites contiennent des hydroxydes métalliques.

Adsorption

L'adsorption étant non sélective vis-à-vis des composés organiques, elle apparaît comme particulièrement adaptée au traitement des lixiviats.

Ainsi, les substances biodégradables et non-biodégradables sont éliminées, comme par exemple les substances humiques et les composés halogénés. Les AOX peuvent être abattus jusqu'à moins de 1 mg/l.

Ce procédé permet également d'abattre de manière très satisfaisante les composés responsables de la coloration de l'effluent.

Le charbon actif en poudre (CAP) ou en grain (CAG) est l'adsorbant le plus communément utilisé.

DCO (g/L)	DBO ₅ /DCO	Adsorbant		Rendement d'épuration (%)
		Nature	Dose (g/L)	
879-940	0,03	CAG (colonne)	1	91 DCO
800-2000	0,04-0,07	Charbon Actif	2-10	96 COT
-	-	CAP	2	55-70 couleur
625	0,3	Tourbe	-	69 DCO
9500	-	CAP	0-2	38 DCO
1533-2580	0,03-0,04	CaCO ₃	-	90 DCO
7000	-	CAP	0-2	90 DCO
716-1765	-	CAG	-	85 DCO dure
		Résines Amberlite	-	59 DCO dure

Tableau 31: résultats d'abattage de pollution des lixiviats par adsorption

La combinaison entre le charbon actif en grain et le prétraitement biologique est une technologie éprouvée, économique et efficace pour réduire la DCO, notamment la DCO dure, les halogènes organiques adsorbables (AOX), les pesticides, les solvants, les composés organiques et autres substances dans les limites des normes nationales ou européennes les plus strictes en vigueur.

L'adsorption sur charbon actif peut être utilisée pour le traitement des rétentats provenant d'un traitement par osmose inverse ou nanofiltration. Les composés organiques concentrés et les AOX peuvent alors être retenus sur des lits de charbon actif, ce qui est beaucoup plus économique que l'évaporation ou le séchage.

Flottation par air dissous

L'aéroflottation peut être utilisée en tant que post traitement de traitements biologiques.

Son efficacité peut être augmentée par une étape préliminaire de coagulation.

Son utilisation est peu répandue mais présente les avantages suivants qui peuvent conduire à davantage d'applications industrielles :

- une faible consommation d'énergie,
- une faible consommation de produits chimiques,
- une faible production de boues, représentant moins de 1% du volume traité, ces boues pouvant être stockés sur le site.

4.1.4.3. Procédés Membranaires

Les procédés membranaires offrent la meilleure fiabilité face à la forte variabilité qualitative et quantitative des lixiviats et permettent de rejeter des effluents conformes aux normes les plus strictes.

La microfiltration et l'ultrafiltration sont en général utilisées préalablement à un traitement de finition, comme par exemple la nanofiltration ou l'osmose inverse.

L'Osmose Inverse

Les avancées au niveau des technologies membranaires, en particulier les quinze dernières années, ont permis le développement de systèmes d'osmose inverse spécifiques au traitement des lixiviats.

Les installations de traitement des lixiviats par osmose inverse sont largement utilisées en centre de stockage de classe II à travers toute l'Europe, comme par exemple en Allemagne, France, Hollande, Belgique, Italie, Suisse, Espagne, Portugal et Grèce. Ce procédé est utilisé depuis les années 1990 pour le traitement des lixiviats de plus de 100 sites d'enfouissement à travers l'Europe.

Ce procédé est utilisé pour traiter les lixiviats, quelle que soit leur charge polluante, et en cas de normes de rejet contraignantes.

Pour le traitement des lixiviats, la charge polluante étant généralement très importante, la pression appliquée varie entre 20 et 120 bars, suivant le type de membranes utilisées.

Afin de lutter contre le colmatage des membranes, un prétraitement des lixiviats est généralement effectué en milieu acide et avec de puissants complexants.

Type d'installations et performances

A l'échelle industrielle, l'osmose inverse (OI) est souvent utilisée seule, ou alors comme étape de finition suite à un traitement biologique ou bioréacteur à membrane.

Premières installations de traitement des lixiviats par OI (début des années 1980)

Les premières installations de traitement des lixiviats par OI sont à deux étages, réalisant successivement les étapes de nettoyage et purification : elles ont des rendements d'épuration supérieurs à 99,6%.

Lorsque les lixiviats sont anormalement fortement chargés ou bien que les conditions d'acceptation de rejet sont très strictes, des installations à trois étages peuvent être utilisées, atteignant des rendements d'épuration supérieurs à 99,98%.

Le premier étage est équipé de membranes tubulaires et le second de membranes spiralées. Le lixiviat est préfiltré puis acidifié avant les opérations d'OI, le concentrat du premier étage est recirculé sur le casier de déchets alors que le perméat est envoyé vers le second étage.

Le concentrat du second étage est renvoyé en tête du traitement et le perméat vers le milieu naturel.

On trouve dans la littérature les résultats suivants :

Paramètres	Rendement de rétention moyen (%)		
	Nombre d'étages		
	1	2	3
DCO	91,5	99,89	99,999
DBO5	88,5	99,78	99,996
COT	91,5	99,90	99,999
AOX	87,5	99,81	99,998
NH ₄ -N	85,0	99,65	99,987
PO ₄ -P	96,5	99,90	99,998

Tableau 32: Facteur de rétention [%] en fonction du nombre d'étages (Packheuser 2002)

Les paramètres opératoires de deux exemples issus de la littérature sont présentés dans le tableau suivant. Les pressions transmembranaires mises en œuvre sont inférieures à 60 bars et les taux de conversion sont généralement compris 50% et 70%. La rétention des polluants est très élevée.

	Rastorf		Wijster	
	Étage 1	Étage 2	Étage 1	Étage 2
Volume traité (m ³ /j)	70		1056	
Taux de conversion (%)	71		54	
Conductivité du lixiviat (µS/cm)	15000		25000	
Surface membranaire (m ²)	210	120	1702	691
Température (°C)	30	30	25-30	25-30
Pression (Bar)	30	20	40	50
Flux (L/h/m ²)	15-18	30	18	34
Durée de vie des membranes (année)	1,5	2	2	3,5

Tableau 33: Paramètres opératoires de deux unités industrielles d'OI pour le traitement des lixiviats

Les performances de quatre exemples européens utilisant deux étages d'osmose inverse sont données dans le tableau suivant où η désigne le rendement d'élimination :

Paramètre	Rastorf (Allemagne)			Wijster (PaysBas)			Naimark (Allemagne)			Suldoro (Portugal)			Lamego (Portugal)		
	Lixiviat Brut	Perméat	η (%)	Lixiviat Brut	Perméat	η (%)	Lixiviat Brut	Perméat	η (%)	Lixiviat Brut	Perméat	η (%)	Lixiviat Brut	Perméat	η (%)
pH	8,6	5,25	-	8,2	5,6	7,4	6,5			6,4	4,3		6,9	5,7	
Conductivité (μS/cm)	17700	314	98,23				8310	48	99,42	1810	78	95,69	15400	18	99,88
DCO (mg/L)	2560	21	99,18	1600	8	99,5	1024	15	98,54	2500	22	99,12	17029	23	99,86
DBO ₅ (mg/L)	65	0,6	99,08	60	2	93,7	40	0,6	98,50				11350	15	99,87
azote total (mg/l)				480	10	97,4	3,44	0,1	97,09						
NH ₄ ⁺ (mg/L)	465	6	98,71				388	6,1	98,43	2100	4	99,81	891	1,01	99,89

Tableau 34: Performances de quatre exemples industriels européens utilisant deux étages d'osmose inverse

Avantages

Les membranes d'osmose inverse sont relativement sensibles au colmatage, et nécessitent des cycles de nettoyage chimique. Les nettoyages se font à l'aide d'une solution faite à partir de produits chimiques et du perméat. Ainsi ces installations n'ont pas besoin d'être en permanence alimentées par un réseau d'eau propre, la présence d'un réseau d'eau propre à proximité est suffisant s'il est possible de le connecter à l'installation en cas de volume insuffisant de perméat ou en cas de maintenance.

La majorité des installations est capable d'atteindre un régime stable et production maximale au bout de dix à quinze minutes après leur redémarrage.

De plus, la capacité de ces installations à fonctionner de façon intermittente minimise le besoin d'avoir un réservoir d'équilibrage.

Ces installations fonctionnent de façon automatique et peuvent être contrôlées et gérées à distance.

Les installations standards fonctionnent à des débits de 30 m³/j jusqu'à 200 m³/j, les modules étant disposés dans des conteneurs de taille standard ISO 40 pieds.

De plus, l'aspect modulaire de ces installations nécessite peu d'infrastructure et peu de place, l'installation et la mise en route se font généralement en 3-4 jours. L'ajout de nouveaux modules ou la suppression sont également simples à mettre en œuvre.

Exemples

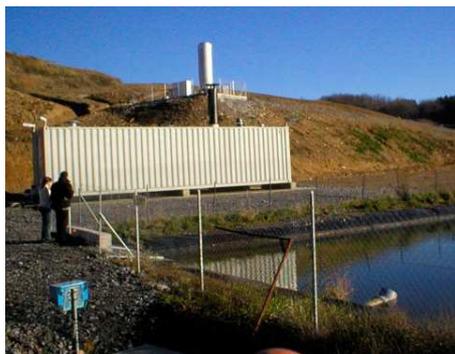


Figure 32: Photo d'une configuration typique d'une installation d'osmose inverse à 2 étages avec lagunage des lixiviats, rejet direct du perméat et re-infiltration du concentrat (72 m³/j, CSDU Pays des Graves, Hautes-Pyrénées, Commune de Lourdes, France, mise en service en 2004)



Figure 33 : Photo d'une configuration typique d'une installation d'osmose inverse à 2 étages avec réservoirs de lixiviats, rejet direct du perméat et ré-infiltration du concentrat (350 m³/j, lixiviat Niemark, Luebeck Germany, mis en service en 1999).



Figure 34 : Photo d'une configuration typique d'une installation d'osmose inverse à 2 étages avec lagunage du perméat (140 m³/j, CSDU de Tondela, Portugal, mise en service 2004)



Figure 35 : Photo d'une configuration typique d'une installation d'osmose inverse à 2 étages avec lagunage aéré des lixiviats, rejet direct du perméat et ré-infiltration du concentrat (120 m³/j, CSDU de Rebat à Amarante, Portugal, mise en service en 2001)

Disc Tube™ (Pall Corporation)

Une nouvelle configuration, dite à canal ouvert a été créée pour remédier aux problèmes de colmatage des modules membranaires, le modèle le plus répandu est le Disc Tube™ développé par la société Pall.

Ce dispositif est constitué d'un empilement de disques en ABS moulé, séparant des disques membranaires hexagonaux. Chacun des disques membranaires comprend trois toiles soudées par ultrasons à leur périphérie. Les 2 toiles externes assurent la fonction de filtration alors que la toile intérieure permet le drainage du perméat. Le lixiviat s'écoule à grande vitesse entre les disques membranaires.

Cette technologie permet :

- d'éviter la polarisation des membranes et limitent les possibilités de précipitation, d'où un risque d'encrassement réduit,
- de fonctionner jusqu'à 150 bar (les modules spiralés et tubulaires sont limités respectivement à 65 et 35 bar),
- une maintenance aisée,
- une haute efficacité de traitement même face à des variations importantes de la composition du lixiviat traité.

La consommation électrique de tels modules est réduite, elle est en moyenne de 6,5 kWh/m³ traité de lixiviat.

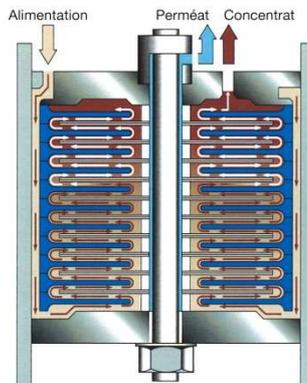


Figure 36: Schéma de fonctionnement d'un module Disc Tube™ (schéma Pall Corporation)

Ce type d'installation permet de concentrer les sels de lixiviats ayant des conductivités relativement importantes.

Ces modules permettent de traiter en moyenne 4 m³/jour, moyenne qui varie en fonction de la conductivité, la gamme allant de 2 à 1000 m³/jour. Le taux de conversion est d'environ 75% en moyenne pression (75 bar) et de 90 à 95% en haute pression (120-150 bar).

La durée de vie moyenne de ces membranes varie de 2 à 5 ans selon les conditions d'utilisation.

Combiné à des techniques chimiques de précipitation des sels, l'OI à très haute pression permet de maximiser le taux de récupération de perméat en minimisant les risques de colmatage dus au dépassement de la limite de solubilité des sels. Après une cristallisation contrôlée des sels dans le concentrat d'un premier étage d'osmose et leur élimination, le second étage à très haute pression permet d'atteindre jusqu'à 95% de récupération d'eau du lixiviat brut, ce qui correspond à un FCV égal à 20.

Etage	Ihlenberg	Halle-Hochau
1 ^{er} 65 bar	4-5	5-6
2 ^{eme} 120 bar	15	18-20
Unité de traitement	10-11	12-13

Tableau 35: Consommation énergétique spécifique (kWh/m³ de perméat) des installations d'OI appliquées au traitement des lixiviats (Rautenbach et al., Journal of Membrane Science, 2000, 174, p. 231-241)

Etage	Coût d'installation (US \$/m ²)	Coût des modules (US \$/m ²)	Coût des membranes (US \$/m ²)	Indice de coût (%)
1 ^{er} 65 bar	660	3445	270 (1997)	100
2 ^{ème} 120 bar	915	5280	395 (1997)	125

Tableau 36: Coûts d'investissements spécifiques des installations d'OI appliquées au traitement des lixiviats (Rautenbach et al., Journal of Membrane Science, 2000, 174, p. 231-241)

Prise en charge et exutoire des concentrats

Le taux de conversion (rapport quantité perméat sortant/ quantité lixiviat entrant) moyen est généralement compris entre 75% et 90%, soit un facteur de concentration de 4 à 10.

La grande efficacité de traitement par osmose inverse conduit à la formation de concentrats (rétentats) très chargés dont le devenir peut être un obstacle à l'utilisation de ce procédé.

Les rétentats peuvent parfois être réinjectés sur site, dans des conditions très spécifiques.

En effet, le coût de traitement des lixiviats par osmose inverse est de l'ordre de 15 à 20 €/m³. Si le concentrat ne peut pas être réinjecté sur site, le coût de leur traitement externe est de l'ordre de 100 à 150 €/m³, soit un coût supplémentaire significatif par m³ de lixiviat traité.

Le Bioréacteur à Membrane (BRM)

Le bioréacteur à membrane est un système couplant un traitement par un réacteur biologique à boues activées suivi d'un traitement membranaire.

Le traitement biologique par boues activées permet de dégrader la partie biodégradable de la pollution (une partie de la DCO et l'azote). La performance de ce procédé est notamment liée à la température, dont la gamme optimale est 20 à 30 °C.

Un système de membranes de micro ou ultrafiltration est ensuite couplé au procédé. Il existe deux grands types de bioréacteurs à membrane : les bioréacteurs à membrane "à boucle externe" (les membranes se situent alors à l'extérieur du réacteur) et les bioréacteurs à "membranes immergées".

Les systèmes à membranes immergées permettent une réduction de la consommation électrique par rapport aux boucles externes.

Avantages

Les principaux avantages de cette technologie sont :

- la compacité : les bioréacteurs à membrane permettent la construction de réacteurs plus petits que ceux utilisés uniquement pour les boues activées en raison de la grande concentration en micro-organismes au sein du réacteur et la possibilité de contrôler de nombreux facteurs : température, oxygénation etc.
- la simplification : la séparation membranaire supprime les contraintes habituelles liées à la décantation des boues par clarification gravitaire. La production de boues est également réduite.
- L'efficacité dépolluante : le BRM permet d'effectuer le traitement avec des concentrations assez importantes en biomasse et un âge de boue élevé, par conséquent même des molécules peu biodégradables peuvent être traitées dans ce procédé.

Limites et inconvénients

La formation de boues est nettement moins importante que dans le cas de procédés classiques.

De par le système membranaire utilisé, un inconvénient peut être le colmatage, bien que les systèmes développés actuellement aient des cycles automatisés de rétrolavage qui limitent considérablement les risques de colmatage.

La Nanofiltration

L'utilisation de la nanofiltration pour le traitement des lixiviats semble peu répandue.

On peut citer l'exemple commercial de la société française OVIVE qui propose la chaîne de traitement suivante :

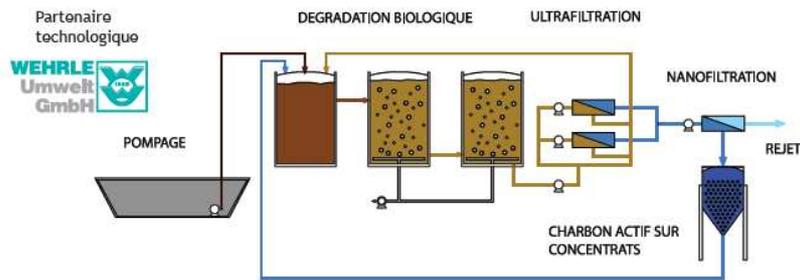


Figure 37: chaîne de traitement commercial de traitement des lixiviats (société OVIVE)

L'Ultrafiltration et la Microfiltration / bioréacteur à membrane

L'ultrafiltration et la microfiltration sont le plus fréquemment utilisées pour le traitement des lixiviats dans le cadre de la mise en œuvre d'un bioréacteur à membrane.

Un bioréacteur à membrane (BRM) correspond au couplage d'un bassin biologique et d'une membrane de micro- ou d'ultrafiltration.

On a vu dans le tableau 2 qu'au cours du temps, les caractéristiques du lixiviat évoluent. La matière organique biodégradable disparaît peu à peu, au profit de fortes teneurs en composés azotés. Associé à un réacteur biologique, la séparation membranaire par UF (ou MF) joue un rôle important car elle autorise de pouvoir travailler à des concentrations et des âges de boues élevés, c'est à dire dans des conditions très favorables à la biodégradation de la matière organique et au développement de la biomasse responsable de la nitrification.

La membrane retient les molécules organiques de haut poids moléculaire, ce qui permet de prolonger leur temps de contact avec les micro-organismes et facilite ainsi leur dégradation. Le seul résidu est la boue qui est extraite, en très faible quantité (un centième du volume du réacteur par jour).

Les particules accumulées devant la membrane peuvent être éliminées assez facilement par rétrolavage, alors que les solutés adsorbés sur et dans la membrane ne peuvent être chassés que par lavage chimique.

4.1.4.4. Procédés thermiques

Evapoconcentration

L'évapoconcentration est couramment utilisée pour le traitement des lixiviats et les incitations fiscales d'abaissement de TGAP dans le cadre de valorisation des déchets par biogaz vont dans le sens de son utilisation. En effet l'énergie thermique des moteurs fonctionnant au biogaz peut être valorisée en tant que source d'énergie pour le procédé d'évapocondensation. Cette double valorisation est une cogénération.

De plus, ces procédés sont ceux qui permettent une concentration maximale de la pollution : réduction de 20 à 100 fois du volume initial de lixiviat. Le concentrat est solide (il doit atteindre une siccité d'au moins 30%) et peut en général être réinjecté sur site.

L'ammoniac étant volatil il est susceptible d'être entraîné dans le distillat. Afin d'y remédier, un prétraitement biologique de nitrification dénitrification peut être employé, ou un stripping avec lavage acide du distillat.

Généralement il n'y a pas d'investissement pour un évapoconcentrateur sur site si la durée d'exploitation du centre de stockage n'est pas de minimum 10 ans.

France Evaporation en partenariat avec SITA FD ont développé un évaporateur à flots tombants et à circulation forcée avec CMV et stripping des condensats particulièrement adapté au traitement des lixiviats.

Il existe également l'installation Biovalix® développée par SITA (Fairtec), de cogénération à l'aide du biogaz produit sur les Installations de Stockage des Déchets Non Dangereux :

- valorisation électrique par emploi de moteurs gaz alimentés au biogaz,

- valorisation thermique par cogénération en utilisant les calories de refroidissement des moteurs.

Le procédé de traitement des lixiviats Biovalix® est composé d'un traitement biologique qui est suivi d'une unité d'évaporation sous vide. L'énergie de refroidissement des moteurs de valorisation électrique du biogaz est ici récupérée pour alimenter l'unité de traitement de lixiviat.

Cette énergie est alors utilisée d'une part, au niveau du traitement biologique pour maintenir une température de fonctionnement optimum et d'autre part, au niveau de l'évaporateur pour fournir la quantité de chaleur nécessaire à l'évaporation de l'eau contenue dans le lixiviat. Ce nouveau dispositif permet donc le traitement des lixiviats sur place en utilisant l'énergie produite à partir des déchets.

En traitement, une unité thermique fonctionnant sous vide utilise les calories de refroidissement disponibles sur le moteur biogaz. L'énergie ainsi récupérée est de 750 kW/h.

La première unité de Biovalix est entrée en service en septembre 2008 sur le site d'enfouissement SITA Dectra d'Allemant où la production de biogaz atteint 800 N m³/h (à 50 % de méthane) qui alimente un moteur thermique produisant 1,3 MWe et 720 kW de chaleur. L'électricité est revendue sur le réseau à 0,08 €/kWh auquel s'ajoute une prime de cogénération de 0,02 € par kWh. Le débit de lixiviat à traiter est de 16 000 m³/an soit 2 m³/h traité sur place grâce à cette installation. Cette réalisation a été suivie par deux autres en 2009 à Clérac (Charente Maritime) et en 2010 à Saint-Aubin.

4.1.5. Procédés innovants

Plusieurs techniques développées dans le paragraphe 3 apparaissent d'un point de vue théorique adaptées pour le traitement des lixiviats de centre de stockage mais ne sont pas encore mises en œuvre à l'échelle industrielle.

Il s'agit en particulier des procédés :

- électrochimiques : électrocoagulation, électrofloculation,
- d'échanges d'ions.

Par ailleurs, des recherches ont été menées par l'INSA Lyon sur l'utilisation de mâchefers en tant qu'absorbants pour traiter des lixiviats de centre de stockage. Bien que les propriétés recherchées étaient satisfaisantes et que les premières études de faisabilité technico-économiques l'étaient également, cette voie a été abandonnée en raison des contraintes réglementaires liées aux mâchefers.

ETUDE DE CAS : EFFLUENTS DE LA MECANIQUE ET DE TRAITEMENT DE SURFACE

- Contexte et réglementation,

Effluents de la mécanique

- Compositions chimiques,
- Procédés de concentration : principe, avantages et performances, limites et inconvénients, aspects économiques
 - Procédés thermiques : évapoconcentration avec CMV ou PAC
 - Procédés membranaires :
 - ✓ Microfiltration
 - ✓ ultrafiltration

Effluents de traitement de surface

- Compositions chimiques,
- Procédés de concentration : principe, avantages et performances, limites et inconvénients, aspects économiques
 - Procédés thermiques : évapoconcentration avec CMV ou PAC
 - Procédés membranaires :
 - ✓ Microfiltration
 - ✓ ultrafiltration
 - Procédés innovants :
 - ✓ Bioadsorption,
 - ✓ Utilisation de la cyclodextrine.

4.2. Les effluents de la mécanique et traitement de surface

4.2.1. Réglementation

Les effluents de l'industrie mécanique sont très divers. Trois d'entre eux sont produits dans d'importants volumes :

- les effluents de traitement de surface
- les fluides de coupe
- les effluents lessiviels

Les effluents de la mécanique sont, d'après la nomenclature des déchets du décret du 18 avril 2002, considérés comme des déchets dangereux. Il existe des limites de rejets d'effluents aqueux à l'exutoire réglementées suivant le régime des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) :

- pour les installations classées soumises à déclaration, les limites de rejet sont données dans des arrêtés ministériels de prescriptions « arrêtés types » spécifiques à chaque installation.
- pour les installations classées soumises à autorisation, les limites de rejet sont reprises dans un arrêté préfectoral d'autorisation d'exploiter reprenant les directives de l'arrêté ministériel du 30/06/2006 relatif aux installations de traitements de surfaces soumises à autorisation au titre de la rubrique 2565 de la nomenclature des installations classées.

Les installations classées soumises à autorisation ayant une activité de traitement de surface ont des limites d'autorisation de rejet indiquées dans leur arrêté préfectoral d'autorisation d'exploiter reprenant les directives de l'arrêté ministériel du 30/06/2006 relatif aux installations de traitements de surfaces soumises à autorisation au titre de la rubrique 2565 de la nomenclature des installations classées.

4.2.2. Les effluents de la mécanique

4.2.2.1. Composition chimique

Les principaux effluents générés par l'industrie de la mécanique, hors traitement de surface, pris en considération dans le présent état de l'art sont les fluides d'usinage aqueux, les lessives, les effluents de tribofinition, de coupe.

Bien qu'ils aient des applications similaires, les effluents de la mécanique ont des compositions très variables:

	DCO (mgO ₂ /L)	Huiles Totales (%)	NTK (mg de N/L)	pH
Fluides de Coupe	80 000 à 300 000	0,5 à 10	100 à 3000	≈ 9
Effluents lessiviels	20 000 à 100 000	0,5 à 5	-	Acides: 3 à 6 Basiques : 8-13
Tribofinition	1 000 à 20 000	0,5 à 5,0	-	7 à 10

Tableau 37 : Composition de trois exemples d'effluents de la mécanique

4.2.2.2. Concentration par procédé thermique

La concentration par évaporation équipée d'une compression mécanique de vapeur (CMV) ou d'une pompe à chaleur (PAC) peut être une solution très intéressante pour le traitement de ces effluents. En effet, cette technique polyvalente permet d'une part de réduire considérablement les volumes de liquide polluant à transporter et à détruire en centre agréé donc de réduire les coûts et d'autre part de recycler une grande partie de l'eau utilisée en cours de processus, comme par exemple en tant qu'appoint de fluides de process, eau de refroidissement ou encore eau de lavage des sols.

Qualité des effluents

Les exemples présentés ci-dessous ont été extraits d'un rapport de l'ADEME dans lequel ont été réalisés différents essais sur des effluents mécaniques industriels, parmi lesquels :

- les fluides de coupe,
- les effluents lessiviels,
- les effluents de tribofinition,

- leurs possibles mélanges.

Dans cette étude, des essais d'évapoconcentration ont été réalisés sur des pilotes industriels. Le tableau ci-dessous (Tableau 38) regroupe les caractéristiques de l'effluent initial et celles des distillats récupérés. Seuls les paramètres les plus pertinents ont été analysés, comme la DCO, la teneur en huiles totales, le pH d'entrée et de sortie, les MES d'entrée et la teneur en azote Kjeldahl en sortie.

Les résultats d'analyses montrent que :

- seuls les distillats issus du traitement des effluents constitués uniquement de lessives sont conformes aux limites de rejet imposées par l'arrêté du 2 février 98 pour le rejet en réseau d'assainissement,
- le rendement épuratoire en termes de DCO et de composés azotés est très légèrement supérieur par la technologie PAC par rapport à celui de la technologie CMV,
- le rendement épuratoire en termes d'hydrocarbures est très légèrement supérieur par la technologie CMV par rapport à celui de la technologie PAC.

Effluents bruts					Distillats				
Composition effluents	DCO mgO ₂ /l	Huiles totales en %	pH	MES mg/l		DCO mgO ₂ /l	pH	Hydrocarbures mg/l	Azote Kjeldahl mg/l
Fluide pour matriçage	31 000	1,2	5,5	880	PAC	760	3,8		
					CMV	950	4,0		
Mélange fluide usinage, lessives, tribofinition	63 000	1,6	12,0	1 400	PAC	1880	10,7	379	91
					CMV	1830	10,6	2,08	152
Effluents tribofinition Effluents lavage (lessives)	17 000	0,2	7,0	1 430	PAC	1810	7,0	16,8	168
					CMV	3750	8,1	3,89	511
Effluents dégraissage (lessives)	4 680	<0,1	8,4	2 850	PAC	50	5,7	3,24	13,1
					CMV	68	8,0	1,37	12,5
Mélange fluide usinage, lessives, ressuage	56 000	1,5	9,0		PAC	2770	7,6	46,1	140
					CMV	5220	9,5	0,76	192
Limites de rejet						2000	5,5 à 8,5	10	150

Tableau 38 : Qualités effluents bruts et distillats (résultats ADEME – CETIM 2009)

Analyses économiques

L'analyse économique (Tableau 39) montre que le coût total d'exploitation dépend entre 50 et 75% des coûts :

- d'électricité,
- d'élimination des concentrats.

Le facteur de concentration volumique (FCV) correspond rapport du volume d'effluent traité sur le volume de concentrat produit, c'est-à-dire qu'il est fonction de la charge en polluant de l'effluent, et plus un effluent est pollué, plus il est difficile d'atteindre un FCV élevé.

Or le but est d'obtenir un FCV élevé car il correspond à une quantité moindre de concentrat à envoyer en centre de traitement.

En général, un FCV supérieur à 10 permet d'atteindre une rentabilité acceptable.

Le temps de retour sur investissements dans le cas présent de concentration thermique dépend du volume à traiter et du débit d'évaporation du procédé. L'étude citée de l'ADEME-CETIM montre que les estimations de ce temps pour ces deux techniques sont relativement proches et de l'ordre de 1,5 ans.

Les coûts des installations sont également du même ordre, bien qu'à ce niveau, il est difficile de comparer précisément les bilans économiques de chacune des techniques.

Type Effluent	Modèle évaporateur	Débit évaporation effluent (l/h)	Coût évaporateur (k€)	Coût périphérique (k€)	Conso kWh/ m ³	FCV	Coût électricité (k€/an)	Coût élimination de concentrat (k€/an)	Total coût d'exploitation (k€/an)	Retour sur investissement (an)
Fluide pour matriçage	CMV	280	144	76,2	140	20	9,6	13,1	36,9	1,0
	PAC	265	150	69,9	270	20	19,3	13,1	42,3	1,0
Mélange fluide usinage, lessives, tribofinition	CMV	80	78	41,1	92	10	1,9	3,1	13,1	6,6
	PAC	80	73	34,9	230	10	4,2	3,1	13,8	6,2
Effluents tribofinition Effluents lavage (lessives)	CMV	60	71	34,2	90	20	1,5	2,3	10	3 ;0
	PAC	47	58	31,2	241	20	3,3	1,8	9,7	2,5
Effluents dégraissage (lessives)	CMV	26	37	25,9	78	40	0,7	0,5	7,6	4,5
	PAC	26	41	26,9	285	15	1,8	1,4	8,9	5,4
Mélange fluide usinage, lessives, ressuage	CMV	150	104	32,8	87	20	3,3	5,6	19,6	1,5
	PAC	145	88	31,3	272	10	7,7	11,2	26,4	1,4

Tableau 39 : Coûts liés au modèle d'évaporateur et au type d'effluent - ADEME

*Les retours d'investissement par rapport à un traitement des effluents en centre collectif. Coût d'exploitation 6000 heures/an.

FCV : Facteur de concentration volumique

Coût périphérique : maintenance + opération

Il est intéressant de constater que les prix des installations, coûts de maintenance et d'opération ne sont pas directement proportionnels aux débits supportables.

Pour de faibles volumes à évaporer (40 à 80 l/h), le bilan économique global des deux procédés (PAC et CMV) est semblable.

Pour des débits d'évaporation supérieurs (100 à 300 l/h) la technologie CMV est beaucoup plus rentable économiquement, à la fois vis-à-vis du coût d'électricité, que du coût d'élimination des déchets car le FCV de la technologie CMV est plus important que celui de la PAC.

La conclusion de cette étude montre que la technique CMV:

- est beaucoup plus économique en termes de consommation énergétique avec toutefois des coûts de maintenance plus élevés liés à l'entretien du compresseur volumétrique,
- semble plus efficace avec notamment un facteur de concentration plus élevé et donc un volume de concentrat plus faible à retraiter.

4.2.2.3. Concentration par procédés membranaires

Cas de la microfiltration et de l'ultrafiltration pour le traitement de fluides de coupe

Les fluides de coupe sont des mélanges aqueux très utilisés dans l'industrie mécanique pour les opérations d'usinage. Ils peuvent être de différentes natures : émulsions ou solutions vraies.

Leur durée de vie est limitée soit par la prolifération bactérienne, soit par une perte en principes actifs, soit encore par une pollution par des huiles étrangères...

On peut augmenter la durée de vie de ces fluides en utilisant des techniques de filtration membranaire. La microfiltration (MF) permet de retenir les particules fines en suspension, l'ultrafiltration (UF) sert ensuite à éliminer la majeure partie des polluants de la phase aqueuse qui doit être rejetée ultérieurement.

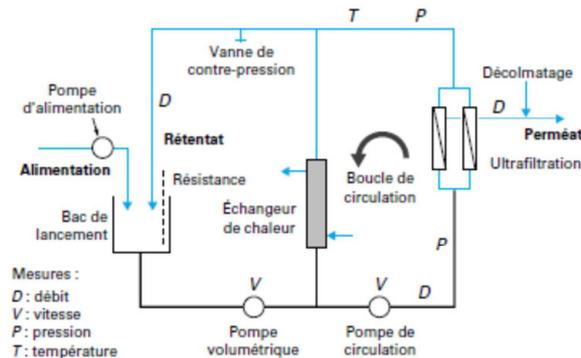


Figure 38 : Schéma de la filtration membranaire (UF) pour les fluides de coupes. D'après V Laforest, « Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets » Techniques de l'Ingénieur, g0270.

Les performances du traitement par UF des rejets huileux sont indiquées dans le tableau ci-dessous :

Flux liquides	DCO (mg/L)	Hydrocarbures
Alimentation	150 à 350	1 à 5%
Perméat	2 à 5	5 à 10 mg/L
Concentrat	800 à 1200	25 à 50%

Tableau 40 : Performance du traitement par Ultra-filtration de rejets huileux. D'après J.C. Boeglin, « Traitement physico-chimique de la pollution insoluble » Techniques de l'Ingénieur, g1271.

Il convient de noter que :

- la DCO (demande chimique en oxygène) de la phase aqueuse produite (perméat) reste encore importante. Un traitement ultérieur est alors nécessaire avant rejet dans l'environnement,
- un traitement de déshuilage préalable est souvent nécessaire pour éliminer les huiles étrangères surnageantes.

4.2.2.4. Traitements biologiques

Un traitement biologique peut être mis en œuvre suite à un prétraitement d'abattage de la teneur en huiles.

La phase aqueuse obtenue après déshuilage peut ensuite subir un traitement biologique aérobie, qui dégrade la matière organique dissoute.

Ce traitement est suivi d'une décantation.

Selon les objectifs de rejet et la nature des effluents entrants, le procédé peut être à multi étages de traitement biologique/décantation.

Le recyclage de l'eau dans le process industriel est impossible compte tenu de sa teneur en bactéries. Les boues sont des déchets secondaires, ils ne peuvent pas être utilisés en épandage agricole.

4.2.2.5. Bioréacteur à membranes

Dans le cas du traitement d'huiles de coupe, un prétraitement biologique est nécessaire.

Le bioréacteur à membrane pour le traitement d'effluents de la mécanique présente un rendement épuratoire élevé, avec possibilité de recyclage du perméat dans le process industriel.

Le principal inconvénient est lié au colmatage des membranes, ce procédé nécessite également un contrôle de la température, du pH et de la population bactérienne.

Suivant les objectifs de recyclage dans le process industriel ou de rejet dans l'environnement, des post traitements du perméat peuvent être mis en œuvre, par adsorption sur charbon actif ou par osmose inverse.

4.2.3. Cas des effluents de traitement de surface

4.2.3.1. Composition chimique

Les effluents de traitement de surface sont à charge essentiellement minérale.

Les installations classées soumises à autorisation ayant une activité de traitement de surface ont des limites d'autorisation de rejet indiquées dans leur arrêté préfectoral d'autorisation d'exploiter reprenant les directives de l'arrêté ministériel du 30/06/2006 relatif aux installations de traitements de surfaces soumises à autorisation au titre de la rubrique 2565 de la nomenclature des installations classées.

Afin d'être conformes à la réglementation, la plupart des ateliers de traitements de surface épurent leurs effluents sur leur site. Ces effluents sont ensuite rejetés soit dans les milieux récepteurs soit ces ateliers ont des conventions de raccordement vers une station d'épuration urbaine.

De plus en plus d'ateliers travaillent en « zéro rejet liquide » sur site. Cependant, ils produisent des déchets liquides concentrés qui sont, le plus souvent, traités en externe dans des centres agréés à des coûts relativement importants (de l'ordre de 100 à 150 € par tonne).

Les principaux procédés et technologies d'épuration utilisés par la filière traitement de surface sont :

- les techniques physiques : décantation, flottation, filtration, adsorption, évaporation, osmose inverse,
- les techniques chimiques : traitements spécifiques (déchromatation, décyanuration, oxydation, réduction, etc.), coagulation, neutralisation, précipitation / coprécipitation, floculation, résines échangeuses d'ions,
- les techniques électrolytiques et électromembranaires : électrolyse (simple, avec séparation), électrodialyse, électrodéposition, électrocoagulation, cémentation
- d'autres techniques : bioadsorption, floculation électrostatique, extraction liquide-liquide, traitement chimique de la DCO

Le traitement des eaux de rinçage, avec le recyclage éventuel des matières premières, constitue l'application majeure qui a apporté un réel progrès dans le traitement de cette catégorie d'effluents industriels.

4.2.3.2. Concentration par procédés thermiques

La technique d'évapoconcentration est couramment utilisée dans l'industrie du traitement de surface. De nombreux exemples sont décrits dans les revues spécialisées pour traiter les bains de :

- zingage cyanuré,
- cadmiage cyanuré,
- zingage allié,
- chromage,
- cuivrage,
- nickelage,
- étamage,
- étamage allié (plomb),
- aluminiage brillant,
- chromatisation jaune et verte,
- dégraissage (émulsion) fonderie,
- décapage sulfurique,
- dégraissage (émulsion) de coupe,
- tribofinition.

Cette liste n'est pas exhaustive, mais montre que l'évapo-concentration est une technique adaptée et économiquement viable pour apporter une solution, ou des améliorations, à de nombreux problèmes en traitements de surface. Il s'avère toutefois indispensable, pour avoir un appareillage le plus performant possible, d'effectuer des essais préalables en laboratoire et en pilote semi-industriel. Il s'agit notamment d'effectuer des mesures sur la qualité du concentrat et des condensats,

l'observation de formation de mousses, de produits cristallisés ou précipités, en fonction du facteur de concentration, qui donnent des indications précieuses sur la faisabilité du procédé et les conditions à respecter pour les différents paramètres.

De plus, dans le cas de ces effluents, une première étape de neutralisation est généralement réalisée de manière à ce que l'effluent entre dans l'évaporateur dans une plage de pH de 5 à 7.

Cette régulation du pH permet de limiter les phénomènes de codistillation et par ailleurs, d'éviter au maximum la précipitation d'oxydes métalliques.

Il faut aussi tenir compte du fait que l'évaporateur est incorporé dans un système complexe : bain de traitement, rinçages, épuration des substances indésirables.

Les évaporateurs utilisés en traitement de surface sont des évaporateurs avec pompe à chaleur ou avec compression mécanique de vapeur.

4.2.3.3. Concentration par procédés membranaires

Les procédés membranaires sont souvent utilisés comme procédés complémentaires dans le traitement des effluents de la mécanique et du traitement de surface.

Exemple de la concentration par osmose inverse des bains de rinçage en galvanoplastie

Les installations fonctionnant avec la technique de l'osmose inverse sont moins nombreuses qu'avec l'évapo-concentration. Dans la littérature, les concentrations des bains suivants sont citées :

- nickelage,
- zingage cyanuré,
- cuivrage cyanuré,
- chromage (Cr hexavalent),
- phosphatation,
- zingage alcalin.

Cette technique est surtout utilisée pour reconcentrer des eaux de rinçage courant à faible pression osmotique. Afin de limiter les consommations énergétiques, la concentration est terminée par évaporation.

Par ailleurs, si l'on veut reconcentrer jusqu'à obtenir la concentration des bains de traitement, la pression de travail nécessaire devient très élevée compte tenu des pressions osmotiques : il faut travailler à une vingtaine de bars au-dessus de la pression osmotique de recyclage des eaux de rinçage en galvanoplastie.

D'une façon générale, on emploiera l'osmose inverse pour retenir tous les ions minéraux et les matières organiques à courtes chaînes de masse moléculaire supérieure à 100 environ, ce qui implique un fonctionnement à des pressions variant entre 25 et 80 bars.

Exemple de la régénération des bains de dégraissage par ultrafiltration

Les entreprises de traitement de surface doivent toujours faire subir aux pièces, avant tout traitement ultérieur, une opération de dégraissage chimique (acide ou basique) avant tout autre traitement.

Les bains résultants, chargés en huiles et graisses, peuvent être traités par ultrafiltration en continu afin de conserver leur efficacité, ce qui permet une économie importante sur les coûts de réactifs utilisés. De plus, les rinçages en aval nécessitent moins d'eau.

Le rétentat produit, riche en huiles, est ensuite éliminé par des méthodes classiques, généralement par traitement externe (centre d'élimination).

Exemple de la récupération des métaux par électrodialyse

La technique est, souvent et depuis longtemps, utilisée, soit pour recycler directement les bains de rinçage dans les bains de traitement par récupération des ions métalliques, soit pour concentrer des bains avant leur stockage, ou leur destruction après valorisation, si celle-ci est possible.

De nombreux exemples sont cités dans les revues spécialisées :

- cuivrage cyanuré alcalin ;
- argentage cyanuré alcalin ;
- nickelage de Watt ;
- zingage cyanuré ;
- étamage ;
- décapages (HNO₃, HF, HCl, H₂SO₄).

4.2.3.4. Concentration par résines échangeuse d'ions

Les résines échangeuses d'ions les plus utilisées en traitement de surface sont :

- les cationiques fortement acides,
- les anioniques fortement basiques,
- les anioniques moyennement basiques,
- les chélatantes.

Exemples du recyclage des eaux de rinçage

L'introduction de la technique d'échange d'ions dans le domaine du traitement des eaux de rinçage, en permettant un recyclage de l'eau (parfois celui des chromates) et une concentration de la pollution, a abouti aux avantages suivants :

- diminution importante de la consommation d'eau,
- obtention d'une eau de très haute pureté à prix réduit permettant l'amélioration de la qualité du rinçage et par suite de celle des pièces,
- concentration de la pollution (d'un facteur de plus de 1000) et possibilité de récupérer certains produits coûteux, notamment les métaux par électrolyse,
- simplification des opérations de détoxification qui peuvent être assurées en cuinée sans nécessiter de contrôle continu.

La principale limitation de l'utilisation des résines échangeuses d'ions est liée à leur coût élevé.

Remarque : La capacité de fixation d'un litre de résine échangeuse d'ions entre deux régénérations est de l'ordre de 0,5 à 2 équivalents (soit approximativement 20 à 50 g de la plupart des métaux non ferreux, notion indispensable lorsqu'on veut traiter des effluents qui contiennent ce type de polluants). La régénération demande 1,1 à 4 fois la quantité équivalente en réactif chimique (acide ou soude). En outre, les résines consomment un volume d'eau compris entre 2 et 10 fois leur volume, pour leur régénération et leur rinçage.

4.2.3.5. Concentration par cristallisation des bains de rinçage

La cristallisation est possible en refroidissant une solution contenant des solutés dont la solubilité varie sensiblement avec la température.

Le bain est introduit dans un cristallisateur où il est refroidi, le soluté cristallisé est dirigé vers une essoreuse.

Si la solubilité varie peu avec la température, la cristallisation se fait alors, en discontinu par évaporation du solvant.

4.2.4. Comparaison de ces procédés

Le présent état de l'art concerne les procédés de concentration, or en général, les systèmes conventionnels de détoxification des effluents de traitement de surface ne sont pas des procédés de concentration à proprement parler. Ils se composent principalement d'un ajustement de pH, d'une oxydation des cyanures et d'une réduction des chromes, suivis d'une précipitation sous forme d'hydroxydes et d'une clarification, et parfois d'une étape d'adsorption sur charbon. Ces effluents comportent souvent des ions Cr^{6+} dont le rejet à l'environnement est interdit du fait de sa forte toxicité. Sa réduction en Cr^{3+} de toxicité moindre est donc très répandue comme procédé de traitement, ne s'agissant pas d'un procédé de concentration, il n'est pas traité dans le présent document.

Les critères techniques à prendre en considération pour le choix d'un procédé sont très nombreux et dépendent :

- de la nature des solutions,
- des volumes,
- du taux de reconcentration,
- des coûts opératoires.

La plupart des techniques présentées précédemment ont pour but de d'éliminer les ions métalliques des solutions galvaniques. Dans le cas où ces solutions présentent des matières organiques, un prétraitement par adsorption sur charbon actif est généralement effectué pour retenir ces dernières. Le charbon actif est le plus souvent utilisé en grain, plutôt qu'en poudre pour des raisons de facilité de régénération et de limitation de pertes par entrainement lors de cette régénération. Cependant, la technologie sur charbon actif peut être limitée par une saturation rapide et des problèmes de colmatage des réacteurs.

Un couplage de plusieurs des techniques présentées précédemment est souvent utilisé.

En général l'osmose inverse et l'électrodialyse sont les plus intéressantes si les solutions à traiter sont faiblement concentrées. L'évapoconcentration est préférée dans le cas contraire.

4.2.5. Procédés innovants

Une nouvelle technique de décontamination prometteuse fait l'objet de nombreux travaux de recherche : la bioadsorption est une des techniques de finition pour le traitement des effluents de traitement de surface contenant à la fois une pollution métallique et une charge organique importantes.

Le laboratoire Chrono-environnement de Besançon a breveté au début de l'année 2011 un nouveau matériau à faible coût capable d'abattre efficacement la pollution métallique et la charge organique présentes dans des effluents industriels. Ce matériau est préparé à partir d'une farine de blé enrichie en amidon mais déprotéinée, un sous-produit de l'industrie agro-alimentaire. Dans des conditions expérimentales douces (chimie dans l'eau, basse température), le sous-produit subit une transformation chimique de façon à lui conférer des propriétés de complexation pour piéger des molécules polluantes.

L'intérêt réside dans la possibilité de concilier la valorisation d'un sous-produit industriel et la décontamination en associant recherche universitaire fondamentale et problématique industrielle appliquée.

Efficacité du procédé :

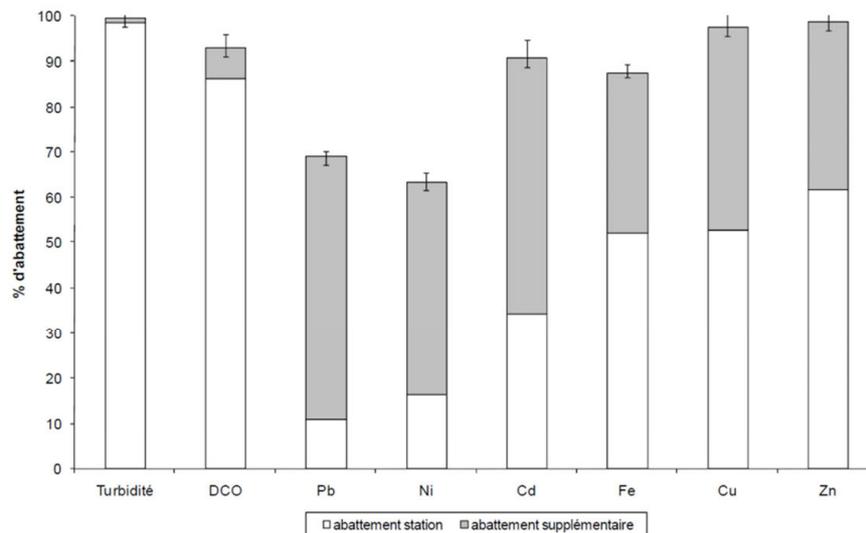


Figure 39 : efficacité du bioadsorbant sur des effluents de traitement de surface, D'après B. Sancey « La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels » Journal of Water Science, vol. 23, n° 3, 2010, p. 275-287

Ce procédé permet de diminuer fortement les teneurs en charge polluante, et notamment la pollution en éléments traces métalliques présents dans des rejets industriels (Figure 39). Les études en mode cuvée réalisées au laboratoire ont montré que le biopolymère proposé permet de réduire fortement les pollutions colloïdales, organique et surtout métallique, notamment avec d'excellents taux abattements

sur le zinc. La validation des résultats à l'échelle industrielle par la mise en place d'un réacteur de décontamination sont les prochaines étapes avant une future commercialisation

Il existe également de nombreux articles scientifiques traitant d'un nouveau matériau à base de cyclodextrine greffée sur un non-tissé de polypropylène permet de piéger des polluants organiques, comme la dioxine ou certains pesticides, présents dans les effluents aqueux. Les recherches menées à ce sujet par le Laboratoire de Chimie organique et macromoléculaire, UPRESA CNRS 8009, université des Sciences et Technologies de Lille ont été publiées notamment dans Info chimie magazine, 1999, n°411, pp. 122-123 et ont fait l'objet du manuscrit de doctorat de Le Thuaut Philippe soutenue en 2000.

ETUDE DE CAS : DIGESTATS DE METHANISATION

- Contexte et réglementation,
- Caractéristiques et composition des digestats
- Compositions chimiques,
- Procédés de concentration : principe, avantages et performances, limites et inconvénients, aspects économiques
 - Filtration membranaire
 - Evaporation/condensation
 - Séchage thermique
 - Précipitation de struvite
- Conclusion

4.3. Les digestats de méthanisation

La méthanisation permet le traitement et la valorisation des déchets des industries, zones urbaines ou de l'agriculture qu'ils soient solides ou liquides à condition qu'ils soient riches en matières organiques. La méthanisation n'a donc aucun impact dépolluant sur les charges inorganiques, telles que les métaux, composés chlorés, sulfatés...

Les secteurs d'activité ayant recours à la méthanisation sont généralement l'industrie agroalimentaire, chimique, papetière ou cosmétique, l'agriculture, les stations d'épuration ou encore les ordures ménagères...

En France 95% des projets de méthanisation utilisent les déchets agricoles végétaux ou animaux.

La méthanisation permet non seulement la synthèse d'un combustible mais aussi la fluidification des matières introduites, la réduction de la DCO et l'augmentation de la fraction d'azote et phosphore sous forme inorganique et que l'on retrouve dans le digestat, résidu de ce processus, qui va du résidu pâteux riche en eau à l'effluent aqueux.

Au niveau du traitement des eaux usées industrielles, la méthanisation présente l'avantage de produire de l'énergie, par rapport aux procédés aérobies qui eux nécessitent une aération à l'inverse très consommatrice en électricité.

Si l'on rapporte la production du méthane à l'épuration du déchet en DCO le ratio est $0,35 \text{ Nm}^3$ de méthane par kg de DCO éliminée.

Le biogaz peut être valorisé de nombreuses façons : soit directement consommé sur le lieu de sa synthèse de façon à produire de l'électricité, de la chaleur ou les deux (cogénération) soit injecté dans le réseau de gaz naturel (ce qui est possible en France depuis fin 2011) ou enfin utilisé en tant que carburant pour véhicules.

La production de chaleur seule est l'utilisation la plus ancienne, celle-ci permet de garder les digesteurs à la température optimale de digestion.

La production d'électricité seule se retrouve dans des secteurs où on n'a pas de besoin de produire de chaleur pour entretenir le processus de méthanisation, c'est le cas dans les centres de stockage des déchets ultimes.

La cogénération est la pratique la plus répandue aujourd'hui car elle permet de diminuer fortement les pertes en énergie.

L'énergie que l'on peut tirer du biogaz dépend de la composition chimique du biogaz.

La chaleur et l'électricité produites peuvent être ensuite utilisées directement par la station de méthanisation pour le chauffage, la consommation électrique des systèmes, etc.

L'électricité peut être revendue à des fournisseurs comme par exemple EDF.

Diminution de la TGAP

De façon à inciter la valorisation du biogaz la taxe générale des activités polluantes (TGAP) est diminuée à 15 euros par tonne pour les unités de stockage de déchets ménagers et assimilés qui valorisent le biogaz produit à plus de 75%.

Réglementation

D'après le décret 2002-540 du 18 avril 2002, le digestat de méthanisation est un déchet, ils ne sont pas soumis à une réglementation spécifique, leurs rejets sont encadrés par l'arrêté du 2 février 1998.

4.3.1. Caractéristiques des digestats en fonction des types de méthanisation

Il est le déchet issu du processus de méthanisation, il contient deux phases.

La phase solide est généralement constituée des parties ligneuses/fibreuses qui sont insolubles qui ne peuvent donc pas entrer en contact avec les microorganismes méthanogènes, il s'agit de la matière organique réfractaire.

La partie liquide est une solution aqueuse dans laquelle on trouve des sels et des composés organiques dissous. On y trouve de l'azote (sous forme organique et inorganique) qui proviennent des composés organiques riches en protéines ou en composés comme les amines et les urées introduits dans le méthaniseur. Le procédé ne change pas la teneur en azote mais augmente la proportion d'azote inorganique qui du fait de l'anoxie est sous forme réduite. C'est donc majoritairement de l'azote ammoniacal qui se retrouve principalement dans la phase liquide.

L'effluent contient aussi du phosphore sous forme de phosphates ou de phosphore organique et des ions comme Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Les proportions des différents éléments du digestats en particulier les pollutions et l'ammoniac ne sont pas constantes du fait de la haute variabilité des intrants du processus de méthanisation.

Par exemple les digestats issus de la méthanisation des déchets animaux seront plus riches en azote (notamment par comparaison avec les déchets végétaux) et ceux issus de la méthanisation des déchets urbains seront plus susceptibles de contenir des micropolluants.

De plus, des conditions spéciales peuvent induire l'inhibition de la méthanisation : le traitement des déchets par digestion se heurte donc à ces limites données dans le tableau 42.

Ainsi, le digestat aura des concentrations en ces éléments inférieures à la limite de fonctionnement et ce en particulier pour l'azote inorganique (sauf cas spéciaux comme des digesteurs anciens et parfaitement stabilisés).

Substance	Concentration modérément inhibitrice (mg/L)	Concentration fortement inhibitrice (mg/L)
Sodium	3 500 - 5 500	8 000
Potassium	2 500 - 4 500	12 000
Calcium	2 500 - 4 500	8 000
Magnésium	1 000 - 1 500	3 000
N-ammoniacal	1 500 - 3 000	> 3 000
Sulfures	200	200
Cuivre	-	50 - 70
Chrome (VI)	-	200 - 600
Chrome (III)	-	180 - 420
Nickel	-	30

Tableau 41 : Les inhibiteurs de la méthanisation

4.3.2. Gestion et traitement du digestat

Le devenir du digestat est dépendant de nombreux paramètres notamment du procédé de méthanisation, des intrants, des capacités locales de traitement des effluents (STEP) et de la possibilité de disposer des effluents par d'autres moyens comme l'épandage.

Il n'existe pas de texte réglementaire spécifique au digestat d'une installation de méthanisation néanmoins les textes réglementaires concernant les boues et les déchets organiques agricoles peuvent s'y appliquer.

4.3.2.1. Caractéristiques des jus de digestat

Suite à un traitement par séparation de phase des digestats, les jus de digestats sont la fraction liquide obtenue. La séparation de phase peut se faire par presse à vis, centrifugation, filtre-presses...

Lors de la déshydratation mécanique du digestat, les jus recueillis peuvent être relativement concentrés : 60 à 120 g/L en DCO ; 5 à 10g/L en DBO ; 3 à 5 g/L en azote total et donc être assez difficiles à traiter par voie biologique.

Ils contiennent aussi une fraction résiduelle de MES qui peut être extraite par cyclonage. L'excédent en eau doit être traité conformément à l'arrêté du 2 février 1998. Si la phase aqueuse n'est pas recyclée pour humidifier des déchets de façon à composter, on peut envisager un prétraitement pour un rejet dans le réseau d'assainissement public, une convention entre l'usine de méthanisation et les gestionnaires de la station d'épuration est néanmoins nécessaire. Les valeurs de concentration limites indiquées dans la convention peuvent alors se substituer à celles de l'arrêté du 2 février 1998 sous réserve de l'approbation de la DREAL.

Si aucun rejet dans le réseau public n'est envisageable on pourra traiter l'effluent sur place et rejeter dans l'environnement dans le respect de valeurs limites réglementaires plus drastiques et donc un investissement plus important pour le matériel de traitement ou alors l'effluent sera envoyé dans un centre d'élimination. Les moyens de traitements par concentration sur place font l'objet des paragraphes suivants.

4.3.2.2. Traitement des jus de digestat

On s'intéressera dans cette partie aux moyens de concentrer ou purifier les jus issus de la méthanisation.

Le traitement aboutit à un effluent purifié et à un résidu liquide ou solide très concentré qui peut être ensuite soit valorisé comme fertilisant soit traité comme déchet.

Filtration membranaire

Le processus de filtration membranaire comporte différentes étapes (Figure 40).

La première étape est une ultrafiltration (UF) précédée d'un prétraitement avec un filtre police (tamis vibrant) de façon à éviter un colmatage trop important. Le processus d'UF permet de supprimer la charge en matières organiques en suspension et de diminuer le taux de phosphore en solution.

Le filtrat est ensuite traité par osmose inverse de façon à obtenir une eau purifiée et un concentrat riche en sels.

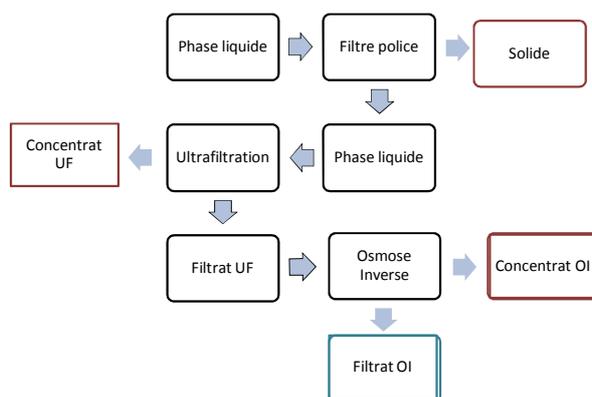


Figure 40 : Procédés membranaires pour la purification des jus (T. Bakx 2009)

Performances et Avantages

La consommation spécifique du traitement est d'en moyenne 27 kWh/m³.

A partir d'un digestat brut on arrive à un volume d'effluent purifié égal à la moitié du volume initial.

Le perméat de l'étape d'osmose inverse pourrait être rejeté dans l'environnement, ou être épandu, ou réutilisé comme eau de process.

Limites

- les coûts d'investissement, de fonctionnement (électricité) et d'entretien élevés,
- la nécessité d'utiliser des produits chimiques pour le nettoyage des membranes,
- la sensibilité des membranes au colmatage.

Evaporation/condensation

L'évaporation des jus de digestat s'opère à environ 55-65°C sous un vide relatif de 200 mbar en milieu acide afin de maintenir l'azote ammoniacal en solution sous la forme d'ion ammonium.

Un prétraitement est effectué afin d'éliminer les particules de diamètre supérieur à 0,2 mm.

Performances et Avantages

Le résidu obtenu reste liquide et représente 62% du volume initial de digestat brut.

La concentration en azote ammoniacal du condensat peut être diminuée jusqu'à des valeurs de l'ordre de 75 mg/l, toutefois la DCO peut atteindre encore des valeurs de l'ordre de 1250 mg/l, rédhibitoires pour des rejets vers le milieu naturel.

Un post traitement de stripping avec lavage acide permet, moyennant un surcoût, d'éliminer l'ammoniac du condensat.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir utiliser la chaleur issue de la cogénération, elle est simple et peut être modifiée de façon à économiser l'énergie thermique (CMV, multiple effet).

Limites

Les limites de cette technique pour le traitement des jus de digestat sont essentiellement :

- les besoins en chaleur importants,
- le risque de production de mousses dans l'évaporateur

Séchage thermique

On distingue trois types de sècheurs (Tableau 42) :

- les sècheurs directs où le liquide à sécher est en contact direct avec de l'air chaud (chauffage convectif),
- les sècheurs indirects où le liquide est chauffé à travers une paroi par un fluide caloporteur (généralement de l'eau) (chauffage par conduction) ou par rayonnement,
- les sècheurs mixtes utilisant les deux techniques. Dans le cas de la méthanisation l'apport énergétique nécessaire à la montée en température peut se faire par le système de cogénération impliquant ainsi une économie d'énergie substantielle.

Séchage	Avantages	Inconvénients	Types de sècheurs
Direct	<ul style="list-style-type: none"> • simple à mettre en œuvre, • traite des volumes importants 	Nécessite une recirculation de la matière séchée, donc le flux d'air utilisé est important	<ul style="list-style-type: none"> • sècheurs rotatifs, • sècheurs flash, • tours d'atomisation, • sècheurs à bandes
Indirect	Flux d'air utilisé faible, efficace	<ul style="list-style-type: none"> • système plus complexe, • nécessite plus d'entretien, • usure plus rapide (liquides abrasifs déconseillés) • produit des poussières (risque d'explosion) 	<ul style="list-style-type: none"> • Tambour rotatif, • sècheurs à disques, • sècheurs à palettes, • couche minces
Mixte	consommation d'énergie spécifique faible	Beaucoup d'air à traiter en fin de procédé	Procédés peu développés

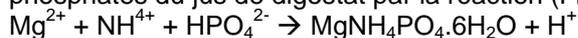
Tableau 42 : Comparaison des différents types de sècheurs (J Thual 2010, ADEME)

Le séchage fournit un résidu sec, riche en phosphore entre 70 et 90%, facilement exploitable et ayant un taux d'hygiénisation plus important que les autres post traitements qui ne sont pas réalisés à des températures élevées.

En contrepartie, la majorité de la quantité d'azote présente est volatilisée, donc perdue, ce qui ne permet pas la conservation de la valeur fertilisante azotée des digestats.

Précipitation de struvite

La précipitation de struvite est un procédé qui permet la suppression de l'azote ammoniacal et des phosphates du jus de digestat par la réaction (Figure 41) :



La précipitation étant très sensible à la présence d'autres composés, on procède alors à un prétraitement par floculation/coagulation et centrifugation de façon à éliminer le plus de matière organique possible.

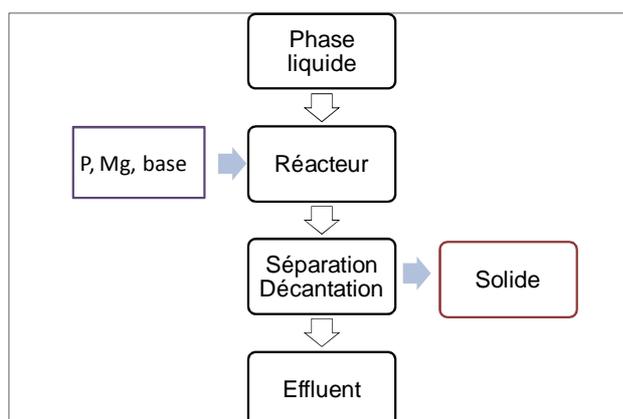


Figure 41 : Système d'épuration par précipitation de struvite (T. Bakx 2009)

Performances et Avantages

Il est possible d'éliminer jusqu'à 90% de l'azote et du phosphore et le facteur de concentration est de 10.

Les principaux avantages du procédé sont sa simplicité et sa fiabilité.

Limites

Ce procédé ne permet pas d'éliminer les matières en suspension ni le potassium présent.

Il est nécessaire d'utiliser un prétraitement physicochimique augmentant le coût énergétique et celui des produits nécessaires (notamment de l'acide phosphorique).

On peut également citer le chaulage, méthode de traitement chimique par apport de chaux, qui n'est pas un procédé de concentration et donc à ce titre n'est pas traité dans le présent document.

4.3.3. Conclusion générale

La faisabilité économique du traitement du digestat porte principalement sur les coûts inhérents au traitement :

- investissement du traitement,
- coût énergétique du traitement (kWh/m³),
- autres (composés chimiques, entretien, main d'œuvre).

Mais aussi sur les bénéfices perçus par le processus industriel méthanisation, à savoir :

- les primes pour le traitement des déchets, diminution de la TGAP,
- les recettes et les économies d'énergie induites par la production de biogaz (vente de biogaz et d'électricité, énergie obtenue à partir de la cogénération).

En effet, le coût du traitement peut être supérieur des primes allouées aux rachats du biogaz, et ceci apparaît comme un frein au développement du traitement des digestats de la filière de la méthanisation. On retrouve aussi des inégalités selon les pays. Le kWh d'énergie issue du biogaz est racheté :

- 19 à 20 centimes en France,
- 21 à 22 centimes en Belgique,
- 28 centimes en Italie,
- 30 centimes en Allemagne.

SYNTHESE ET DISCUSSION

5. Synthèse et discussion

Le présent état de l'art comporte un inventaire de l'ensemble des procédés de concentration des effluents industriels aqueux puis les études de trois cas particuliers: les lixiviats de centre de stockage, les effluents de la mécanique et de traitement de surface et enfin les digestats de méthanisation.

INVENTAIRE DE L'ENSEMBLE DES PROCÉDES DE CONCENTRATION DES EFFLUENTS INDUSTRIELS AQUEUX

Cet inventaire technico-économique porte sur les procédés:

- thermiques,
- membranaires,
- mécaniques et physico-chimiques.

Il fournit des informations :

- techniques : descriptions des phénomènes physiques mis en jeu et principe du procédé étudié,
- pratiques : domaines d'applications du procédé, ses avantages, performances, limites et inconvénients,
- économiques : données sur les consommations énergétiques et données économiques (coûts de certaines installations, consommables ou opérations de maintenance).

Les principales informations sur les procédés étudiés sont rappelées ci-après, les facteurs de concentration maximum que l'on peut obtenir, lorsqu'ils sont connus, sont précisés.

Une partie innovation relative aux procédés est proposée autant que faire se peut étant donnée la maturité de la plupart des procédés étudiés.

Procédés thermiques

L'évapoconcentration est une technique ancienne dont le développement à l'échelle industrielle a été pénalisé par l'apport énergétique important qu'elle nécessite.

Diverses optimisations de ce procédé ont vu le jour et sont aujourd'hui des technologies matures :

- le multiple effets qui consiste à mettre en série plusieurs évaporateurs simple afin que la vapeur émise au premier effet serve de vapeur de chauffe pour le second qui fonctionne ainsi à une pression moindre et ainsi de suite jusqu'au dernier effet,
- la compression mécanique de vapeur, qui est la technique d'évapoconcentration la plus économe en énergie,
- le fonctionnement sous vide avec utilisation d'une pompe à chaleur, qui permet de travailler à des températures de l'ordre de 30 à 40°C.

Différentes technologies d'évaporateurs ont été développées afin de :

- s'adapter aux effluents à traiter en fonction de :
 - leurs viscosités,
 - des débits,
 - de la présence d'éléments corrosifs,
 - de la thermosensibilité de certaines molécules présentes
- pour obtenir des conditions de fonctionnement satisfaisantes:
 - optimisation du temps de séjour ou du coefficient de transfert thermique,
 - limitation de la formation de dépôts au sein de l'évaporateur.

Procédés baromembranaires

Ils permettent de traiter à peu tous les polluants, à température ambiante ou proche de l'ambiante, l'inconvénient principal étant le colmatage, qui a fait l'objet de nombreuses innovations techniques pour y remédier ou le limiter.

Les procédés membranaires sont complémentaires entre eux, en général l'osmose inverse et la nanofiltration requièrent un prétraitement par ultrafiltration qui elle-même peut nécessiter un prétraitement par microfiltration.

	Microfiltration (MF)	Ultrafiltration (UF)	Nanofiltration (NF)	Osmose inverse
Taille des molécules retenues	> 300 000 g/mol	Entre 2000 et 300 000 g/mol	Entre 200 et 2000 g/mol	< 200 g/mol
Type de molécules retenues	Particules (0,05 à 10 µm)	polymères, colloïdes, bactéries, virus	Sels ionisés multivalents et composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 g/mol	Ions et composés organiques dont la masse molaire est < 200 g/mol
Pression de fonctionnement	0,2 à 3 bars	2 à 10 bars	10 à 40 bars	30 à 80 bars
Débit (L/(h.m ² .bar))	Environ 1000	Environ 200	Environ 5 à 10	Environ 1
Secteurs industriels d'application pour le traitement des effluents liquides	<p>Epuration des eaux résiduaires</p> <p>Traitement des bains de dégraissage (élimination des MES et d'huile émulsifiée)</p> <p>Concentration de certaines émulsions huiles/eau (effluents de raffineries par exemple)</p> <p>Prétraitement pour la concentration des fluides de coupe</p> <p>Préconcentration des effluents de laverie</p> <p>Prétraitement de lixiviats de centre de stockage classe II</p>	<p>Concentration des fluides de coupe</p> <p>concentration des bains de dégraissage à l'aide de membranes organiques tubulaires ou de membranes minérales</p> <p>Concentration des effluents de raffinerie</p> <p>Concentration des effluents de laverie</p> <p>Industrie du bois : concentration des fongicides</p> <p>lixiviats de centre de stockage classe II (prétraitement)</p>	<p>Utilisation généralement limitée à des industries dont le débit journalier est > 1000 m³</p> <p>Industrie textile et filière pâtes et papiers : concentration des colorants solubles, de la salinité des colloïdes et des tensio-actifs</p> <p>Concentration des métaux des effluents de traitement de surface ; des effluents de la mécanique</p> <p>Couplage NF/résine échangeuse d'ions pour éliminer les nitrates</p> <p>NF/complexation pour la récupération des métaux</p> <p>NF/fluides supercritiques pour extraire des petites molécules</p> <p>Concentration d'effluents des mines</p>	<p>Industrie textile et filière pâtes et papiers : concentration des colorants solubles, de la salinité des colloïdes et des tensio-actifs</p> <p>Ateliers de traitement de surface : concentration des bains de rinçage</p> <p>Concentration d'effluents contenant des herbicides et des pesticides</p> <p>lixiviats de centre de stockage classe II (après prétraitement par UF)</p>

Les **procédés de séparation mécanique** présentés sont :

- la décantation,
- la centrifugation,
- la filtration,
- la flottation.

Ces techniques ont pour but de séparer les polluants solides présents dans les effluents liquides.

Les différentes technologies de **décantation** sont abordées :

- décantation statique,
- décantation accélérée,
- décantation lamellaire.

Concernant la **filtration**, les différents types de filtres sont décrits, ainsi que le bâtissage et l'alluvionnage.

Le tableau suivant propose une comparaison des avantages et inconvénients de la décantation, centrifugation et filtration :

	Décantation	Centrifugation	Filtration
Avantages	Economique, Faible consommation en énergie	Peu encombrant Facile à exploiter Procédé continu sans consommables	Fiable Adaptable Simple
Inconvénients	Encombrant Produit des boues diluées Conditionnement chimique	Investissement lourd Consommation énergétique élevée	Coût des consommables

Comparaison des principales technologies de séparation mécanique

Ces techniques de séparation mécanique ne permettent pas d'obtenir une siccité supérieure à 40%. De plus, l'effluent obtenu en fin de traitement n'est pas une eau pure mais une solution.

Concernant la **flottation**, les technologies abordées sont la flottation par insufflation d'air, la flottation mécanique, l'aérofloitation ainsi que l'électroflottation. Ces techniques sont utilisées lorsque ni la décantation, la filtration, ou la centrifugation ne sont utilisables c'est-à-dire généralement car les particules en suspension et le milieu dispersant ont une densité trop proche.

Les procédés **physicochimiques** étudiés sont :

- la coagulation,
- la floculation,
- l'électrofloculation,
- la précipitation,
- la cristallisation,
- l'électrolyse,
- l'adsorption,
- les résines échangeuses d'ions,
- le déshuilage.

Lorsque les effluents sont constitués de suspensions stables, les techniques les plus couramment utilisées sont la **coagulation et la floculation** qui permettent déstabiliser ces suspensions et de les séparer en deux phases : solide, constituée de la plupart des polluants et liquide aqueuse. Le but étant d'obtenir une phase aqueuse la plus exempte de polluants, ce qui dépend de la composition initiale de l'effluent.

L'électrocoagulation, procédé d'électrolyse à électrodes solubles qui met en solution un cation métallique (Fe^{3+} , Al^{3+}) provoquant la coagulation des colloïdes est également décrite.

La **précipitation** est un procédé utilisé pour éliminer les cations métalliques type métaux lourds ou métaux de transition et certains anions type fluorures, sulfates et phosphates.

La **cristallisation**, étroitement liée à la précipitation, est utilisée généralement pour extraire les métaux des effluents. Elle permet également d'extraire les fluorures, phosphates et sulfates et la plupart des métalloïdes.

L'électrolyse permet de traitement des effluents aqueux chargés en métaux sous forme ionique (par exemple Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).

La séparation par **adsorption** est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Elle est couramment utilisée pour le traitement des eaux usées et des effluents industriels, les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants :

- les charbons actifs,
- les zéolites,
- les gels de silice,
- les alumines activées.

Ils sont utilisés pour éliminer :

- les polluants organiques, principalement les composés réfractaires, toxiques, colorants et/ou odorants,

- les teneurs résiduels de contaminants inorganiques tels que les composés azotés, sulfures, et métaux lourds.

L'échange d'ion est un phénomène au cours duquel un ion d'une certaine charge est éliminé du milieu dans lequel il se trouvait par adsorption sur un matériau contenant un groupement ionique de charge opposée appelé résine échangeuse d'ions. Ce processus libère dans le même temps un ion de la même charge que celui qui a été adsorbé.

Il est appliqué pour enlever ions et espèces ionisables des effluents tels que :

- métaux ions cationiques ou anioniques lourds, tels que Cr^{3+} ou cadmium et ses composés, avec basse concentration d'alimentation ;
- composés inorganiques ionisables tel que H_3BO_3 ;
- composés organiques solubles, ioniques ou ionisables, tels que les acides carboxyliques, sulfoniques, quelques phénols, amines comme sel acide, amines quaternaires, alkyl sulfates peuvent être épurés.

Les techniques de **déshuilage** sont différentes suivant la stabilité du mélange eau/hydrocarbures : s'il s'agit d'une suspension ou d'émulsion simple.

Dans le cas d'une suspension simple, la récupération se fait par écrémage, gravitaire ou à l'aide de substances hydrophiles et hydrophobes.

Les émulsions sont plus complexes à traiter et les techniques diffèrent suivant la finesse de l'émulsion.

Les **déshuileurs** sont à **plaques** dans le cas d'émulsion n'ayant pas de particule inférieure à 50µm de diamètre.

Les **déshuileurs à coalescence** sont utilisés pour le traitement d'émulsions fines.

Le **cassage acide d'une émulsion** est un traitement physico-chimique consistant à traiter les émulsions (huiles, mélanges eau/hydrocarbures) par déstabilisation de la phase huileuse.

Le tableau suivant présente une synthèse des procédés étudiés et des polluants auxquels ils s'appliquent :

		Métaux	Sels dissous	HC*	Emulsions huileuses	Polluants organiques de synthèse	bactéries	MES	DBO DCO	DCO dure
PROCEDES THERMIQUES	Evapoconcentration	X	X	X				X	X	
PROCEDES MEMBRANAIRES	Microfiltration							X		
	Ultrafiltration	X		X	X		X	X		
	Nanofiltration	X	X			X	X		X	X
	Osmose inverse	X	X			X	X		X	X
PROCEDES MECANIQUES	Décantation							X	X	
	Centrifugation							X	X	
	Filtration	X						X		
	Flottation	X		X	X	X**		X	X	
PROCEDES PHYSICO-CHIMIQUES	Coagulation – floculation	X	X	X	X	X		X	X	
	Electrocoagulation	X	X	X		X	X	X	X	X
	Précipitation	X	X							X
	Cristallisation	X	X							
	Electrolyse	X								
	Electrodialyse	X	X	X						X
	Adsorption	X	X	X		X		X	X	X
	Echange d'ions	X	X						X*	**
Déshuilage			X	X						

Récapitulatif des procédés de concentrations et leurs actions sur les polluants

*HC : hydrocarbures

** : suspensions de polymères

*** : composés organiques ionisables

ETUDES DE TROIS CAS PARTICULIERS

La partie étude de cas :

- traite des contextes réglementaires,
- donne des spectres de compositions et concentrations chimiques,
- présente les procédés de concentration couramment utilisés.

Etude de cas : les lixiviats de centre de stockage

Les lixiviats de centre de stockage résultent de la percolation, au travers du massif de déchets, de l'eau contenue dans les déchets et de celle apportée par les précipitations. Ces lixiviats sont collectés, pompés puis traités. Les objectifs de qualité qu'ils doivent remplir pour un rejet dans le milieu naturel sont régis par l'arrêté ministériel du 31 décembre 2001.

Les compositions chimique et biochimique des lixiviats sont non seulement très diverses mais aussi variables dans le temps et dans l'espace.

Suivant le stade d'évolution biologique des déchets, trois types de lixiviats peuvent être distingués:

- les lixiviats jeunes,
- les lixiviats intermédiaires,
- les lixiviats âgés ou stabilisés.

Leurs compositions moyennes sont données dans le tableau suivant :

	Jeune	Intermédiaire	Stabilisé
Age (ans)	<5	5 à 10	> 10
pH	6,5	6,5-7,5	>7,5
DCO (mg/l)	> 10 000	4 000 – 10 000	< 4 000
DBO ₅ /DCO	> 0,3	Entre 0,1 et 0,3	< 0,1
Composés organiques	80% d'AGV	5 à 30% d'AGV + acides humiques et fulviques	Acides humiques et fulviques
Métaux	< 2 000 mg/l	-	< 50 mg/l

Les procédés couramment utilisés pour la concentration des lixiviats de centre de stockage présentés sont :

- biologiques (lagunage, biomasse libre, biomasse fixée),
- la coagulation floculation,
- la précipitation,
- l'adsorption,
- la flottation par air dissous,
- les procédés membranaires (UF et OI),
- le bioréacteur à membrane
- l'évapoconcentration.

Procédés biologiques

Le traitement par biomasse libre est le procédé **biologique** le plus utilisé pour le traitement des lixiviats de CSDU de classe II.

Les rendements épuratoires sont fortement dépendants des conditions opératoires et de la nature du lixiviat. En effet l'abattement en DCO dépendant de l'âge du lixiviat, il sera supérieur à 92% pour un lixiviat jeune et de 59 % pour un lixiviat moins biodégradable.

Enfin la nitrification de la matière azotée pourra mener à des concentrations d'azote total inférieures ou égales à 10 mg/L.

Les limites principales sont :

- une production importante de boues,
- une perte de biomasse du fait d'une mauvaise décantation,
- une demande énergétique importante,
- une sensibilité aux fortes concentrations en ammoniac et à une baisse de température.

Les procédés de coagulation-floculation, adsorption et précipitation sont en général utilisés en tant que prétraitement de traitement biologique ou membranaire, ou à l'inverse en tant qu'étape de finition

pour compléter la filière de traitement (en général biologique), ou encore pour éliminer un polluant spécifique.

Coagulation floculation

La **coagulation floculation** permet d'éliminer la matière organique colloïdale, les MES et éléments métalliques, impactant alors la DCO mais aussi la couleur et la turbidité.

Les sels de fers et d'aluminium sont les coagulants les plus fréquemment utilisés, les sels de fer étant généralement plus efficaces que ceux d'aluminium ou de chaux.

Les résultats publiés dans la littérature sur la coagulation-floculation des lixiviats indiquent que l'abattement de la DCO est en moyenne de 10 à 25 % pour des lixiviats jeunes, et plus de 50 % pour des lixiviats ayant un faible rapport DBO5/DCO (<0,1), c'est-à-dire pour les lixiviats stabilisés ou prétraités biologiquement.

59 à 73 % des composés organiques ayant un poids moléculaire supérieur à 500 g/mol sont retenus, contrairement aux plus petites molécules qui restent nettement moins affectées par ce traitement (seulement 18 % éliminées).

De plus, ces procédés conduisent à la production d'un volume important de boues, déchets secondaires à gérer et consomment des réactifs chimiques qui conduisent à une augmentation de la teneur en cations métalliques dans la phase liquide.

La coagulation-floculation est généralement suivie d'une séparation eau-boue, soit par flottation, soit par décantation.

Précipitation

Les **précipitants** les plus utilisés pour le traitement des lixiviats sont la chaux et un mélange de chlorure de magnésium et de di-sodium hydrogénophosphate.

Cette technique présente les avantages de précipiter de nombreux métaux, diminuer la quantité de MES et éliminer une partie de la matière organique. En revanche les boues produites contiennent des hydroxydes métalliques.

Adsorption

L'**adsorption** permet d'éliminer des substances biodégradables et non-biodégradables, d'abattre de manière très satisfaisante les composés responsables de la coloration de l'effluent.

Le charbon actif en poudre (CAP) ou en grain (CAG) est l'adsorbant le plus communément utilisé.

La combinaison entre le charbon actif en grain et le prétraitement biologique est une technologie éprouvée, économique et efficace pour réduire la DCO, notamment la DCO dure, les halogènes organiques adsorbables (AOX), les pesticides, les solvants, les composés organiques et autres substances dans les limites des normes nationales ou européennes les plus strictes en vigueur.

L'adsorption sur charbon actif peut être utilisée pour le traitement des rétentats provenant d'un traitement par osmose inverse ou nanofiltration. Les composés organiques concentrés et les AOX peuvent alors être retenus sur des lits de charbon actif, ce qui est beaucoup plus économique que l'évaporation ou le séchage.

Aéroflottation

Bien qu'aujourd'hui peu répandue pour le traitement des lixiviats, l'**aéroflottation** peut être utilisée en tant que post traitement de traitements biologiques.

Son efficacité peut être augmentée par une étape préliminaire de coagulation.

Osmose inverse

Les avancées au niveau des **technologies membranaires**, en particulier les quinze dernières années, ont permis le développement de systèmes d'osmose inverse spécifiques au traitement des lixiviats.

Les installations de traitement des lixiviats par **osmose inverse** sont largement utilisées en centres de stockage de classe II à travers toute l'Europe, comme par exemple en Allemagne, France, Hollande, Belgique, Italie, Suisse, Espagne, Portugal et Grèce. Ce procédé est utilisé depuis les années 1990 pour le traitement des lixiviats de plus de 100 sites d'enfouissement à travers l'Europe.

L'osmose inverse permet d'obtenir un perméat dont la qualité répond aux normes de rejet les plus drastiques. Les progrès technologiques ont permis de limiter les problèmes de colmatage, les lixiviats étant des effluents très fortement chargés. Le modèle le plus répandu est le Disc Tube™ développé par Pall Corporation.

Toutefois, le taux de conversion (rapport quantité perméat sortant/ quantité lixiviats entrant) moyen est généralement compris entre 75% et 90%, soit un facteur de concentration de 4 à 10.

La grande efficacité de traitement par osmose inverse conduit à la formation de concentrats (rétentats) très chargés dont le devenir peut être un obstacle à l'utilisation de ce procédé.

Les rétentats peuvent parfois être réinjectés sur site, dans des conditions très spécifiques. En effet, le coût de traitement des lixiviats par osmose inverse est de l'ordre de 15 à 20 €/m³. Si le concentrat ne peut pas être réinjecté sur site, le coût de leur traitement externe est de l'ordre de 100 à 150 €/m³, soit un coût supplémentaire significatif par m³ de lixiviat traité.

Bioréacteur à membrane

Le **bioréacteur à membrane** est un système couplant un traitement par un réacteur biologique à boues activées suivi d'un traitement membranaire.

Le traitement biologique par boues activées permet de dégrader la partie biodégradable de la pollution (une partie de la DCO et l'azote). La performance de ce procédé est notamment liée à la température, dont la gamme optimale est 20 à 30 °C.

Un système de membranes de micro ou ultrafiltration est alors couplé au procédé. Il existe deux grands types de bioréacteurs à membrane : les bioréacteurs à membrane "à boucle externe" (les membranes se situent alors à l'extérieur du réacteur) et les bioréacteurs à "membranes immergées", ces derniers permettant une réduction de la consommation électrique par rapport aux boucles externes.

Les bioréacteurs à membrane sont des systèmes plus compacts que les procédés biologiques classiques et conduisent à un volume de boues formées moindre.

Évapoconcentration

L'**évapoconcentration** est couramment utilisée pour le traitement des lixiviats et les incitations fiscales d'abaissement de TGAP dans le cadre de valorisation des déchets par biogaz vont dans le sens de son utilisation. En effet l'énergie thermique des moteurs fonctionnant au biogaz peut être valorisée en tant que source d'énergie pour le procédé d'évapocondensation. Cette double valorisation est une cogénération.

De plus, ces procédés sont ceux qui permettent une concentration maximale de la pollution : réduction de 20 à 100 fois du volume initial de lixiviat. Le concentrat est solide (il doit atteindre une siccité d'au moins 30%) et peut en général être réinjecté sur site.

L'ammoniac étant volatil il est susceptible d'être entraîné dans le distillat. Afin d'y remédier, un prétraitement biologique de nitrification dénitrification peut être employé, ou un stripping avec lavage acide du distillat.

Etude de cas : les effluents de la mécanique et de traitement de surface

Les principaux effluents générés par l'industrie de la mécanique, hors traitement de surface, pris en considération dans le présent état de l'art sont les fluides d'usinage aqueux, les lessives, les effluents de tribofinition, de coupe.

Bien qu'ils aient des applications similaires, les effluents de la mécanique ont des compositions très variables:

	DCO (mgO ₂ /L)	Huiles Totales (%)	NTK (mg de N/L)	pH
Fluides de Coupe	80 000 à 300 000	0,5 à 10	100 à 3000	≈ 9
Effluents lessiviels	20 000 à 100 000	0,5 à 5	-	Acides: 3 à 6 Basiques : 8-13
Tribofinition	1 000 à 20 000	0,5 à 5,0	-	7 à 10

Concernant les **effluents de la mécanique**, le rapport traite des procédés suivants :

- évapoconcentration : essentiellement PAC et CMV,
- membranaires (MF et UF),
- procédés biologiques,
- bioréacteurs à membranes.

Les installations classées soumises à autorisation ayant une activité de **traitement de surface** ont des limites d'autorisation de rejet indiquées dans leur arrêté préfectoral d'autorisation d'exploiter reprenant les directives de l'arrêté ministériel du 30/06/2006 relatif aux installations de traitements de surfaces soumises à autorisation au titre de la rubrique 2565 de la nomenclature des installations classées.

Afin d'être conformes à la réglementation, la plupart des ateliers de traitements de surface épurent leurs effluents sur leur site.

Le traitement des eaux de rinçage, avec le recyclage éventuel des matières premières, constitue l'application majeure qui a apporté un réel progrès dans le traitement de cette catégorie d'effluents industriels.

Concernant les effluents de traitement de surface, les procédés décrits sont :

- l'évapoconcentration, essentiellement PAC et CMV,
- les procédés membranaires (osmose inverse, ultrafiltration, électrodialyse),
- l'échange d'ions,
- la cristallisation.

Etude de cas : les digestats de méthanisation

Les digestats sont les déchets issus du processus de méthanisation, ils ne sont pas soumis à une réglementation spécifique, leurs rejets sont encadrés par l'arrêté du 2 février 1998.

Les proportions des différents éléments du digestats en particulier les pollutions et l'ammoniac ne sont pas constantes du fait de la haute variabilité des intrants du processus de méthanisation.

Par exemple les digestats issus de la méthanisation des déchets animaux seront plus riches en azote (notamment par comparaison avec les déchets végétaux) et ceux issus de la méthanisation des déchets urbains seront plus susceptibles de contenir des micropolluants.

Les digestats contiennent une phase solide et une phase liquide. La phase solide est généralement constituée des parties ligneuses/fibreuses qui sont insolubles qui ne peuvent donc pas entrer en contact avec les microorganismes méthanogènes, il s'agit de la matière organique réfractaire.

Suite à un traitement par séparation de phase des digestats, les jus de digestats sont la fraction liquide obtenue. La séparation de phase peut se faire par presse à vis, centrifugation, filtre-presse...

Lors de la déshydratation mécanique du digestat, les jus recueillis peuvent être relativement concentrés : 60 à 120 g/L en DCO ; 5 à 10g/L en DBO ; 3 à 5 g/L en azote total et donc être assez difficiles à traiter par voie biologique.

Les moyens de concentrer ou purifier les jus issus de la méthanisation sont exposés ci-après, il s'agit :

- de la filtration membranaire,
- l'évaporation/condensation,
- le séchage thermique,
- la précipitation de struvite.

Le traitement aboutit à un effluent purifié et à un résidu liquide ou solide très concentré qui peut être ensuite soit valorisé comme fertilisant soit traité comme déchet.

Filtration membranaire

Le processus de **filtration membranaire** comporte plusieurs étapes :

- la première étape est un prétraitement avec un filtre police (tamis vibrant) de façon à éviter un colmatage trop important
- la deuxième étape est une ultrafiltration (UF), qui permet de supprimer la charge en matières organiques en suspension et de diminuer le taux de phosphore en solution,
- enfin, le filtrat est ensuite traité par osmose inverse de façon à obtenir une eau purifiée et un concentrat riche en sels.

La consommation spécifique du traitement est d'en moyenne 27 kWh/m³.

A partir d'un digestat brut on arrive à un volume d'effluent purifié égal à la moitié du volume initial.

Le perméat de l'étape d'osmose inverse pourrait être rejeté dans l'environnement, ou être épandu, ou réutilisé comme eau de process.

Toutefois les principales limites sont :

- les coûts d'investissement, de fonctionnement (électricité) et d'entretien élevés,
- la nécessité d'utiliser des produits chimiques pour le nettoyage des membranes,
- la sensibilité des membranes au colmatage.

Evaporation

L'évaporation des jus de digestat s'opère à environ 55-65°C sous un vide relatif de 200 mbar en milieu acide afin de maintenir l'azote ammoniacal en solution sous la forme d'ion ammonium. Un prétraitement est effectué afin d'éliminer les particules de diamètre supérieur à 0,2 mm.

Le résidu obtenu reste liquide et représente 62% du volume initial de digestat brut.

La concentration en azote ammoniacal du condensat peut être diminuée jusqu'à des valeurs de l'ordre de 75 mg/l, toutefois la DCO peut atteindre encore des valeurs de l'ordre de 1250 mg/l, réductrices pour des rejets vers le milieu naturel.

Un post traitement de stripping avec lavage acide permet, moyennant un surcoût, d'éliminer l'ammoniac du condensat.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir utiliser la chaleur issue de la cogénération, elle est simple et peut être modifiée de façon à économiser l'énergie thermique (CMV, multiple effet).

Les limites de cette technique pour le traitement des jus de digestat sont essentiellement les besoins en chaleur importants et le risque de production de mousses dans l'évaporateur.

Séchage thermique

On distingue trois types de sècheurs :

- les sècheurs directs où le liquide à sécher est en contact direct avec de l'air chaud (chauffage convectif),
- les sècheurs indirects où le liquide est chauffé à travers une paroi par un fluide caloporteur (généralement de l'eau) (chauffage par conduction) ou par rayonnement,
- les sècheurs mixtes utilisant les deux techniques. Dans le cas de la méthanisation l'apport énergétique nécessaire à la montée en température peut se faire par le système de cogénération impliquant ainsi une économie d'énergie substantielle.

Séchage	Avantages	Inconvénients	Types de sècheurs
Direct	<ul style="list-style-type: none">• simple à mettre en œuvre,• traite des volumes importants	Nécessite une recirculation de la matière séchée, donc le flux d'air utilisé est important	<ul style="list-style-type: none">• sècheurs rotatifs,• sècheurs flash,• tours d'atomisation,• sècheurs à bandes
Indirect	Flux d'air utilisé faible, efficace	<ul style="list-style-type: none">• système plus complexe,• nécessite plus d'entretien,• usure plus rapide (liquides abrasifs déconseillés)• produit des poussières (risque d'explosion)	<ul style="list-style-type: none">• Tambour rotatif,• sècheurs à disques,• sècheurs à palettes,• couche minces
Mixte	consommation d'énergie spécifique faible	Beaucoup d'air à traiter en fin de procédé	Procédés peu développés

Comparaison des différents types de sècheurs (J Thual 2010, ADEME)

Le séchage fournit un résidu sec, riche en phosphore entre 70 et 90%, facilement exploitable et ayant un taux d'hygiénisation plus important que les autres post traitements qui ne sont pas réalisés à des températures élevées.

En contrepartie, la majorité de la quantité d'azote présente est volatilisée, donc perdue, ce qui ne permet pas la conservation de la valeur fertilisante azotée des digestats.

Précipitation de struvite

La **précipitation de struvite** est un procédé qui permet la suppression de l'azote ammoniacal et des phosphates du jus de digestat. La précipitation étant très sensible à la présence d'autres composés, on procède alors à un prétraitement par floculation/coagulation et centrifugation de façon à éliminer le plus de matière organique possible.

Il est possible d'éliminer jusqu'à 90% de l'azote et du phosphore et le facteur de concentration est de 10.

Les principaux avantages du procédé sont sa simplicité et sa fiabilité.

Toutefois il ne permet pas d'éliminer les matières en suspension ni le potassium présent.

CONCLUSIONS

6. Conclusion

Le volume de l'effluent a un impact prépondérant sur le coût de toutes les solutions de gestion si bien que l'investissement dans des procédés de concentration de tels effluents peut être rentable à plus ou moins court terme par rapport aux coûts de transport et d'élimination s'ils ne sont pas concentrés.

La spécificité de chaque ICPE soumise à autorisation en termes de composition et de volume d'effluents aqueux, de contexte environnemental, d'espace et de disponibilité des fluides et sources énergétiques fait que **le choix d'une solution de gestion n'est jamais générique ni transposable**.

De plus, en pratique, les installations ont rarement recours à une seule technique mais utilisent souvent des **couplages de procédés**. Il est fréquemment nécessaire de mettre en œuvre un ou des procédés de prétraitement (en général afin d'éliminer matières organiques et matières en suspension) avant d'appliquer une ou plusieurs solutions de traitement, voire ensuite des traitements de finition.

La grande variété des compositions chimiques des effluents produits par les ICPE soumises à autorisation et la multiplicité des couplages possibles ont donc imposé la présentation de cet état de l'art sous la forme d'un focus sur chaque procédé isolément, en tant que procédé de concentration d'effluents aqueux s'appliquant à certains polluants.

Il s'agit là d'un inventaire technico-économique qui permet de disposer pour chaque procédé des principes de fonctionnement, des conditions de mise en œuvre, des polluants auxquels ils s'appliquent, et de leurs avantages, inconvénients et limites.

Afin de balayer la plupart des polluants étudiés dans ce rapport, trois exemples ont été choisis : les lixiviats de centre de stockage, les effluents de la mécanique et de traitement de surface, et enfin les digestats de méthanisation. Sur ces cas test, aucune solution systématique n'a été identifiée et de nombreux procédés sont ainsi mis en œuvre en réponse à des besoins spécifiques aux installations et à leur site d'implantation.

Ce rapport doit donc permettre de **positionner une stratégie**, dont peut résulter un couplage ou non de différents procédés, pour apporter à une installation donnée une solution technique et économique optimale pour la concentration de ses effluents, en plein accord avec les contraintes réglementaires.

REFERENCES

[1]. www.legifrance.fr

Références procédés thermiques

- [2]. Techniques de l'ingénieur - DECLoux (M.) et RÉMOND (B.). – Évaporation. Agencement des évaporateurs et applications. [F 3 004] (2009).
- [3]. Techniques de l'ingénieur – BOURGOIS J., LAFOREST V., HAUSLER R. – traitement physicochimiques des déchets industriels liquides.
- [4]. ADEME/CETIM - BERAIL, J. F., CHAUMARAT, G., CRUZ-GARCIA, M., RIBEYRON, J. - Gestion des effluents de l'industrie de la mécanique : évapoconcentration, (2009)
- [5]. ADEME/DABEE/Département Industrie et Agriculture, l'évapoconcentration, (2006).
- [6]. APESA – Evapoconcentration des effluents industriels – Juin 2007 – l'évapoconcentration
- [7]. EDF AMPERE 82 les cahiers de l'ingénierie numéros spéciaux mai 1984 et novembre 1985
- [8]. MATHIAN, R., RICOUR, F., LEVERT, M., EMANUEL, V., DEMAZURE, P., Les Conférences Professionnelles de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, (2001)

Références procédés membranaires

- [9]. Technologies clés 2010 – Ministère de l'Industrie
- [10]. Technologies clés 2015 – Ministère de l'Industrie
- [11]. Les techniques membranaires à gradient de pression – ADEME – juin 2006
- [12]. Filtration membranaire (OI, NF, UF), mises en œuvre et performances – Pierre AIMAR - les techniques de l'ingénieur – W4110
- [13]. Filtration membranaire (OI, NF, UF), présentation des membranes et modules – Sandrine DESCLAUX, Jean Christophe REMIGY – les techniques de l'ingénieur – J2791
- [14]. Filtration membranaire (OI, NF, UF), applications diverses – Sylvie BOURDON, Arnaud BAUDOT – les techniques de l'ingénieur – J2796
- [15]. Les cahiers du CFM n°21 - Guide de la nanofiltration
- [16]. Les cahiers du CFM n°2 – micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes – traitements des eaux et des effluents
- [17]. Les cahiers du CFM n°4 – membranes et électrochimie
- [18]. Les cahiers du CFM n°5 – le nettoyage des équipements à membranes : une étape clef dans la production durable. Applications : fluides alimentaires, eaux potables, eaux usées.
- [19]. Traitement physico-chimiques des déchets industriels liquides – Valérie LAFOREST, Jacques BOURGEOIS, Robert HAUSLER, les Techniques de l'Ingénieur G 2070
- [20]. Water treatment : membrane processes, AWWA, MCGRAW-HILL, 1996 – Philippe APTEL et al. 1996
- [21]. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau – nouvelle version rédigée par Jean-Marc BERLEAND et Catherine JUERY- décembre 2002 Ministère de l'agriculture, d'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, Direction de l'Espace Rural et de la Forêt – document technique FNDAE n°14

- [22]. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées – procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, coordonné par Grégorio CRINI et Pierre-Marie BADOT – presses universitaires de Franche-Comté
- [23]. Recyclage, récupération et valorisation des effluents dans les ateliers de traitement de surface, Alain VIDONNE, les techniques de l'ingénieur M1810
- [24]. Développement et durabilité des procédés membranaires face aux contraintes industrielles – Emilie CARRETIER – Mémoire d'habilitation à diriger les recherches – soutenance du 12 décembre 2011
- [25]. JP MERICK, S LABORIE, C CABASSUD Distillation membranaire sous vide pour le dessalement de l'eau de mer : une approche intégrée
- [26]. Thèse de Jean-Pierre MERICQ
- [27]. Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: influence of draw and feed solution concentrations on process performance. Journal of membrane science 278(2006) 114-123 J R MCCUTCHEON, RL MCGINNIS, M ELIMELECH
- [28]. revue THE n° 142 mars juin 2009
- [29]. Forward osmosis principles application and recent developments - Journal of membranes science 281 (2006) 70-87 - TZAHI Y CATH, A.E. CHILDRESS, M. Elimelech

Références procédés mécaniques et physicochimiques

- [30]. ADEME/DABEE/Département Industries et Agricultures - Séparation Mécanique 2006
- [31]. Emilian KOLLER - Traitement des pollutions industrielles, Eau, air, déchets, sols, boues, L'Usine nouvelle, 2ème édition, Editions Dunod
- [32]. BLIEFERT et PERRAUD - Chimie de l'environnement – air, eau, sols, déchets, 2ème édition, Editions De Boeck
- [33]. Best Available Techniques (BAT) Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector – Draft 2 – juillet 2011
- [34]. El-Aïd JDID Décantation - Équipements et procédés - Techniques de l'ingénieur - J3451
- [35]. Jean-Claude BOEGLIN - Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble - Techniques de l'ingénieur - g1270
- [36]. Jean-Claude BOEGLIN - Traitements physico-chimiques de la pollution soluble - Techniques de l'ingénieur - g1271
- [37]. Mallorie TOURBIN - Nanoparticules polluant les milieux liquides : quels procédés pour les éliminer ? - Techniques de l'ingénieur - re215
- [38]. Catherine FAUR-BRASQUET - Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau - Techniques de l'ingénieur - w8000
- [39]. Jacques BOURGOIS - Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides - Techniques de l'ingénieur - g2070
- [40]. François DE DARDEL - Échange d'ions – Technologies d'applications - Techniques de l'ingénieur - j2784
- [41]. Alain VIDONNE - Recyclage, récupération et valorisation des effluents dans les ateliers de traitement de surface - Techniques de l'ingénieur - m1810
- [42]. www.emse.fr
- [43]. Technologies Propres et Eau dans l'industrie <http://www.technologies-propres.com>

Références étude de cas lixiviats de centre de stockage

- [44]. AGBEKODO M., 1994. Élimination par nanofiltration des composés organiques d'une eau de surface prétraitée. Caractérisation du carbone organique dissous avant et après nanofiltration. Thèse, Poitiers.
- [45]. TREBOUET. D, BERLAND A., SCHLUMPF J.P., JAOUEN P., QUEMENEUR F. 1998. Traitement des lixiviats stabilisés de décharge par des membranes de nanofiltration.
- [46]. MANDRA V., AMAR D. TROUVE E., COURANT R, COULOMB I., 1994. Couplage bioréacteur à membrane et osmose inverse pour le traitement des lixiviats de décharge. Conférence JIE Poitiers, 75, 1 - 14.
- [47]. RENOU S., couplage de procédés pour le traitement des lixiviats. Thèse, Aix Marseille III.
- [48]. Environment Agency (UK), Guidance for the treatment of the landfill leachate, Sector Guidance note IPPC S5.03, February 2007
- [49]. OTURAN M.A., OTURAN N., LAHITTE C., TREVIN S., Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, J. Electroanal. Chem. 507 (2001) 96-102.
- [50]. PETERS T.A., 1995. Purification of landfill leachate with reverse osmosis and DTModule. Membrane Technology : applications to industrial wastewater treatment, 175-185.
- [51]. BILLARD H., centre de stockage des déchets – exploitation – techniques de l'Ingénieur – g2102
- [52]. PRUD'HOMME E., 1996. État des connaissances sur le traitement des lixiviats et perspective d'évolution. Conférence JIE Poitiers, 72, 1-19.
- [53]. L'eau, l'industrie, les nuisances n°310 Le traitement des effluents industriels, mars 2008
- [54]. L'eau, l'industrie, les nuisances n°311 Réseaux d'eaux potables : comment améliorer les rendements ? avril 2008
- [55]. L'eau, l'industrie, les nuisances n°312 L'assainissement collectif non autonome, collectif ou regroupé, mai 2008
- [56]. L'eau, l'industrie, les nuisances n°313 le traitement des odeurs des COV, juin-juillet 2008.
- [57]. HERNANDEZ ROJAS M.E, Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement d'eaux usées domestiques influence des conditions biologiques sur les performances du procédé. Thèse. Toulouse.

Références étude de cas effluents de la mécanique et de traitement de surface

- [58]. J.F. BERAIL. (2010) Gestion des effluents de la mécanique - Evapo-concentration. ADEME 05-74-C0120.
- [59]. J.C. BOEGLIN, (2002). traitements-physico-chimiques-de-la-pollution-insoluble. Techniques de l'Ingénieur, g1270
- [60]. J.C. BOEGLIN, (2002). Traitement physico-chimique de la pollution insoluble. Techniques de l'Ingénieur, g1271.
- [61]. V LAFOREST, (2006). Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets. Techniques de l'Ingénieur, g0270.
- [62]. V LAFOREST, (2006). Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets. Techniques de l'Ingénieur, g0271.
- [63]. A. TRUC, (2007), Traitements-tertiaires-des-effluents-industriels. Techniques de l'Ingénieur, g1310
- [64]. A.VIDONNE, (2009). traitement des eaux résiduaires dans les ateliers de traitements de surface. Techniques de l'Ingénieur, m1801.

- [65]. A.VIDONNE, (2010). Recyclage, récupération et valorisation des effluents dans les ateliers de traitement de surface ». Technique de l'Ingénieur, m1810.
- [66]. J.BOURGEOIS,(2010). Traitements physicochimiques des déchets industriels liquides Techniques de l'Ingénieur, g2070
- [67]. B. SANCEY (2011), La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 23, n°3, 2010, p. 275-287.

Références étude de cas digestats de méthanisation

- [68]. Arrêté du 19 mai 2011 fixant les conditions d'achat de l'électricité produite par les installations qui valorisent le biogaz
- [69]. R. MOLETTA (2003) - la digestion anaérobie des déchets municipaux
- [70]. R. MOLETTA (2002) - La méthanisation de la matière organique : aspects généraux
- [71]. P. BUFFIERE, M. CARRERE, O. LEMAIRE, J. VASQUEZ (2007) - Guide méthodologique pour l'exploitation d'unités de méthanisation de déchets solides Projet METHAPI-Expertise
- [72]. S. FREDERIC, A. LUGARDON. (2007) - Méthanisation des effluents industriels liquides. Techniques de l'ingénieur j3943
- [73]. I ZDANEVITCH, G. MASSELOT, S. COLLET, O. BOUR (2009) - Etude de la composition du biogaz de méthanisation agricole et des émissions en sortie de moteur de valorisation. INERIS N°DRC 09-94520-13867A.
- [74]. J. THUAL (2010) Méthanisation dans la filière porcine séparation de phases, séchage et normalisation d'un digestat IFIP, ADEME.
- [75]. T. BAKX, Y. MEMBREZ, A. MOTTET A. JOSS, M. BOEHLER (2009) Etat de l'art des méthodes (rentables) pour l'élimination, la concentration ou la transformation de l'azote pour les installations de biogaz agricoles de taille petite/moyenne. Rapport final Confédération Suisse DETEC, OFEN
- [76]. C.A.L CHERNICHARO (2006) Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater Reviews in Environmental Science and Bio/Technology (2006) 5:73–92.
- [77]. F. MULLER (octobre 2011) pour le compte de l'ADEME - Qualité agronomique et sanitaire des digestats
- [78]. P. BUFFIERE, R. BAYARD, P. GERMAIN - LGCIE – INSA de Lyon - Biogaz : les besoins en recherche et développement - étude RECORD n°07-0418 /1A décembre 2009
- [79]. P. BUFFIERE, R. BAYARD, P. GERMAIN (2009) Freins et développements de la filière méthanisation
- [80]. R.MOLETTA (2008) la méthanisation 2nde édition ISBN 978-2-7430-1271-7
- [81]. ATEE Club Biogaz (2011) Etat des lieux de la filière méthanisation en France
- [82]. <http://www.douane.gouv.fr>
- [83]. <http://www.biogaz-energie-renouvelable.info/>

ANNEXES

Annexe A. Substances très toxiques pour l'environnement aquatique (arrêté ministériel du 2 février 1998)

N° Liste I DIRECTIVE 76/464/CEE	NOMS
4	Arsenic et composés minéraux
5	Azinphos-ethyl
6	Azinphos-methyl
8	Benzidine
15	Chlordane
21	1-Chloro 2.4 dinitrobenzène
46	DDT (métabolites DDD et DDE)
47	Démétron
49	Dichlorure de dibutylétain
56	Dichlorobenzidines
70	Dichlorvos
76	Endosulfan
80	Fenitrothion
82	Heptachlor
86	Hexachloroéthane
89	Malathion
94	Mevinphos
99	PAH
100	Parathion
101	PCB (comprend le PCT)
103	Phoxime
113	Triazophos
115	Oxyde de tributylétain
124	Trifluraline
125	Acétate de triphénylétain
126	Chlorure de triphénylétain
127	Hydroxyde de triphénylétain

Annexe B. Substances toxiques ou néfastes à long terme pour l'environnement aquatique:

N° Liste I DIRECTIVE 76/464/CEE	NOMS
2	2-Amino-4chlorophénol
3	Anthracène
7	Benzène
9	Chlorure de benzyle
11	Biphényle
17	2-Chloroaniline
18	3-Chloroaniline
19	4-Chloroaniline
25	1-Chloronaphtalène
26	Chloronaphtalène
33	2-Chlorophénol
34	3-Chlorophénol
35	4-Chlorophénol
38	2-Chlorotoluène
40	4-Chlorotoluène
43	Coumaphos
45	2-4 D
50	Oxyde de dibutylétain
51	Sel de dibutylétain
52	Dichloroanilines
55	1-4-Dichlorobenzène
63	Dichloronitrobenzène
64	2-4-dichlorophénol
67	1-3-Dichloropropène
73	Diméthoate
75	Disulfoton
81	Fenthion
95	Monolinuron
96	Naphtalène
97	Ométhoate
98	Oxydéméton-méthyl
106	Simazine
107	2-4-5-T
108	Tétrabutylétain
109	1-2-4-5 Tétrachlorobenzène

116	Triclorfon
122	Trichlorophénols

Annexe C. Substances nocives pour l'environnement aquatique (arrêté ministériel du 2 février 1998):

N° Liste I DIRECTIVE 76/464/CEE	NOMS
10	Chlorure de benzyldène
16	Acide chloracétique
22	2 Chloroéthanol
24	4-Chloro-3-méthylphénol
27	4-Chloro-2-nitroaniline
28	1-Chloro-2-nitrobenzène
29	1-Chloro-4-nitrobenzène
30	4-Chloro-2-nitrotoluène
32	Chloronitrotoluène
36	Chloroprène
37	3-Chloropropène
39	3-Chlorotoluène
41	2-Chloro-p-toluidine
42	Chlorotoluidine
44	Chlorure de cyanuryle
48	Dibromoéthane
53	1-2-Dichlorobenzène
54	1-3-Dichlorobenzène
57	Oxyde de dichlorodiisopropyle
66	1-3-Dichloropropanol
69	Dichlorprop
72	Diethylamine
78	Epichlorhydrine
79	Ethylbenzène
87	Isopropylbenzène
88	Linuron
90	MCPA
91	Mécoprop
93	Méthamidophos
104	Propanil
105	Pyrazon
110	1,1,2,2 Tétrachloroéthane
112	Toluène
114	Phosphate de tributyle
120	1,1,2-Trichloroéthane

123	1,1,2 Trichlorotrifluoroéthane
128	Chlorure de vinyle
129	Xylènes
131	Atrazine
132	Bentazone

Annexe D. Substances susceptibles d'avoir des effets néfastes pour l'environnement aquatique (arrêté ministériel du 2 février 1998):

N° Liste I DIRECTIVE 76/464/CEE	NOMS
14	Hydrate de chloral
20	Chlorobenzène
58	1,1-Dichloroéthane
60	1,1-Dichloroéthylène
61	1,2-Dichloroéthylène
62	Dichlorométhane
65	1,2-Dichloropropane
119	1,1,1-Trichloroéthane

Annexe E. Valeurs limites de rejets en concentration et en flux spécifique pour certaines substances visées par des directives communautaires (arrêté ministériel du 2 février 1998) et valeurs limites associées

Lorsqu'un secteur d'activité ne dispose pas de valeur limite en flux spécifique, cette valeur limite est définie, le cas échéant, dans l'arrêté préfectoral autorisant l'installation et correspond à l'utilisation des meilleures techniques disponibles. Cet arrêté spécifie également une valeur limite d'émission en flux par unité de temps (en kg/an ou en kg/j ou g/j).

SUBSTANCES	SECTEUR D'ACTIVITE	VALEURS LIMITES (1)	
		Concentration	Flux spécifique (2)
1. Mercure 82/176 et 84/156 et décision PARCOM 90/3.	A. - Secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins.	0,05 mg/l	0,5 g/t de capacité de production de chlore, à la sortie de l'atelier. 1 g/t de capacité de production de chlore, à la sortie du site industriel. 0,10 g/t de capacité de production de MVC. 5 g/kg de mercure traité. 0,7 g/kg de mercure traité. 0,05 g/kg de mercure traité. 0,03 g/kg de mercure traité.
	B. - Secteurs autres que l'électrolyse des chlorures alcalins :	0,05 mg/l	
	1. a) Emploi de catalyseurs mercuriels pour la production de MVC. :	0,05 mg/l	
	1. b) Emploi de catalyseurs mercuriels pour d'autres productions.	0,05 mg/l	
	2. Fabrication de catalyseurs mercuriels pour la production de MVC.	(3)	
	3. Fabrication de composés du mercure à l'exception des produits visés au point 2.		
	4. Fabrication des batteries primaires contenant du mercure.		
5. Industrie des métaux non ferreux.			
6. Traitement de déchets toxiques contenant du mercure.			
7. Autres secteurs			
2. Cadmium 83/513	1. Extraction du zinc, raffinage du Pb et du Zn, industrie des métaux non ferreux et du cadmium métallique.	0,2 mg/l	0,5 g/kg de Cd traité. 0,3 g/kg de Cd traité. 0,5 g/kg de Cd traité. 1,5 g/kg de Cd traité.
	2. Fabrication de composés de Cd.	0,2 mg/l	
	3. Fabrication de pigments.	0,2 mg/l	
	4. Fabrication de stabilisants.	(3)	
	5. Fabrication de batteries primaires et secondaires.		
	6. Autres secteurs		
3. Hexachlorocyclohexane (HCH) 84/491.	1. Production de HCH.	2 mg/l	2 g/t HCH produite.
	2. Extraction de lindane.	2 mg/l	4 g/t HCH traitée.
	3. Production de HCH et extraction de lindane.	2 mg/l	5 g/t HCH produite.
	4. Autres secteurs.	(3)	
4. Tétrachlorure de carbone (CCl ₄) 86/280.	1. Production de CCl ₄ par perchloration :	1,5 mg/l	40 g/t de capacité de production totale de CCl ₄ et perchloré-thylène. 2,5 g/t 10 g/t de capacité de production totale de chlorométhane.
	a) Procédé avec lavage.	1,5 mg/l	
	b) Procédé sans lavage.	1,5 mg/l	
2. Production de chlorométhane par chloration du méthane et à partir de méthanol.	(3)		
3. Autres secteurs			
5. DDT 86/280.	1. Production de DDT, y compris la formulation du DDT sur le même site	0,2 mg/l (3)	1 g/t de de substances

SUBSTANCES	SECTEUR D'ACTIVITE	VALEURS LIMITES (1)	
		Concentration	Flux spécifique (2)
	2. Autres secteurs (3).		produites, traitées ou utilisées.
6. Pentachlorophénol (PCP) 86/280.	1. Production de PCP-Na par hydrolyse de l'hexachlorobenzène. 2. Autres secteurs (3).	1 mg/l (3)	25 g/t de capacité de production ou d'utilisation.
7. Drines 88/347.	1. Production d'aldrine et/ou de dieldrine et/ou d'endrine, y compris la formulation de ces substances sur le même site (4) 2. Autres secteurs (4)	0,002 mg/l (3)	3 g/t de capacité de production totale.
8. Hexachlorobenzène (HCB) 88/347.	1. Production et transformation de HCB. 2. Production de perchloréthylène (PER) et de tétrachlorure de carbone (CCl ₄) par perchloration. 3. Production de TRI et/ou de PER par tout autre procédé. 4. Autres secteurs.	1 mg/l 1,5 mg/l 1,5 mg/l (3)	10 g/t de capacité de production. 1,5 g/t de capacité de production de PER + CCl ₄ . 1,5 g/t de capacité de production de TRI + PER.
9. Hexachlorobutadiène (HCBd) 88/347.	1. Production de PER et CCl ₄ par perchloration. 2. Production combinée de TRI et/ou de PER par tout autre procédé. 3. Autres secteurs.	1,5 mg/l 1,5 mg/l (3)	1,5 g/t de capacité de production de PER + CCl ₄ . 1,5 g/t de capacité de production de TRI + PER.
10. Chloroforme (CHCl ₃) 88/347.	1. Production de chlorométhane à partir de méthanol ou d'une combinaison de méthanol et de méthane. 2. Production de chlorométhane par chloration du méthane. 3. Autres secteurs	1 mg/l 1 mg/l (3)	10 g/t de capacité de production de chlorométhane. 7,5 g/t de capacité de production de chlorométhane.
11. 1,2-dichloroéthane (EDC) 90/415.	1. Production uniquement de 1,2-dichloroéthane. 2. Production de 1,2-dichloroéthane et transformation et/ou utilisation sur le même site à l'exception de la production d'échangeurs d'ions. 3. Transformation de 1,2-dichloroéthane en d'autres substances que le chlorure de vinyle (6). 4. Autres secteurs (3).	1,25 mg/l 2,5 mg/l 1 mg/l (3)	2,5 g/t de capacité de production d'EDC purifié (5). 5 g/t de capacité de production d'EDC purifié (5). 2,5 g/t de capacité de transformation d'EDC.
12. Trichloréthylène (TRI) 90/415.	1. Production de trichloréthylène TRI et de perchloréthylène PER. 2. Utilisation de trichloréthylène pour le dégraissage des métaux si le rejet dépasse 30 kg/an. 3. Autres secteurs	0,5 mg/l 0,1 mg/l (3)	2,5 g/t de capacité de production de TRI + PER (7). Le flux est inférieur ou égal au flux déterminé à partir d'une consommation d'eau maximale de 8 l/m ² de surface traitée et par fonction de

SUBSTANCES	SECTEUR D'ACTIVITE	VALEURS LIMITES (1)	
		Concentration	Flux spécifique (2)
			rinçage nécessaire.
13. Perchloréthylène (PER) 90/414.	1. Production de trichloréthylène et de perchloréthylène (procédés TRI - PER). 2. Production du CCl ₄ et du perchloréthylène (procédés TETRA - PER).	0,5 mg/l 1,25 mg/l	2,5 g/t de capacité de production de TRI + PER. 2,5 g/t de capacité de production de TETRA + PER.
	3. Utilisation de PER pour le dégraissage des métaux si le rejet dépasse 30 kg/an. 4. Autres secteurs.	0,1 mg/l (3)	Le flux est inférieur ou égal au flux déterminé à partir d'une consommation d'eau maximale de 8 l/m ² de surface traitée et par fonction de rinçage nécessaire.
14. Trichlorobenzène (TCB) 90/415.	1. Production de TCB par déshydrochloration du HCH et/ou transformation de TCB. 2. Production et/ou transformation de chlorobenzène par chloration du benzène. 3. Autres secteurs.	1 mg/l 0,05 mg/l (3)	10 g/t de capacité globale de production de TCB. 0,5 g/t de capacité production ou de transformation des mono et dichlorobenzènes.

(1) Les valeurs limites indiquées sont des moyennes mensuelles pondérées selon le débit de l'effluent, les valeurs limites des moyennes journalières sont égales au double des valeurs limites des moyennes mensuelles. Les valeurs limites en concentration s'appliquent soit au rejet final, soit en sortie d'atelier. Les valeurs limites en flux spécifique s'appliquent au rejet final.

(2) La capacité de production ou de transformation de référence correspond ici à la capacité autorisée par l'arrêté préfectoral.

(3) Il convient que l'arrêté préfectoral autorisant une installation non visée spécifiquement au 4° de l'article 32 (rubriques dénommées Autres secteurs) soumette les rejets des substances visées ci-dessus à des valeurs limites en concentration et en flux. Les valeurs limites du tableau ci-dessus servent alors de référence.

(4) Les normes d'émission sont applicables à la somme des rejets d'aldrine, de dieldrine, d'endrine et d'isodrine.

(5) La capacité de production de 1,2-dichloroéthane purifié tient compte du recyclage vers la station purification, de la fraction de 1,2-dichloroéthane non craquée dans l'unité de Fabrication de chlorure de vinyle associée à l'unité de Fabrication de 1,2-dichloroéthane.

(6) Sont visées notamment les productions de diamino-1,2-éthane, d'éthylène polyamines, de 1,1,1-trichloroéthane, de trichloréthylène et de perchloréthylène.

(7) Pour les établissements existants utilisant la déshydrochloration du tétrachloroéthane, la capacité de production est équivalente à la capacité de trichloréthylène et de perchloréthylène, le rapport de production trichloréthylène/perchloréthylène étant d'un tiers.

Annexe F. Normes de qualité environnementale relatives au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses exprimées en microgrammes par litre (µg/l)

(Arrêté du 8 juillet 2010, article 2 et annexe)

Substances de la liste I de la directive 76/464/CEE

N° UE (1)	N° CAS (Chemical Abstract Services)	NOM	EAUX DE SURFACE (2)	EAUX DE TRANSITION (2)	EAUX MARINES intérieures et territoriales (2)
1 71 77 130	309-00-2 60-57-1 72-20-8 465-73-6	Aldrine (4) Dieldrine (4) Endrine (4) Isodrine (4)	Σ = 0,010	Σ = 0,005	Σ = 0,005
12	7440-43-9	Cadmium et ses composés (suivant les classes de dureté de l'eau) (5)	0,08 (classe 1) 0,08 (classe 2) 0,09 (classe 3) 0,15 (classe 4) 0,25 (classe 5)	0,2	0,2
13	56-23-5	Tétrachlorure de carbone	12	12	12
23	67-66-3	Chloroforme	2,5	2,5	2,5
46	so	Total DDT	0,025	0,025	0,025
	50-29-3	Para-para DDT	0,010	0,010	0,010
59	107-06-2	1,2-dichloroéthane	10	10	10
83	118-74-1	Hexachlorobenzène	0,01 (6)	0,01 (6)	0,01 (6)
84	87-68-3	Hexachlorobutadiène	0,1 (6)	0,1 (6)	0,1 (6)
85	608-73-1	Hexachlorocyclohexane (chaque isomère)	0,02	0,002	0,002
	58-89-9	Lindane	0,1	0,02	0,02
92	7439-97-6	Mercure	0,05	0,05	0,05
102	87-86-5	Pentachlorophénol	0,4	0,4	0,4
111	127-18-4	Perchloroéthylène (tétrachloroéthylène)	10	10	10
117	12002-48-1	Trichlorobenzène	0,4	0,4	0,4
118	120-82-1	1,2,4-trichlorobenzène	0,4	0,4	0,4
121	79-01-6	Trichloroéthylène	10	10	10

(1) N° UE : le nombre mentionné correspond au classement par ordre alphabétique issu de la communication de la Commission européenne au Conseil du 22 juin 1982.
(2) Sauf mention contraire (cf. note 3), il s'agit de la concentration totale dans les eaux.
(3) D = concentration dissoute (après une filtration à 0,45 µm).
(4) Cette substance n'est pas une substance prioritaire mais un des autres polluants pour lesquels les NQE sont identiques à celles définies dans la législation qui s'appliquait avant le 13 janvier 2009.
(5) Pour le cadmium et ses composés (n° 6), les valeurs retenues pour les NQE varient en fonction de la dureté de l'eau telle que définie suivant les cinq classes suivantes : classe 1 : < 40 mg CaCO₃/l, classe 2 : 40 à < 50 mg CaCO₃/l, classe 3 : 50 à < 100 mg CaCO₃/l, classe 4 : 100 à < 200 mg CaCO₃/l, classe 5 : ≥ 200 mg CaCO₃/l.
so : sans objet.

Substances de la liste II de la directive 76/464/CEE

N° UE (1)	N° CAS (Chemical Abstract Services)	NOM	EAUX DE SURFACE (2)	EAUX DE TRANSITION (2)	EAUX MARINES intérieures et territoriales (2)
89	121-75-5	Malathion	0,01		
125	900-95-8	Acétate de triphénylétain (acétate de fentine)	0,01		
126	639-58-7	Chlorure de triphénylétain (chlorure de fentine)	0,01		
127	76-87-9	Hydroxyde de triphénylétain (hydroxyde de fentine)	0,01		
3	120-12-7	Anthracène	0,1		
7	71-43-2	Benzène	10	8	8
20	108-90-7	Monochlorobenzène	32		
36	126-99-8	Chloroprène (2-chloro-1,3-butadiène)	32		
37	107-05-1	3-chloroprène	0,34		
52	554-00-7	Dichloroaniline-2,4	0,2		
53	95-50-1	1,2-dichlorobenzène	10		
54	541-73-1	1,3-dichlorobenzène	10		
55	106-46-7	1,4-dichlorobenzène	20		
58	75-34-3	1,1-dichloroéthane	92		
62	75-09-2	Dichlorométhane	20	20	20
64	120-83-2	2,4-dichlorophénol	10		
79	100-41-4	Ethylbenzène	20		
90	94-74-6	2,4 MCPA	0,1		
96	91-20-3	Naphtalène	2,4	1,2	1,2
101	1336-36-3	PCB famille	0,001		
101	37680-73-2	Polychlorobiphényle 101			
101	31508-00-6	Polychlorobiphényle 118			
101	35065-28-2	Polychlorobiphényle 138			
101	35065-27-1	Polychlorobiphényle 153			
101	35065-29-3	Polychlorobiphényle 180			

N° UE (1)	N° CAS (Chemical Abstract Services)	NOM	EAUX DE SURFACE (2)	EAUX DE TRANSITION (2)	EAUX MARINES intérieures et territoriales (2)
101	7012-37-5	Polychlorobiphényle 28			
101	35693-99-3	Polychlorobiphényle 52			
101	32598-13-3	Polychlorobiphényle 77			
112	108-88-3	Toluène	74		
119	71-55-6	1,1,1-trichloroéthane	26		
120	79-00-5	1,1,2-trichloroéthane	300		
128	75-01-4	Chlorure de vinyle (chloroéthylène)	0,5		
129	1330-20-7	Xylène (ortho, méta ou para)	10		

(1) N° UE : le nombre mentionné correspond au classement par ordre alphabétique issu de la communication de la Commission européenne au Conseil du 22 juin 1982.

(2) Sauf mention contraire, il s'agit de la concentration totale dans les eaux.

Annexe G. Evaporateurs et caractéristiques

Caractéristiques technico-économiques dans le commerce d'installations d'évaporation (données commerciales).

Technique	Débit (L/h)	Températures (°C)	Pression (mbar)	Consommation Energétique Maxi - Mini (kWh/m ³)	Coût Maxi - Mini (€/m ³)	FCV Maxi - Mini	Fournisseurs Analysés
PAC	1- 500	30 - 45	50 - 60	320 - 130	17,6 - 7,15	50 - 5	18
PAC	500-4000	30 - 45	50 - 60	150 - 85	8,25 - 4,675	50 - 5	18
PAC	4000-10000	30 - 45	50 - 60	85 - 60	4,675 - 3,3	50 - 5	18
CMV	1- 500	80 - 90	70 -650	100 - 65	5,5 -3,575	50 - 5	24
CMV	500-4000	80 - 90	70 -650	60 - 25	3,3 - 1,375	50 - 5	24
CMV	4000-10000	80 - 90	70 -650	50 - 10	2,75 - 0,55	50 - 5	24
TC	500-4000	90	-	80 - 80	4,4	50 - 5	5
TC	4000-10000	90	-	50 - 50	2,75	50 - 5	5
Multiples Effets	1- 500	40 (sous vide) - 105	50-1000	230 - 180	12,65 - 9,9	50 - 5	13
Multiples Effets	500-4000	40 (sous vide) - 105	50-1000	150 - 130	8,25 - 7,15	50 - 5	13
Multiples Effets	4000-10000	40 (sous vide) - 105	50-1000	70 - 60	3,85 - 3,3	50 - 5	13

Les fournisseurs pris en compte sont : ADB; AFIG - FOESSEL; AlfaLaval; APV; Bachiller; Biome; Bjorn Evaporator; C&G; CARE; CondorChem Envitech; Corelec Environnement; DLK Technologies; Ecobome Industrie; ECOTECNO; ENCON; Entropie (Groupe Veolia); France évaporation ; GEA Wiegand ; Geysers France ; H2O ; Hydrolitalia ; Hytec Environnement ; Irrigaronne ; KMU France ; LOFT-gmbh ; MKR ; ONDA ; Ridel Environnement ; SatilConcept ; Schulz + Partner ; Shachi ; SILEX INTERNATIONAL ; Sita FD ; Sulzer ; TECAM ; TetraPak ; TMW ; Veolia ; Vivlo.

Liste non-exhaustive.

Annexe H. Détail des taux de TGAP

Désignation des déchets	Taux en €/tonne 2010	Taux en €/tonne 2011	Taux en €/tonne 2012	Taux en €/tonne 2013	Taux en €/tonne 2014	Taux en €/tonne 2015	
Installation de stockage							
Déchets réceptionnés dans une installation de stockage de déchets ménagers et assimilés non autorisée au titre de la réglementation ICPE pour ladite réception ou transférés vers une installation dans un autre Etat	60	70	100	100	100	150	
Déchets réceptionnés dans une installation de stockage de déchets ménagers et assimilés autorisée au titre de la réglementation ICPE pour ladite réception ou transférés vers une installation dans un autre Etat et autorisée en vertu d'une réglementation équivalente :	enregistrée dans le cadre de l'EMAS ou certifiée ISO 14001	17	17	20	22	24	32
	faisant l'objet d'une valorisation énergétique du biogaz de plus de 75%	11	11	15	15	20	20
	stockés et traités selon la méthode d'exploitation du bioréacteur : dans un casier équipé dès sa construction des équipements de captage du biogaz et de réinjection des lixiviats, la durée d'utilisation du casier étant < à 18 mois et l'installation étant équipée d'un dispositif de valorisation du biogaz	-	7				
	autre	20	20	30	30	30	40
Installation d'incinération							
Déchets réceptionnés dans une installation d'incinération de déchets ménagers et assimilés ou transférés vers une installation dans un autre Etat :	enregistrée dans le cadre de l'EMAS ou certifiée ISO 14001	4	5.2	6.4	8	8	8
	présentant une performance énergétique dont le niveau, apprécié dans des conditions fixées par arrêté, est élevé	3.5	4.55	5.6	7	7	7
	dont les valeurs d'émission ne NOx sont inférieures à 80mg/Nm3,	3.5	4.55	5.6	7	7	7
	qui répond au moins à deux critères énoncés ci-dessus	2	2.6	3.2	4	4	4
	autres	7	11.2	11.2	14	14	14
Déchets réceptionnés dans une installation d'élimination de déchets industriels dangereux (UIDD) ou transférés vers une installation située	10.03	10.52					

Désignation des déchets	Taux en €/tonne 2010	Taux en €/tonne 2011	Taux en €/tonne 2012	Taux en €/tonne 2013	Taux en €/tonne 2014	Taux en €/tonne 2015
dans un autre état.						
Déchets réceptionnés dans une installation de stockage de déchets dangereux (CSD classe 1) ou transférés vers une installation située dans un autre état.	20.01	20.98				

Article 266 nonies du Code des douanes.