

Traitements d'effluents pour l'élimination des sels et leur valorisation

Etat de l'art



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000/1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**ÉTAT DE L'ART DES TRAITEMENTS D'EFFLUENTS POUR
L'ÉLIMINATION DES SELS ET LEUR VALORISATION**

RAPPORT FINAL

mai 2018

C. PEYRELASSE, L. DUMERGUES, M. BEHAEGEL – APESA



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, Etat de l'art des traitements d'effluents pour l'élimination des sels et leur valorisation, 2018, 186 p, n°16-0248/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 2018

Comité de suivi de l'étude :

Gérard ANTONINI – RECORD, Matthieu CAO-THANH – TOTAL-RETIA, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Sylvain DURECU – SECHE ENVIRONNEMENT, Sébastien LOGETTE – SOLVAY, Agnès PILAS-BEGUE – SOLVAY

RESUME

Les effluents salins sont générés par les activités industrielles à l'exemple de la chimie mais aussi par les filières de traitement de l'eau. Le traitement de ces effluents peut être complexe en fonction de leur salinité et de la présence ou non d'autres polluants (métaux, matière organique...). La mise en place de procédés coûteux peut alors être nécessaire (évaporation, filtration membranaire ou traitement physico-chimique). Un certain nombre de technologies sont connues et utilisées depuis de nombreuses années pour traiter ces effluents, certaines sont encore en développement. Les filières de traitement permettent la réutilisation de l'eau voire un rejet zéro liquide sur site. Des retours d'expérience montrent que des sels valorisables peuvent dans certains cas être générés. La présence d'impuretés dans ces sels, leurs coûts de traitement et de transport ainsi que la concurrence des sels naturels sont les principaux freins à leur valorisation.

Ce rapport fait l'état de l'art des différents procédés existants et émergents pour le traitement des effluents salins. Un comparatif de ces procédés est réalisé sur le plan technico-économique et environnemental. Cet état de l'art est accompagné de retours d'expérience permettant d'illustrer la mise en œuvre de filières de traitement des sels dans divers secteurs industriels (chimique, agroalimentaire, textiles, etc). Les voies de valorisation des sels sont également développées.

MOTS CLES

Effluents salins, Procédés, Concentration, Sels, Valorisation, Rejet Zéro Liquide, Analyse de Cycle de Vie, Physico-chimique, Membranes, Thermique.

SUMMARY

Saline effluent is produced by industrial activity such as the chemical industry, but also by water treatment plants. The treatment of effluent can be complex depending on the salinity of the water and whether (or not) other pollutants are present (metals, organic matter, etc). The implementation of expensive processes might be necessary (evaporation, membrane filtration, physico-chemical treatment). A certain number of these have been used for a long time and others are new technologies. The processes allow the reuse of water and even a zero liquid discharge on site. Some of them produce salts which are potentially reusable in different industrial sectors. The presence of organic matter or other pollutants (eg. heavy metals) is the main difficulty for the reuse of these salts.

This report is a state of the art of different existing and emerging processes for the treatment of saline effluent. They are also compared on the technical, economic and environmental point of view. Salt reuse possibilities are also developed. Case studies are presented to illustrate the treatment processes in different industries (food, chemistry, textile, etc).

KEY WORDS

Saline effluents, Processes, Concentration, Salts, Valorizable, Zero Liquid Discharge, Life Cycle Assessment, Physico-chemical, Membranes, Thermal.

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX	6
LISTE DES FIGURES	7
LISTE DES PHOTOS.....	9
ACRONYMES	10
1. CONTEXTE ET OBJECTIFS.....	13
2. PROBLEMATIQUE DES EFFLUENTS SALINS.....	14
2.1. DEFINITION DES EFFLUENTS SALINS.....	14
2.2. GISEMENT DES EFFLUENTS SALINS EN FRANCE ET EN EUROPE	14
2.3. LES DIFFERENTES ACTIVITES PRODUCTRICES D'EFFLUENTS SALINS.....	16
2.3.1. <i>Les consommations de sels (NaCl) en France [4].....</i>	<i>16</i>
2.3.2. <i>Les rejets d'effluents salins</i>	<i>17</i>
3. PROCEDES DE TRAITEMENT ADAPTES AUX EFFLUENTS SALINS.....	22
3.1. TRAITEMENTS PHYSICO-CHEMIQUES.....	24
3.1.1. <i>Précipitation physico-chimique.....</i>	<i>24</i>
3.1.2. <i>Résines échangeuses d'ions.....</i>	<i>29</i>
3.1.3. <i>Extraction liquide-liquide : Adionics [35] [36]</i>	<i>32</i>
3.2. PROCEDES MEMBRANAIRES.....	34
3.2.1. <i>Nanofiltration</i>	<i>35</i>
3.2.2. <i>Osmose Inverse et procédés d'osmose avancée</i>	<i>36</i>
3.2.3. <i>Electrodialyse et Electrodialyse inverse</i>	<i>47</i>
3.2.4. <i>Electrodialyse par Métathèse</i>	<i>49</i>
3.2.5. <i>Osmose Directe.....</i>	<i>52</i>
3.2.6. <i>Distillation membranaire.....</i>	<i>56</i>
3.3. PROCEDES THERMIQUES.....	59
3.3.1. <i>Evaporation naturelle accélérée</i>	<i>59</i>
3.3.2. <i>Humidification-déshumidification.....</i>	<i>62</i>
3.3.3. <i>Evapoconcentration (CMV, TC, PAC, multiples effets).....</i>	<i>65</i>
3.3.4. <i>Cristallisation</i>	<i>81</i>
3.3.5. <i>Dyvar.....</i>	<i>84</i>
3.3.6. <i>Congélation.....</i>	<i>86</i>
3.3.7. <i>Précipitation en conditions supercritiques [153] [154].....</i>	<i>88</i>
3.4. AUTRES	91
3.4.1. <i>Désulfatation biologique [155]</i>	<i>91</i>
3.4.2. <i>Déionisation capacitive</i>	<i>95</i>
4. COMPARAISON TECHNICO-ECONOMIQUE ET ENVIRONNEMENTALE DES PROCEDES DE TRAITEMENT ...	98
4.1. COMPARAISON TECHNICO-ECONOMIQUE DES PROCEDES DE TRAITEMENT.....	98
4.2. BILAN ENVIRONNEMENTAL DE FILIERES GENERIQUES DE TRAITEMENT	108
4.2.1. <i>Analyse de Cycle de Vie</i>	<i>109</i>
4.2.2. <i>Conclusion.....</i>	<i>127</i>
5. VALORISATION DES SELS.....	128
5.1. PROCEDES DE SEPARATION ET PURIFICATION DES SELS	128
5.1.1. <i>RESOLEST [184] [185] [186].....</i>	<i>128</i>
5.1.2. <i>Procédé Solvay.....</i>	<i>130</i>
5.1.3. <i>Purification du gypse par précipitation des hydroxydes [192]</i>	<i>131</i>
5.1.4. <i>Cendres volantes [193].....</i>	<i>132</i>
5.1.5. <i>SAUMURE+® [195].....</i>	<i>133</i>
5.1.6. <i>SAL-PROC™</i>	<i>134</i>
5.2. VOIES DE VALORISATION DES SELS	135
5.2.1. <i>Fondant routier.....</i>	<i>135</i>

5.2.2.	<i>Industrie chimique (NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃)</i>	136
5.2.3.	<i>Matériaux de construction (gypse et CaCO₃)</i>	136
5.2.4.	<i>Production de verre (Na₂CO₃ et Na₂SO₄)</i>	140
5.2.5.	<i>Papeterie (CaCO₃ et Na₂SO₄)</i>	140
5.2.6.	<i>Agriculture (gypse, struvite, CaCO₃)</i>	140
5.2.7.	<i>Synthèse</i>	144
5.3.	STOCKAGE DES SELS NON VALORISABLES	146
5.3.1.	<i>Comblement des mines de sel</i>	146
5.3.2.	<i>Installation de stockage de déchets dangereux (ISDD)</i>	147
6.	RETOURS D'EXPERIENCES	148
6.1.	CENTRALE THERMIQUE A CHARBON DE CHANGXING [235, 236, 95].....	148
6.2.	USINE DE TEINTURE TEXTILE EN INDE [238].....	151
6.3.	USINE DE TRANSFORMATION DU CHARBON EN PRODUITS CHIMIQUES (CHINE) [239]	153
6.4.	CONSERVERIE D'OLIVES EN CALIFORNIE [240]	155
6.5.	INDUSTRIE MINIERE DEBIENSKO EN POLOGNE [241, 242]	157
6.6.	BILAN SUR LES RETOURS D'EXPERIENCES	159
7.	POINTS BLOQUANTS ET AXES DE RECHERCHE	160
7.1.	LES PROCEDES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS SALINS	160
7.2.	LA VALORISATION DES SELS	161
7.3.	ACV	162
8.	CONCLUSION	164
9.	BIBLIOGRAPHIE	166
10.	ANNEXES	174
10.1.	ANNEXE 1 : ECHELLE DES TRL.....	174
10.2.	ANNEXE 2 : IMPACT DES EFFLUENTS SALINS SUR L'ENVIRONNEMENT	175
10.2.1.	<i>Impacts sur le milieu marin [248]</i>	175
10.2.2.	<i>Impact sur les eaux douces [250]</i>	175
10.3.	ANNEXE 3: CATEGORIES D'IMPACTS UTILISEES POUR L'ETUDE [180, 251]	176
10.4.	ANNEXE 4 : ACTEURS DU DOMAINE	177

Liste des tableaux

Tableau 1 : principaux cations et anions représentant la salinité des effluents industriels.....	14
Tableau 2 : Flux de sels émis dans l'eau en 2014 en France (tonnes/an)	17
Tableau 3 : Etablissements référencés dans le registre français pour les émissions de sels dans l'eau pour l'année 2014 [3]	19
Tableau 4 : Caractéristiques des lixiviats jeunes et vieux [14].....	20
Tableau 5 : Taux d'abattement et coûts en fonction du type de traitement de désulfatation [26]	26
Tableau 6 : Coûts d'investissement des échangeurs d'ions [34]	32
Tableau 7 : Taux de rejet des membranes de NF [40]	35
Tableau 8 : Coûts d'investissement des membranes de NF et OI [34]	36
Tableau 9 : Taux de rejet des membranes d'OI [40]	37
Tableau 10 : Performances du système OPUS® de San Ardo [56]	41
Tableau 11 : Performances de l'unité de traitement des lixiviats	43
Tableau 12 : Performances de traitement des lixiviats de l'installation de stockage de déchets d'El Bordo Poniente [65]	46
Tableau 13 : Consommations d'énergie du système VSEP et taux de conversion obtenus [66]	46
Tableau 14 : Caractéristiques de l'installation du projet ZELDA [75].....	51
Tableau 15 : Références en OD de la société Oasys [94].....	54
Tableau 16 : Références de Memsys dans le monde [103], [104]	57
Tableau 17 : Coûts de fonctionnement du procédé Nucléos (28 panneaux HBS08) [110]	61
Tableau 18 : Résultats des essais laboratoire de traitement d'effluent de résine epoxy par MHD.....	64
Tableau 19 : Coûts d'investissement et de fonctionnement du procédé MHD appliqué au traitement d'effluent de résine epoxy	64
Tableau 20 : Comparatif des évaporateurs à grimpage, flot tombant et circulation forcée [115], [116], [114] [117].....	69
Tableau 21 : Atouts et limites de l'évapo-concentration avec CMV	71
Tableau 22 : Atouts et limites de l'évapo-concentration avec thermo-compresseur adapté de [120], [117], [119].....	72
Tableau 23 : Atouts et limites de l'évapo-concentration avec PAC adapté de [116] [123] [117].....	74
Tableau 24 : Atouts et limites de l'évapo-concentration multiples effets adapté de [116] et [117].....	75
Tableau 25 : Comparaison des coûts de fonctionnement et d'investissement des évaporateurs multiples effets et CMV adapté de [127]	76
Tableau 26 : Caractéristiques de l'effluent traité par un évaporateur CMV	78
Tableau 27 : Bilan économique de l'unité	79
Tableau 28 : Références de Paques pour le procédé SULFATEQ™ [155].....	93
Tableau 29 : Caractéristiques d'un effluent sulfaté pour évaluation budgétaire	94
Tableau 30 : Performances de traitement du procédé CapDI© appliquées au traitement d'eaux usées de l'industrie automobile [166].....	96
Tableau 31 : Comparaison technico-économique des procédés de traitement des effluents salins.....	99
Tableau 32 : Comparatif économique des procédés intégrés à l'arbre de choix	107
Tableau 33 : Principales méthodologies et outils d'évaluation des impacts environnementaux [176]	108
Tableau 34 : Catégories d'impacts de la méthode ReCiPe	110
Tableau 35 : Scénarii des analyses ACV	111
Tableau 36 : Différences d'impacts environnementaux sur les procédés étudiés	126
Tableau 37 : Paramètres de contrôle de la saumure avant envoi vers les soudières [188]	129
Tableau 38 : Performances de traitement des métaux [192]	132
Tableau 39 : Composition des gâteaux de filtration [192].....	132
Tableau 40 : Présentation des différents types de gypses [15].....	137
Tableau 41 : Valeurs limites autorisées dans les boues pour les paramètres ETM et CTO selon l'arrêté du 8/01/1998.....	141
Tableau 42 : Caractéristiques chimiques principales de la struvite [224]	142
Tableau 43 : Capacité de traitement nominale.....	143
Tableau 44 : Voies de valorisation des sels en fonction du secteur	144
Tableau 45 : Déchets refusés en mine de sel [230] [231].....	147
Tableau 46 : Performances de l'installation de traitement des eaux	149
Tableau 47 : Performances de traitement [238]	152
Tableau 48 : Coûts opératoires et gains de l'installation (taux de conversion moyen 2014, 1€ = 82Rs) [238]	152
Tableau 49 : Caractéristiques des eaux en entrée et en sortie de traitement [239].....	154
Tableau 50 : Performances de traitement [240]	155
Tableau 51 : Sels et flux d'eaux produits [241] [243].....	158

Liste des figures

Figure 1 : Répartition des émissions de chlorures dans l'eau par pays référencé dans le registre européen E-PRTR en 2014 [2].....	15
Figure 2 : Tonnages de sels rejetés dans l'eau en France en 2014 [3].....	15
Figure 3 : Répartition des émissions de chlorures dans l'eau par bassin hydrographique métropolitain en 2014 [3].....	16
Figure 4 : Répartition des ventes de sels cristallisés (NaCl) en France par secteurs d'activités (importations comprises) en % des ventes totales de sel cristallisé en France (2009) d'après les producteurs de sel [4].....	17
Figure 5 : Répartition des émissions dans l'eau de sels (chlorures, sulfates et fluorures) par secteur d'activité en 2014 [3].....	18
Figure 6 : Filière de désalinisation des effluents salins.....	22
Figure 7 : Schéma de principe du procédé LoSO ₄ TM [24].....	25
Figure 8 : Performances du procédé <i>Outotec</i> ® [25].....	25
Figure 9 : Coût de traitement (produits chimiques) en fonction de la concentration en SO ₄ éliminée par le procédé <i>Outotec</i> ® (<i>Outotec</i> , 2014).....	26
Figure 10 : Principe de régénération des résines échangeuses ions à co-courant (a) et contre-courant (b).....	30
Figure 11 : Situation des techniques de séparation par membranes en fonction de la taille des particules retenues [37].....	34
Figure 12 : Schéma de principe du fonctionnement du procédé HERO TM [49] adapté de [50].....	39
Figure 13 : Schéma de principe du procédé OPUS [®] [53].....	40
Figure 14 : Principe de fonctionnement du module d'osmose inverse Disc-Tube [®] de PALL [60].....	42
Figure 15 : Schéma de principe de l'unité de traitement des eaux de l'installation de stockage des déchets de la société Baudalet [62].....	43
Figure 16 : Système de création des oscillations (gauche) et module de filtration membranaire complet (droite) [64].....	45
Figure 17 : Procédé VSEP sur l'installation de stockage d'El Bordo Poniente au Mexique [65].....	45
Figure 18 : Schéma de principe de l'électrodialyse.....	47
Figure 19 : Principe de fonctionnement de l'électrodialyse par métathèse [71].....	49
Figure 20 : Diagramme de l'installation du projet ZELDA [75].....	50
Figure 21 : Schéma de principe de l'OI et de l'OD [82].....	52
Figure 22 : Comparaison des consommations énergétiques de l'OD et de l'OI [92].....	54
Figure 23 : Principe de fonctionnement de la distillation membranaire [96].....	56
Figure 24 : Principe de fonctionnement de l'évaporation par humidification-déshumidification [111]...	63
Figure 25 : Schéma de principe d'un évaporateur.....	66
Figure 26 : Evaporateur à grimpage (gauche) et thermosiphon (droite)– Doc GEA / Kestner tiré de [113].....	67
Figure 27 : Evaporateur à flot tombant – Doc GEA / Kestner tiré de [113].....	68
Figure 28 : Evaporateur à circulation forcée – Doc GEA / Kestner tiré de [113].....	69
Figure 29 : Schéma de principe d'un évaporateur CMV.....	70
Figure 30 : Schéma de principe d'un évaporateur avec thermo-compression.....	71
Figure 31 : Principe de fonctionnement d'un thermo-compresseur [119].....	72
Figure 32 : Schéma de principe d'un évaporateur PAC adapté de [123].....	73
Figure 33 : Schéma de principe d'un évaporateur triple effets adapté de [126].....	74
Figure 34 : Gamme de travail des technologies d'évaporation adapté de [116].....	75
Figure 35 : Cristalliseur à circulation forcée avec CMV [133].....	81
Figure 36 : DyVar Technology (Salttech).....	84
Figure 37 : module Dyvar [140].....	85
Figure 38 : Principe de fonctionnement du procédé EFC [146].....	87
Figure 39 : Principe de fonctionnement du procédé de BGH [149].....	87
Figure 40 : Schéma de principe du dessalement par eau supercritique [153].....	89
Figure 41 : Schéma de principe du pilote de dessalement par eau supercritique de l'université de Twente.....	89
Figure 42 : Conversion biologique des sulfates en soufre [155].....	92
Figure 43 : Schéma de principe du fonctionnement du procédé SULFATEQ TM [161].....	92
Figure 44 : Schéma de principe de la déionisation capacitive [163].....	95
Figure 45 : Domaine d'applicabilité des procédés éprouvés pour le traitement des effluents salins en fonction de la salinité de l'effluent à traiter.....	105

Figure 46 : Arbre de choix pour le traitement d'effluents salins	106
Figure 47 : Exemple de différences d'impacts liés à la fabrication de sulfate de sodium.....	113
Figure 48 : Procédé de valorisation des résidus d'épuration des fumées [184].....	129
Figure 49 : Procédé Solvay (en noir) et procédé Decalco (en rouge) [191].....	130
Figure 50 : Diagramme du procédé [192]	131
Figure 51 : Neutralisation de l'acide sulfurique avec des cendres d'incinération [194]	133
Figure 52 : Procédé SAUMURE+® [195].....	133
Figure 53 : Principe du Procédé SAL-PROC™ [69]	134
Figure 54 : Schéma du procédé Gyrazur [214]	139
Figure 55 : Réaction de précipitation de la struvite.....	142
Figure 56 : Schéma du procédé de Naskeo.....	143
Figure 57 : Schéma de l'installation de traitement des eaux usées de la centrale thermique de Changxing	148
Figure 58 : Principe du procédé MBC™ [237].....	149
Figure 59 : Schéma de la filière de traitement [238]	151
Figure 60 : Schéma de la filière de traitement [239]	153
Figure 61 : Schéma de la filière de traitement [240]	155
Figure 62 : Schéma de la filière de traitement de Debiensko	157

Liste des photos

Photo 1 : Démonstrateur de Masdar (Adionics)	33
Photo 2 : Unité de distillation membranaire à Al Najdah [91].....	54
Photo 3 : Unité de distillation membranaire Memsys [105].....	58
Photo 4 : Modules d'évaporation Nucléos à ciel ouvert (gauche) et modules fermés (droite) [108]	60
Photo 5 : WAIV™ unité pilote avec cristallisation de sels – Israël [109]	61
Photo 6 : Evaporateur KMU LOFT de la gamme Destimat® LE [130].....	78
Photo 7 : Installation de cristallisation de sulfate de sodium [120]	82
Photo 8 : Billes de carbonate de calcium obtenu avec Actina™ [216]	139
Photo 9 : Stockage des déchets toxiques [229]	146
Photo 10 : Stockage des résidus d'épuration des fumées [228]	146

Acronymes

1,4-DB	1,4-DichloroBenzène
ACV	Analyse de Cycle de Vie
ADEME	Agence de l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie
Adionics	Advanced Ionic Solutions
AFNOR	Association Française de Normalisation
AGMD	Air Gap Membrane Distillation
AQWATEC	Advanced Water Technology Center
ATILH	Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
BWRO	Brackish Water Reverse Osmosis
CDI	Capactive Deionization
CDS	Concentrated Draw Solution
CEREMA	Centre d'Etudes et d'Expertise sur les Risques, l'Environnement, la Mobilité et l'Aménagement
CESR	Cost Effective Sulfate Removal
CETIM	Centre Technique des Industries Mécaniques
CFC	Chlorofuorocarbure
CMV	Compresseur Mécanique de Vapeur
CNRS	Centre National de Recherche Scientifique
COT	Carbone Organique Total
COV	Composé Organique Volatil
CSD	Centre de Stockage des Déchets
CSRE	China Science Resources and Environmental technology Co Ltd
CTM	Centre Tecnològic de Manresa
CTO	Coal To Olefins
CTO	Composés Traces Organiques
CTP	Centre Technique du Papier
CTX	Coal To Chemicals
DBO	Demande Biolochimique en Oxygène
DCMD	Direct Contact Membrane Distillation
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DDS	Diluted Draw Solution
Decalco	Piégeage et valorisation de Déchets Alcalins par passivation au CO ₂ industriel
DM	Distillation Membranaire
DTRO	Disc Tube Reverse Osmosis
ED	Electrodialyse
EDF	Electricité De France
EDM	Electrodialyse par Métathèse
EDR	Electrodialyse Reverse
EDTA	Ethylène Diamine Tétra Acétique
EFC	Eutetic Freeze Crystallization
ENGEES	Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg
ENSAIA	Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
ENSIACET	Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques Et Technologiques
ENSIP	Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers
EWP	Electronic Water Purifier
ETM	Eléments Traces Métalliques
FEBELCEM	Fédération Belge du Ciment
FGD	Flue Gas Desulfurization
FO	Forward Osmosis
GENIAL	Génie Industriel Alimentaire
GEPEA	Génie des Procédés Environnement - Agroalimentaire
GES	Gaz à Effet de Serre
GIS	Groupement d'Intérêt Scientifique
GPTE	Génie des Procédés – Technologies Environnementales
HERO	High Efficiency Reverse Osmosis
HEVAP	High Efficiency Evaporation
IC2MP	Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers
IPTS	Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives

INAP	International Network for Acid Prevention
INSA	Institut National des Sciences Appliquées
IPREM	Institut des sciences analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux
IRH	Institut de Recherches Hydrologiques
ISD	Installation de Stockage de Déchets
ISDD	Installation de Stockage de Déchets Dangereux
ISDND	Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux
IWA	International Water Association
IX	Ion Exchange
K+S	Kali und Salz
LCABIE	Laboratoire de Chimie Analytique, Bio-inorganique et Environnement
LGC	Laboratoire de Génie Chimique
LIEC	Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux
LRGP	Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
M2P2	Laboratoire de Mécanique, Modélisation et Procédés Propres
MBC	Membrane Brine Concentrator
MCDI	Membrane Capacitive Deionization
MEE	Evaporateur Multiple Effets
MES	Matières En Suspension
MF	Microfiltration
MHD	Multi Humidification-Déshumidification
MS	Matières Solides ou Matière Sèche
MVR	Mechanical Vapor Recompression
NF	Nanofiltration
NITT	National Institute of Technology
NMVOC	Non-Methane Volatile Organic Compound
NREL	National Renewable Energy Laboratory
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
OD	Osmose Directe
OI	Osmose Inverse
OPUS	Optimized Pretreatment and Unique Separation
PAC	Pompe à Chaleur
PACB	Pompe à Chaleur double effet
PEHD	Poly Ethylène Haute Densité
PM10	Particulate Matter 10 µm
PRTR	Pollutant Release and Transfer Register
RASPODEE	Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Energie et de l'Environnement
REFIOM	Résidus d'Épuration des Fumées d'Incineration des Ordures Ménagères
REI	Résine Echangeuse d'Ions
REP	Registre des Emissions Polluantes
RO	Reverse Osmosis
ROSP	Reverse Osmosis Sal - Proc
SAC	Strong Acid Cations
SBA	Strong Basic Anions
SCA	Svenska Cellulosa Aktiebolaget
SEP	Salt & Evaporation Plants Ltd
SGMD	Sweeping Gas Membrane Distillation
SIAAP	Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne
SIAVED	Syndicat Inter Arrondissement pour la Valorisation et l'Élimination des Déchets
SITS	Syndicat général des Industries de matériels et procédés pour les Traitements de surface
SPP	Superphosphate Simple
STEP	Station d'Épuration
STEPPE	Station Expérimentale des Procédés Pilotes en Environnement
SWRO	Sea Water Reverse Osmosis
TC	Thermo Compression
TDS	Total Dissolved Solids
TNO	The Netherlands Organisation for applied scientific research
TOC	Total Organic Carbon
TRL	Technology Readiness Level
TS	Total Solids

TSP	Superphosphate Triple
TSS	Total Suspended Solids
TU Delft	Delft University of Technology
Twic	Tamilnadu Water Investment Co Ltd
UF	Ultrafiltration
UFR	Unité de Formation et de Recherche
UMR	Unité Mixte de Recherche
UTC	Université de Technologie de Compiègne
UV	Ultraviolets
VLE	Valeur Limite d'Emission
VMD	Vacuum Membrane Distillation
VSEP	Vibratory shear enhanced processing
WAC	Weak Acid Cations
WAIV	Wind Aided Intensified eVaporation
WERF	Water Environment & Water Foundation
WssTP	Water Supply and Sanitation Technology
ZDD	Zero Discharge Desalination
ZELDA	Zero Liquid Discharge Desalination
ZLD	Zero Liquid Discharge

1. Contexte et objectifs

Le traitement des effluents salins est actuellement une préoccupation croissante. Ils sont générés par les activités industrielles à l'exemple de la chimie mais aussi par les filières de traitement de l'eau. Les technologies de type filtration membranaire, résines échangeuses d'ions et évapo-concentration sont en plein développement. Elles permettent la réutilisation des eaux traitées et parfois un rejet zéro liquide sur site générant un concentré qui est actuellement difficile à valoriser. La problématique est d'autant plus complexe que ce concentré contient un mélange de sels et de matière organique. La salinité peut être élevée (concentrations en sels de 10 à 200 g/L potentiellement variables dans le temps) et la matière organique plus ou moins biodégradable.

Les procédés biologiques sont généralement privilégiés en raison de leurs faibles coûts d'investissement et de fonctionnement. Toutefois, la complexité de ces effluents est souvent incompatible avec la mise en place d'un traitement biologique classique et des procédés coûteux doivent alors être mis en œuvre (évaporation, filtration membranaire ou oxydation chimique). Dans les cas les plus extrêmes, ces effluents sont dirigés vers des filières d'incinération.

L'objectif de l'étude est de réaliser un état de l'art détaillé des procédés de traitement existants et émergents pour la désalinisation des effluents salins contenant ou non de la matière organique.

Après avoir présenté la problématique des effluents salins et les flux de sels rejetés dans les masses d'eau, les procédés de traitements existants et émergents sont présentés. Ils sont ensuite comparés d'un point de vue technique, économique et environnemental.

La valorisation des sels est un enjeu important, en effet certains procédés permettent de générer des sels qu'il est aujourd'hui difficile de valoriser ce qui compromet la viabilité économique des filières de traitement. Un volet de l'étude est par conséquent consacré aux procédés permettant de séparer et purifier les sels et aux voies de valorisation existantes.

La présentation de retours d'expérience sur la thématique du traitement des effluents salins et/ou la valorisation des sels permettra au lecteur d'appréhender les potentialités des filières de traitement.

Le dernier volet présente les points durs et perspectives de recherches ciblées et prioritaires dans ce domaine.

Les acteurs compétents dans le domaine du traitement des effluents salés sont inventoriés en annexe. Il s'agit des centres techniques, laboratoires de recherche et fournisseurs de technologie à l'échelle mondiale.

Le sujet de ce rapport porte sur une préoccupation actuelle croissante de par la nécessité de préserver les ressources en eau mais aussi les matières premières. De nombreux procédés existent actuellement pour désaliniser des effluents et réutiliser l'eau mais ces procédés génèrent des sels qui sont majoritairement considérés comme des déchets.

Cette étude présente les procédés existants mais aussi émergents pour le traitement des effluents salins ainsi que les possibilités de purification et de réutilisation des sels produits.

Les procédés de traitement sont ensuite comparés sur les volets technique, économique et environnemental.

2. Problématique des effluents salins

2.1. Définition des effluents salins

La salinité d'un liquide se définit comme la somme des cations et des anions qu'il contient. Les principaux ions minéraux rencontrés dans les effluents industriels sont listés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : principaux cations et anions représentant la salinité des effluents industriels

Anions	Cations
Chlorure (Cl ⁻)	Ammonium (NH ₄ ⁺)
Hydrogénocarbonate (HCO ₃ ⁻)	Calcium (Ca ²⁺)
Carbonate (CO ₃ ²⁻)	Magnésium (Mg ²⁺)
Nitrate (NO ₃ ⁻)	Potassium (K ⁺)
Phosphate (PO ₄ ²⁻)	Sodium (Na ⁺)
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	

Elle peut se mesurer ou s'évaluer soit via :

- La somme des cations et des anions,
- La mesure de conductivité,
- La mesure de TDS (Total Dissolved Solids). Cette mesure correspond à l'ensemble des substances inorganiques et organiques présentes sous forme dissoute dans un liquide. Le TDS peut être évalué selon la méthode standard 2540 C ou la méthode EPA 160.1. L'échantillon d'eau est filtré à travers un filtre en fibre de verre (généralement 0,45 µm) dans un creuset pré-pesé. Le filtrat est évaporé puis séché jusqu'à un poids constant à 180°C. Le poids de résidu après séchage correspond au TDS.

La plateforme européenne sur l'eau propose dans son étude « brines management » un classement des effluents salins [1] :

- Les saumures sont des eaux présentant une concentration en sels dissous proche de la saturation (> 50 g/L), généralement mais non exclusivement du chlorure de sodium. Il s'agit d'un flux salé industriel ou eau usée,
- Une eau salée (30-50 g/L),
- Une eau saumâtre (0,5 à 30 g/L).

La difficulté de traitement de cet effluent et la technologie à mettre en œuvre dépend de cette salinité et de la présence ou non de matières organiques.

2.2. Gisement des effluents salins en France et en Europe

Le Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer recueille chaque année les données relatives aux émissions de polluants dans l'air, l'eau, le sol et les déchets des installations classées. Ces données sont utilisées pour recenser les principaux rejets et transferts de polluants déclarés par :

- les principales installations industrielles,
- les stations d'épuration urbaines de plus de 100 000 équivalents habitants,
- certains élevages.

Elles sont accessibles sur le site du Ministère qui héberge le registre français des émissions polluantes sur internet (iREP) au lien <http://www.georisques.gouv.fr/dossiers/irep-registre-des-emissions-polluantes>.

iREP est une ressource clé pour répondre aux exigences du Protocole international PRTR (Pollutant Release and Transfer Register) sur les registres des rejets et transferts de polluants. Le registre européen des rejets et des transferts de polluants dit Registre E-PRTR est consultable sur <http://prtr.ec.europa.eu>.

Les registres français et européen permettent d'accéder aux flux de sels (chlorures, sulfates et fluorures) rejetés dans l'eau (Figure 1).

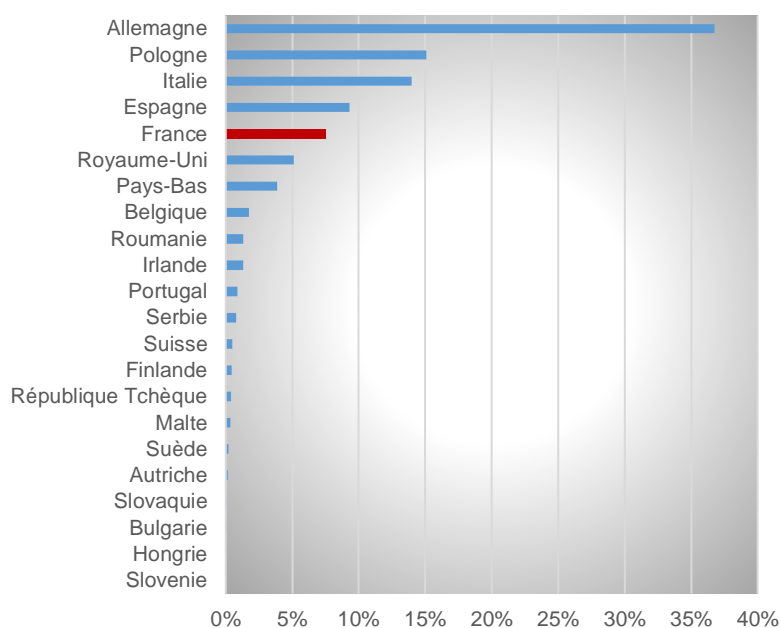


Figure 1 : Répartition des émissions de chlorures dans l'eau par pays référencé dans le registre européen E-PRTR en 2014 [2]

En Europe, l'Allemagne est le pays le plus émetteur de chlorures avec 6 807 250 tonnes rejetées dans l'eau en 2014 soit près de 40% des émissions globales européennes. La France est le 5^e émetteur avec 1 387 720 tonnes rejetées dans l'eau soit 7,5 % des émissions.

Les chlorures représentent 79% des sels rejetés dans l'eau contre 21% pour les sulfates et moins de 1% pour les fluorures avec 618 tonnes rejetées par an (Figure 2).

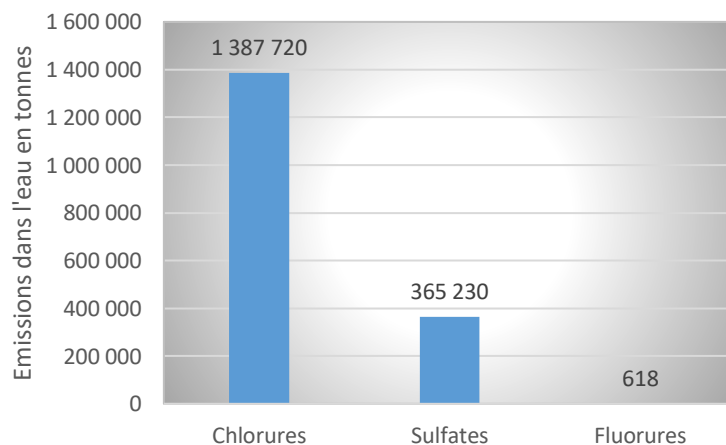


Figure 2 : Tonnages de sels rejetés dans l'eau en France en 2014 [3]

Les sels sont principalement rejetés dans les bassins les plus industrialisés : Rhin Meuse et Rhône Méditerranée (Figure 3).

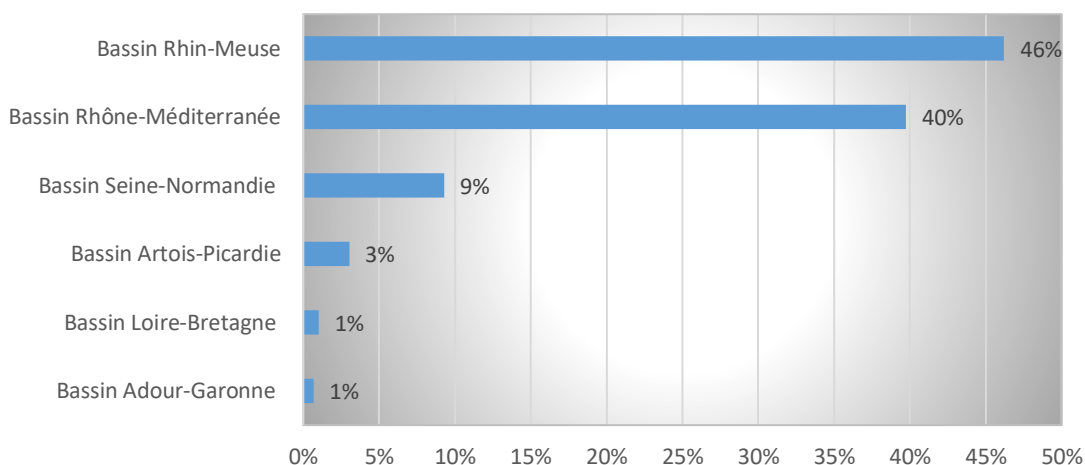


Figure 3 : Répartition des émissions de chlorures dans l'eau par bassin hydrographique métropolitain en 2014 [3]

Les 2 entreprises générant le plus d'émissions de chlorures (domaine de la chimie et parachimie) sont dans le département Meurthe-et-Moselle (Rhin Meuse). Les 3 autres entreprises fortement émettrices (domaine de la chimie et parachimie) se trouvent dans le bassin Rhône Méditerranée: Bouches-du-Rhône (13) et Jura (39).

En Europe, l'Allemagne est le plus fort émetteur de chlorures dans l'eau tandis que la France apparaît comme le 5^e pays émetteur.

En France, les chlorures sont les sels les plus rejetés dans l'eau. En regardant la situation géographique, les bassins Rhin-Meuse et Rhône-Méditerranée en sont les plus grands récepteurs. Ces émissions s'expliquent par la présence d'usines de la chimie et de la parachimie dans ces zones.

2.3. Les différentes activités productrices d'effluents salins

2.3.1. Les consommations de sels (NaCl) en France [4]

Le comité des Salines de France réalise des statistiques sur les ventes de chlorure de sodium au plan national. Ces chiffres tiennent compte des données des entreprises exploitant des gisements souterrains de sel ou des marais salants, qui sont membres du Comité des Salines de France ainsi que les statistiques des entreprises non membres.

En France, la production de sel comprend la production de [4]:

- Sels par dissolution : le sel des gisements souterrains est dissous par injection d'eau douce afin d'obtenir une saumure remontée en surface pour être évaporée selon la technique du sel ignigène. La saumure est essentiellement utilisée comme matière première de l'industrie chimique pour la production de chlore et de soude en particulier. En 2013, la production de sels par dissolution s'élève à 5 168 900 tonnes,
- Sels cristallisés : en 2013, 2 097 100 tonnes de sels cristallisés ont été vendues sur le marché intérieur français (importations comprises, exportations déduites).

Près de la moitié des ventes de sels cristallisés est destinée à l'industrie dont la chimie avec 21% des ventes de NaCl en 2009 (Figure 4). Les ventes de NaCl pour le déneigement s'élèvent à 29% des ventes totales de sels cette même année. L'agriculture (complément alimentaire, conservation du fourrage) représente 15% des ventes contre 11% pour l'alimentation humaine.



Figure 4 : Répartition des ventes de sels cristallisés (NaCl) en France par secteurs d'activités (importations comprises) en % des ventes totales de sel cristallisé en France (2009) d'après les producteurs de sel [4]

Le coût moyen de la tonne de sel en vrac utilisé pour le salage des routes (modulé en fonction de la qualité du sel, du coût de transport et de la quantité livrée) avoisine 80 € TTC/tonne [5].

2.3.2. Les rejets d'effluents salins

Le registre iREP permet d'identifier les émissions dans l'eau par secteur d'activité pour les chlorures, sulfates et fluorures (Tableau 2) et (Figure 1).

Tableau 2 : Flux de sels émis dans l'eau en 2014 en France (tonnes/an)

Activités	Chlorures	Sulfates	Fluorures	Global Sels
Chimie et parachimie	1 045 130	165 040	85	1 210 255
Station d'épuration urbaine de plus de 100 000 habitants	307 130	162 630	324,26	470 084
Déchets et traitements	21 070	28 560	53,53	49 684
Agro-alimentaire et boissons	9 990	1 960	0	11 950
Sidérurgie, métallurgie, coke, industrie minérale	4 400	4 740	87	9 229
Industries extractives		2 300	3	2 300
Pétrole et gaz			45	45
Mécanique, traitements de surfaces			21	21
Global	1 387 720	365 230	618	1 753 568

L'industrie de la chimie et de la parachimie est l'activité la plus émettrice d'effluents salins avec 69% du tonnage de sels rejetés dans l'eau en 2014 correspondant à 1 210 255 tonnes. Les rejets de stations d'épuration urbaine de plus de 100 000 habitants représentent 27% du tonnage de sels rejetés. Il est à noter que ces stations peuvent absorber des flux salins d'industriels raccordés. L'activité déchets et traitement représente 3% du flux émis alors que le secteur agro-alimentaire et boissons représente moins de 1% des émissions.

Les secteurs d'activité Sidérurgie/métallurgie/coke/industrie minérale, Industries extractives, Pétrole et gaz et Mécanique/traitement de surfaces représentent au global moins de 1% des flux émis dans l'eau en 2014. Ils sont représentés sous l'intitulé « autres secteurs » dans la Figure 5.

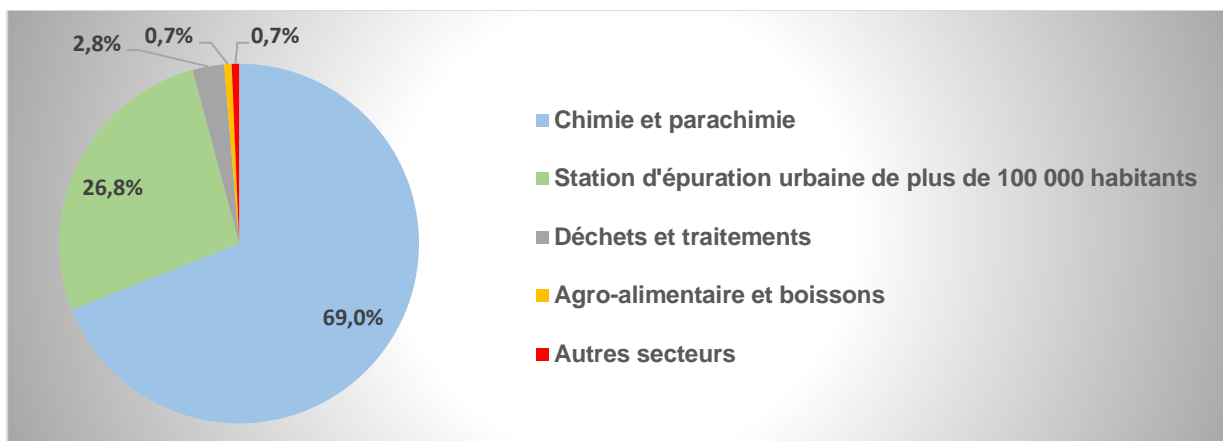


Figure 5 : Répartition des émissions dans l'eau de sels (chlorures, sulfates et fluorures) par secteur d'activité en 2014 [3]

Les flux comptabilisés dans ces registres n'intègrent pas l'ensemble des effluents salins générés. Toutes les entreprises ne renseignent pas ce registre pour les paramètres sels (chlorures, sulfates, fluorures), de plus certains effluents fortement concentrés ne sont pas traités sur le site producteur mais en centre spécialisé. Ces effluents sont alors traités par évapo-incinération, incinération, évaporation ou traitement physico-chimique. Toutefois, les flux de sels rejetés dans l'eau par ces effluents peuvent être déclarés après traitement par les centres spécialisés. C'est en particulier le cas de la filière physico-chimique qui ne permet pas d'éliminer certains sels à l'exemple des chlorures qui seront présents au niveau du rejet et peuvent être intégrés dans les émissions référencées par les registres français et européens. De même, la filière incinération ou évapo-incinération peut générer des rejets d'effluents salins au niveau du lavage des gaz de combustion. Les sels rejetés au milieu par ces filières peuvent être déclarés par les centres eux-mêmes.

Deux voies alternatives sont aussi mises en œuvre :

- L'injection en puits profonds à l'exemple de C4000 en Aquitaine,
- La valorisation via une filière complète de purification de la saumure. C'est l'activité réalisée par le centre Resolest. La capacité autorisée de l'installation est pour le traitement des fumées de l'industrie et les sels industriels de 15 000 tonnes par an [6].

Les sources d'effluents salins sont détaillées ci-après par activité :

✓ Chimie et parachimie

Les industries chimiques et particulièrement celles du secteur de la production de chlore et de soude, mais aussi les industries pharmaceutiques, génèrent, en plus des émissions de gaz et de déchets solides, des effluents liquides fréquemment concentrés en sels [7].

En 2014, les 5 plus forts émetteurs de chlorures dans l'eau sont des entreprises de la chimie et en particulier des producteurs de chlore, soude, hydrogène, carbonate de sodium, bicarbonate de sodium et sulfate de sodium.

Il s'agit de :

- Solvay Carbonate France Usine de Dombasle (54110 Dombasle-sur-Meurthe),
- Novacarb - Usine De La Madeleine (54410 Laneuveville-devant-Nancy),
- Solvay Electrolyse France (39500 Tavaux),
- Kem One Fos Sur Mer (ex Arkema Chlore Soude) (13773 Fos-sur-Mer),
- Kem One Lavera (13117 Martigues).

Ces entreprises représentent 67% des émissions de chlorures en France en 2014 correspondant à près de 930 000 tonnes rejetées.

Le principal effluent des fabriques de carbonate de sodium par le procédé Solvay est la lessive finale obtenue lors de la récupération de l'ammoniac par le lait de chaux. Elle contient en moyenne 30 g/L de chlorures (soit 50 g/L de chlorure de sodium). Les sels sont rejetés au milieu naturel dans le respect des arrêtés propres aux entreprises d'après Solvay et Novacarb [8].

✓ Stations d'épuration urbaines de plus de 100 000 habitants

Les sels entrant dans les stations d'épuration urbaine sont essentiellement liés aux rejets domestiques (en particulier liés à la présence de sels dans l'eau potable) et aux rejets des industriels raccordés.

Le groupement GIS BioSTEP a par ailleurs identifié d'autres sources de chlorures dans les stations à l'exemple [9] :

- De l'intrusion d'eau de mer dans les réseaux d'assainissement (littoral),
- Du salage des chaussées en période hivernale. Ces apports peuvent se faire dans le cadre de réseaux unitaires qui dirigent une partie des eaux pluviales vers les stations. En 2013, les ventes de fondants routiers (tous sels confondus) se sont élevées à 1 400 000 tonnes d'après Asselvia [10],
- De l'apport de chlorures liés au process : les ajouts de FeCl_3 pur pour la déphosphatation physico-chimique apportent des chlorures. Les quantités mises en jeu sont limitées.

Les flux de sels rejetés par cette activité peuvent être élevés à l'exemple de la station d'épuration urbaine de l'agglomération parisienne qui a rejeté 54,3 tonnes de chlorures en 2014. Il s'agit de la station la plus émettrice en 2014, elle représente, sur l'activité stations d'épuration de plus de 100 000 habitants, 18% des rejets de chlorures et 40% des rejets des sulfates. Ces flux de sels sont essentiellement liés aux débits importants d'eau rejetés pour des concentrations faiblement élevées. La station traite chaque jour 1 500 000 m^3 ce qui correspond à une concentration en sels de 100 mg/L et 120 mg/L respectivement pour les chlorures et les sulfates [11].

✓ L'activité déchets et traitement

Les flux de sels inventoriés sous cette activité correspondent aux rejets des centres de traitement et des stations d'épuration collectives (Tableau 3).

Tableau 3 : Etablissements référencés dans le registre français pour les émissions de sels dans l'eau pour l'année 2014 [3]

Etablissement	Localisation	Chlorures	Sulfates	Fluorures
Gepeif	69190 Saint-Fons	x	x	
Sita Rekem Site De Roussillon	38150 Roussillon	x	x	x
Station D'épuration De Marquette Lez Lille	59520 Marquette-lez-Lille	x	x	x
Trédi	01152 Lagnieu	x		x
Trédi	38150 Salaise-sur-Sanne	x		x
Site De Neutralisation De L'Ochsenfeld	68800 Vieux-Thann		x	
Station De Traitement Des Eaux Biodégradables De Lacq	64170 Lacq		x	x
Areva Mines - Station De Bellezane	87250 Bessines-sur-Gartempe			x
Gie Chimie Salindres	30340 Salindres			x
Sedibex	76430 Sandouville			x

Les effluents traités par ces établissements sont généralement des effluents concentrés en sels. Il peut s'agir des concentrés de pollution générés par le traitement des effluents sur les sites industriels. En effet, l'amélioration des performances de traitement des technologies utilisées en traitement de l'eau conduit à une concentration des flux de polluants à traiter en particulier sur le paramètre salinité. Ces saumures sont généralement produites par des procédés de type filtration membranaire, échange d'ions ou évapo-concentration. Le développement des filières dites de zéro rejet liquide sur site amène de plus à augmenter l'utilisation de ces procédés performants. Les concentrats se chargent par conséquent en sels et autres composés dépendant de leur origine (eau potable, industrie).

Compte tenu de la complexité de ces flux chargés en sels et potentiellement en matière organique, leur traitement se fait généralement dans des centres spécialisés et non sur le site de l'industriel producteur.

D'après (Gonzales et al, 2012), les concentrats d'osmose inverse sont faiblement chargés en matière organique (60 à 184 mg/L DCO), en revanche ils présentent une salinité élevée. Celle-ci s'établit entre 1,1 et 50,2 g/L. De part leur composition chimique, les concentrats ne sont pas traités par des procédés biologiques [12].

Les éluats de résines échangeuses d'ions issus de la phase de régénération contiennent des concentrations élevées en sels, 100 à 200 g/L de TDS, avec les cations et anions retenus par les résines [13]. Ces éluats sont pour partie traités par les sites industriels producteurs via des filières de type physico-chimique ou évapo-concentration et pour partie en centre spécialisé.

Les installations de stockage de déchets génèrent aussi des effluents potentiellement salés. Les eaux météoritiques percolent à travers les déchets stockés. Ces eaux appelées lixiviats se chargent de polluants organiques et minéraux au contact des déchets qui libèrent une partie de leur humidité et de leurs polluants. Les caractéristiques de ces lixiviats sont très variables selon le type de déchets stockés, les conditions météoritiques et la durée de stockage des déchets. Les lixiviats jeunes (déchets stockés récemment), en phase acidogène présentent un pH acide et une matière organique potentiellement biodégradable au contraire des lixiviats vieux (déchets stockés depuis longtemps) dont la matière organique a été dégradée. Des toxiques peuvent être présents dans ces effluents limitant l'applicabilité d'un traitement biologique. Les caractéristiques des lixiviats ont été étudiées par Rowe & Al (1997), elles sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques des lixiviats jeunes et vieux [14]

Composition/caractéristique	Lixiviat jeune	Lixiviat vieux
Eau	95 %	99 %
Composés inorganiques (dissous et en suspension)	3 %	1 %
Composés organiques (dissous et en suspension)	2 %	0,5%
DCO	23 000 ppm	3 000 ppm
DBO ₅	15 000 ppm	180 ppm
pH	5,2 – 6,1	7,2-8,0

Ces effluents sont traités selon leurs caractéristiques par des traitements de type biologique, physico-chimique et de plus en plus par des traitements de type filtration membranaire ou évapo-concentration.

L'ADEME en 2001 avait étudié les rejets d'effluents salins dans l'environnement. Cette étude réalisée par ANTEA avait montré que les flux de chlorures et de sulfates générés par les lixiviats étaient négligeables par rapport aux autres flux salins identifiés [15].

✓ Agro-alimentaire et boissons

L'utilisation du sel est nécessaire à la conservation des aliments. Le sel est un agent bactériostatique et antibactérien qui justifie son utilisation dans la conservation et/ou dans le processus de fabrication de nombreux produits alimentaires. La méthode de salage la plus utilisée est le saumurage. Celui-ci produit des effluents chargés en matières grasses, protéines mais aussi en sel NaCl.

Plusieurs secteurs de l'industrie agroalimentaire produisent des effluents chargés en sels et en particulier :

- La salaisonnerie de viande (et de poissons),
- La fromagerie,
- La conserverie : le sel est utilisé comme exhausteur de goût et conservateur, comme agent de déshydratation et comme inhibiteur d'enzymes responsables d'un brunissement des légumes par exemple,
- L'industrie de la mer (poissonnerie) : les procédés courants qui contribuent à la production d'effluents pendant la transformation du poisson sont le séchage, la fermentation, la mise en conserve et le fumage. Les eaux usées de transformation du poisson sont caractérisées par de fortes concentrations en DBO₅ (100 - 3 000 mg/L), DCO (1 000 - 18 000 mg/L) et azote (80 – 1 000 mg/L) (Chowdhury, Viraraghavan, & Srinivasan, 2010).

✓ Autres secteurs

Les activités recensées sous l'intitulé « autres secteurs » correspondent à :

- La sidérurgie, métallurgie, coke, industrie minérale,
- La mécanique et traitement de surface,
- Les industries extractives.

Dans l'industrie minière, les effluents présentent généralement des concentrations élevées en sulfates en présence de métaux. La principale difficulté avec ces eaux usées réside dans le fait qu'elles doivent être traitées longtemps après l'arrêt des activités de production de la mine [1].

Deux établissements sont référencés sous cet item dans le registre français pour les émissions de sels dans l'eau.

Il s'agit de :

- Imerys Refractory Minerals Glomel (21110 Glomel) pour le rejet de 2 300 tonnes de sulfates en 2014,
- Arc International France - Site Industriel D'Arques (62510 Arques) pour le rejet de 2 520 kg de fluorures en 2014.

- Le pétrole et gaz

La production de gaz et de pétrole génère des quantités importantes d'eaux polluées par des hydrocarbures. Ces eaux appelées « eaux de production » sont liées aux eaux de gisement (eau présente naturellement dans les réservoirs) et à l'injection d'eau utilisée pour améliorer la récupération des hydrocarbures. La concentration en sels diffère d'un puits à l'autre et peut varier de quelques grammes par litre à 350 g/L (sodium, chlorures, calcium, magnésium, sulfates...). Les eaux de production sont principalement générées à l'étranger et peu de puits sont encore en fonctionnement en France. En 2014, la France a produit 766 474 tonnes de pétrole. « Les deux tiers de la production sont assurés par dix gisements dont la production unitaire est supérieure à 20 000 tonnes. Parmi ceux-ci, quatre concentrent près de 40% de la production nationale : Parentis et Cazaux en Aquitaine, Champotran et Itteville dans le bassin parisien » [16].

L'activité de raffinage génère des effluents en particulier pendant le dessalage du pétrole ou lors des étapes de distillation et vapocraquage par exemple. Les dessaleurs utilisés pour éliminer les sels, les acides naphthéniques et plus généralement l'eau du pétrole brut génèrent des eaux usées à traiter. Leurs salinité s'établit entre 2 et 15 g/L [17]. Seuls les rejets de fluorures sont référencés sous l'activité pétrole et gaz dans le registre français. Les émissions s'élèvent à 45,7 tonnes en 2014 correspondant à 7% du flux global de fluorures rejetés.

Les secteurs d'activité les plus consommateurs de chlorure de sodium en France sont l'industrie de la chimie suivie du déneigement, de l'agriculture, puis de l'agroalimentaire.

Les effluents salins en France sont rejetés principalement par la chimie/parachimie qui représente 69% des rejets de chlorures, sulfates et fluorures contre 27% pour les grandes stations d'épuration et 3% pour l'activité déchets et traitement.

Les activités chimiques fortement émettrices sont liées à la production de chlore, soude, hydrogène, carbonate de sodium, bicarbonate de sodium et sulfate de sodium.

Pour les stations d'épuration, les sels rejetés sont principalement liés aux rejets domestiques (présence de sels dans l'eau potable) et aux rejets des industriels raccordés. D'autres sources peuvent être toutefois identifiées avec l'intrusion d'eau de mer dans les réseaux et les apports liés aux eaux de pluies chargées en sels issus du salage des routes pour les réseaux unitaires.

L'activité déchets et traitement rejette aussi des sels qui ne sont pas éliminés par les procédés utilisés pour le traitement d'autres polluants tel que les organiques et les métaux.

Les effluents salins des industries agroalimentaires sont essentiellement liés à l'utilisation de sel pour la fabrication et la conservation des aliments.

D'autres secteurs comme la sidérurgie, la métallurgie, le traitement de surface, etc, sont aussi concernés, dans une moindre mesure, par le rejet d'effluents salins.

3. Procédés de traitement adaptés aux effluents salins

La désalinisation sélective poussée de ces effluents peut nécessiter la mise en place d'une filière complète de traitement (Figure 6).

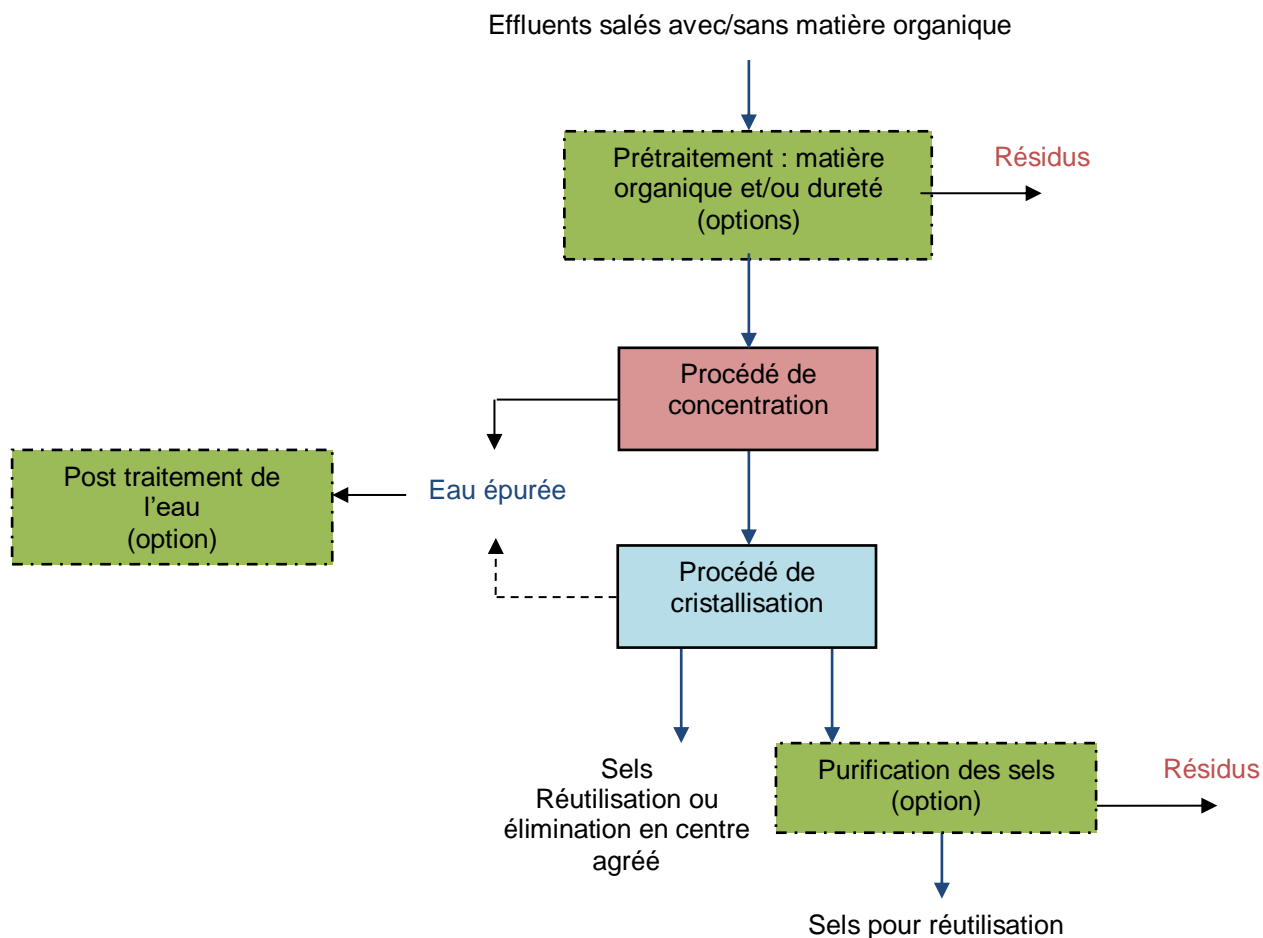


Figure 6 : Filière de désalinisation des effluents salins

La volonté de valoriser les sels obtenus par les procédés de concentration/cristallisation nécessite dans le cas d'effluents complexes la mise en place de traitements complémentaires. Ces traitements peuvent être placés en amont de la filière pour l'élimination :

- de la matière organique par des procédés d'oxydation/oxydation avancée ou des traitements biologiques. L'épuration biologique ne sera applicable que pour des effluents non toxiques et biodégradables présentant une salinité assez stable pour ne pas provoquer de dysfonctionnement de la biologie (cf. 3.4.1). Cette option peut être intéressante pour réduire la charge organique d'effluents agroalimentaires avant des traitements plus poussés de type filtration membranaire ou évapo-concentration.
- des composés pouvant générer un risque d'entartrage pour les procédés membranaires ou thermiques. Des prétraitements physico-chimique (cf 3.1.1) sont généralement utilisés pour éliminer les composés pouvant réduire les performances du système. Il s'agit d'éliminer les sels entartrant (dureté) à l'exemple du carbonate de calcium, du sulfate de calcium, du fluorure de calcium et de la silice. Ces prétraitements consistent généralement en une précipitation à la chaux ou au carbonate de sodium suivie d'une acidification et d'une filtration multimédia ou membranaire.

- des matières solides et huiles. Ces matières sont sources de colmatage pour les unités de traitement. Un prétraitement est alors réalisé, il peut combiner un ou plusieurs procédés en fonction des composés présents et des objectifs de traitement. Il s'agit généralement de procédés de coagulation/floculation - décantation/flottation et filtration (filtre à sable, filtre poche, microfiltration/ultrafiltration).

Des traitements peuvent aussi être placés en aval pour affiner la qualité de l'eau traitée et purifier les sels.

Cette étude se focalise sur les procédés de traitements existants et émergents pour désaliniser des effluents en présence ou non d'organiques. Les procédés de traitement de la matière organique pouvant fonctionner en présence de sels à l'exemple des procédés d'oxydation avancée ne sont pas étudiés.

Les procédés intégrés dans l'étude sont présentés dans le tableau ci-après.

Tableau 1 : Procédés de concentration et de cristallisation des effluents salins

Traitements physico-chimique	Précipitation physico-chimique Résines échangeuses d'ions Extraction liquide-liquide
Procédés membranaires	Nanofiltration Osmose Inverse et procédés d'osmose avancée Electrodialyse et électrodialyse inverse Electrodialyse par métathèse Osmose Directe Distillation membranaire
Procédés thermiques	Evaporation naturelle accélérée Humidification Déshumidification Evapo-concentration Cristallisation DyVar Congélation Précipitation en conditions supercritiques
Autres	Désulfatation biologique Déionisation capacitive

Chaque procédé présenté fait l'objet d'une évaluation de sa maturité. Le développement technologique des procédés du laboratoire à l'échelle industrielle, peut être estimé par un indice dénommé TRL (ou Technology Readiness Level) dont l'échelle d'évaluation est présentée en Annexe 1.

La désalinisation des effluents nécessite généralement de combiner différents procédés de concentration voire de cristallisation pour aller jusqu'à la production de sels. Selon la complexité de l'effluent à traiter, des prétraitements peuvent être nécessaires pour éliminer en amont la matière organique, les éléments entartrant, les matières solides et les huiles.

De même, en aval, l'eau épurée et les sels pourront nécessiter des traitements complémentaires pour atteindre les spécifications liées à leur réutilisation.

3.1. Traitements physico-chimiques

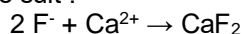
3.1.1. Précipitation physico-chimique

3.1.1.1. Précipitation des fluorures

Les fluorures sont présents dans des effluents de divers secteurs industriels et en particulier dans le domaine de l'incinération (lavage de gaz), la métallurgie, l'aluminium, l'industrie de l'acide phosphorique, la fabrication du verre, etc [18].

La chaux est généralement utilisée pour les neutraliser. Il est possible d'utiliser en complément du chlorure de calcium si de faibles valeurs résiduelles de fluor sont requises.

La réaction de précipitation s'écrit comme suit :



A ce stade, les concentrations résiduelles en fluorures sont généralement comprises entre 15 et 30 mg/L pour des effluents salins [19].

La chaux va également réagir avec les ions magnésium et aluminium présents dans l'effluent formant ainsi des hydroxydes de magnésium et d'aluminium ($Mg(OH)_2$ et $Al(OH)_3$). Ces hydroxydes vont adsorber les fluorures encore en solution permettant d'atteindre une concentration résiduelle en fluorure de 2 à 4 mg/L [18].

Le dimensionnement des installations pour la précipitation des fluorures est similaire à celui des installations de décarbonatation avec des temps de réaction plus longs [18].

La précipitation des fluorures par la chaux peut se faire dans des réacteurs à lit fluidisé composés de sable. Grâce à l'ajout de chaux ou de chlorure de calcium, les fluorures en solution cristallisent sous forme de fluorure. Les grains formés sont récupérés par décantation et remplacés par du sable « neuf » [20].

3.1.1.2. Désulfatation

(Bowell, 2000) recommande l'utilisation d'un traitement physico-chimique pour le traitement des concentrations en sulfates supérieures à 10 g/L, pour des concentrations plus faibles l'osmose inverse et l'échange d'ions peuvent être étudiées [21].

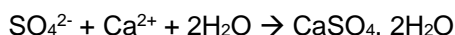
La précipitation des sulfates est généralement réalisée par addition de calcium (chaux, chlorure de calcium) voire de chlorure de baryum ou par ajout de carbonate de baryum (barytage) en milieu acide.

Chlorure de baryum

La précipitation est réalisée avec du $BaCl_2$ qui est toutefois rarement utilisé en raison de son coût. Les réactifs à base de baryum présentent de plus un caractère toxique [22]. Des solubilités résiduelles inférieures à 20 mg/L peuvent être obtenues [18].

Addition de calcium avec ou sans sels d'aluminium

Ce procédé concerne les effluents contenant de fortes quantités de SO_4^{2-} . La technique la plus fréquente consiste à faire précipiter le gypse en ajoutant de la chaux (eaux acides) ou du $CaCl_2$ (saumures) pour l'apport d'ions calcium qui réagit avec les sulfates selon la réaction suivante :



Les teneurs résiduelles en SO_4^{2-} dépendent de la salinité des eaux mais aussi de l'excès de calcium. Des concentrations de 2 à 3 g/L peuvent être obtenues en épuration de saumure (recours au $CaCl_2$) et 1,5 à 2,5 g/L pour des eaux acides (neutralisation à la chaux, sans recours au $CaCl_2$) [18].

Des essais réalisés sur des eaux usées d'une usine métallurgique ont permis d'obtenir des concentrations en sulfate après traitement à la chaux de 2,25 g/L pour une concentration initiale de 29,1 g/L soit un abattement de plus de 92% [23].

Des traitements complémentaires à l'exemple de la nanofiltration peuvent être mis en œuvre pour atteindre des seuils plus faibles. Le retentat concentré en sulfates peut alors être traité par précipitation à la chaux. Ce procédé est commercialisé par Veolia sous le nom LoSO4™ (Figure 7).

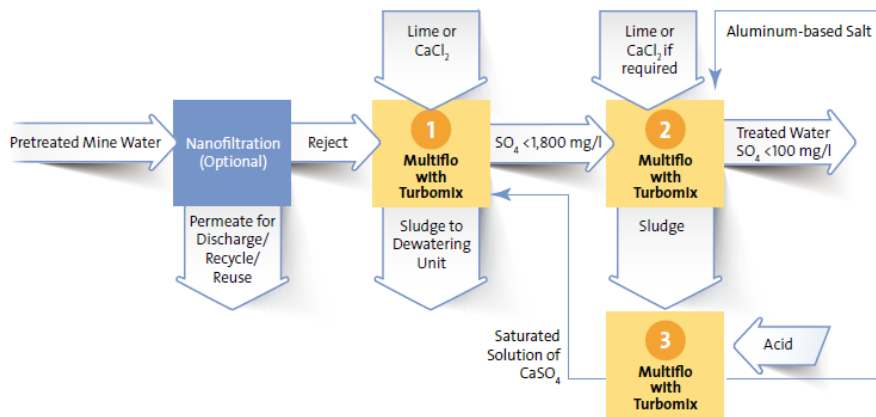


Figure 7 : Schéma de principe du procédé LoSO4™ [24]

Le retentat de NF est traité à la chaux ou au CaCl_2 pour abaisser la concentration en sulfates en dessous de 1800 mg/L. L'effluent est ensuite traité avec du calcium et un sel à base d'aluminium dans un second étage dit Multiflo/Turbomix qui met en œuvre une coagulation/floculation suivie d'une décantation lamellaire. Les sulfates sont alors précipités sous forme de sulfoaluminate de calcium hautement insoluble connu sous le nom d'Ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$). Cette étape réduit la concentration en sulfate dissous dans l'effluent traité à moins de 100 mg/L [24].

D'autres procédés existent et mettent en œuvre une filière comparable au procédé LoSO4™. Il s'agit des procédés :

- SAVMIN™ développé par un centre de recherche en Afrique du Sud. Water Solutions & Technologies South Africa et l'institut national des technologies minérales, Mintek, ont signé un accord de coopération en février 2012 pour développer la technologie SAVMIN™ de Mintek,
- Cost Effective Sulfate Removal (CESR) développé par la société américaine Hydrometrics mais non mis en œuvre à l'échelle industrielle,
- Outotec® développé par la société Outotec (Finlande) et appliqué pour l'industrie minière et métallurgique.

L'élimination des sulfates est réalisée par ajout de chaux pour la précipitation du gypse et des hydroxydes métalliques à pH élevé (entre 10 et 12) et ajout d'un sel d'aluminium pour la précipitation de l'Ettringite. Le réactif à base d'aluminium diffère selon le procédé utilisé (Hydroxyde d'aluminium pour SAVMIN™, aluminat de sodium pour Outotec®, réactif exclusif à Hydrometrics pour CESR). Une étape de précipitation de CaCO_3 et de neutralisation est ensuite réalisée par injection de CO_2 .

Les boues contenant l'Ettringite sont filtrées et épaissies. L'hydroxyde d'aluminium peut être recyclé par ajout d'acide sulfurique qui décompose l'ettringite. Veolia annonce une récupération des sels d'aluminium de 95%.

Les procédés SAVMIN et CESR permettent d'atteindre des performances élevées avec des teneurs de l'ordre de 100 à 200 mg/L de sulfate dans l'eau traitée.

L'efficacité du procédé Outotec® est présentée dans le graphique ci-après :

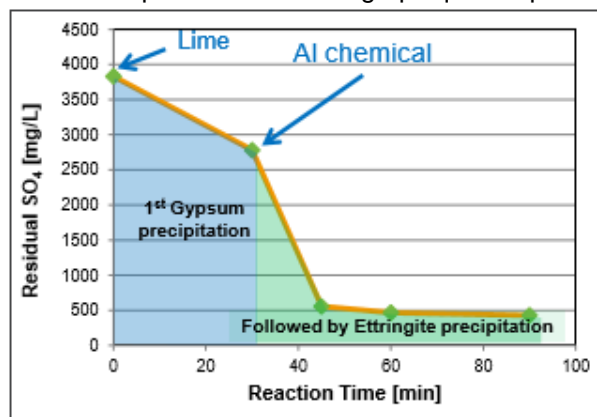


Figure 8 : Performances du procédé Outotec® [25]

La précipitation d'ettringite permet d'améliorer les performances d'abattement des sulfates qui passent de 3830 mg/L à 430 mg/L.

Un tableau comparatif des procédés désulfatation a été établi en 2003, présentant l'efficacité de ces traitements et leur coût (Tableau 5).

Tableau 5 : Taux d'abattement et coûts en fonction du type de traitement de désulfatation [26]

	SAVMIN™	Chaux	CESR
Année	1999 - 2001	2001	2001 ?
[SO ₄] initiale	649 mg/L	3 000 mg/L	29 100 mg/L
[SO ₄] finale	69 mg/L	1 219 mg/L	190 mg/L
Elimination sulfates	580 mg/L	1 781 mg/L	28 910 mg/L
Coût d'investissement	0,31 M\$ pour 10 000 m ³ /jour	Non connu	Non connu
Coût d'exploitation	0,17 \$/m ³	0,10 \$/m ³	0,79 \$/m ³
	0,29 \$/kg sulfate éliminé	0,06 \$/kg sulfate éliminé	0,03 \$/kg sulfate éliminé

Seuls les coûts des produits chimiques sont intégrés dans cette évaluation. Le coût du traitement dépend des produits chimiques mis en œuvre et des concentrations de sulfates éliminés.

Plus la concentration en sulfates est élevée, plus le coût de traitement unitaire (en \$/kg sulfate éliminé) est bas. C'est ce qui explique le plus faible coût d'exploitation du procédé CESR par rapport au procédé SAVMIN™ dans l'exemple présenté ci-dessus.

Le même constat est fait pour procédé Outotec® dont les coûts sont présentés ci-après.

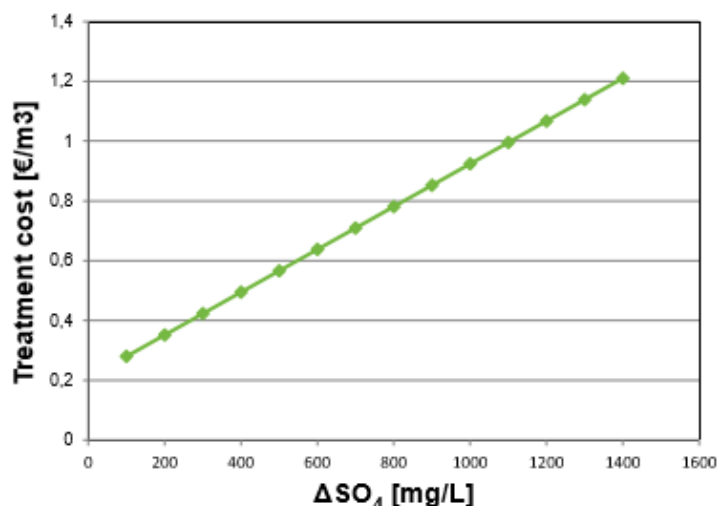


Figure 9 : Coût de traitement (produits chimiques) en fonction de la concentration en SO₄ éliminée par le procédé Outotec® (Outotec, 2014)

Le coût du traitement est compris entre 0,86 et 3 €/kg sulfate pour une élimination de 1400 et 100 mg sulfate/L respectivement. Ces coûts sont supérieurs à ceux présentés dans le Tableau 5 mais correspondent à des coûts récents relatifs à des unités industrielles.

3.1.1.3. Précipitation des phosphates

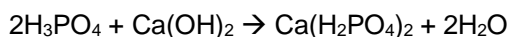
Les phosphates sont présents dans différents types d'effluents :

- Effluents d'usine d'engrais phosphatés (acide phosphorique)
- Eaux usées domestiques
- Purges de chaudières
- Circuits de refroidissement (polyphosphates et hexamétophosphates)

Il est possible de les précipiter par de la chaux (effluents acides) ou des sels d'aluminium ou de fer (effluents non acides).

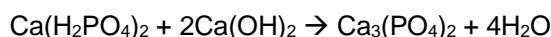
Pour la précipitation par la chaux, deux réactions sont possibles selon le pH initial:

- Précipitation à un pH de 6 à 7 selon la réaction :



Le dihydrogène-phosphate de calcium formé précipite rapidement mais sa solubilité résiduelle associée reste élevée avec 130 à 300 mg/L en P_2O_5 selon la température (soit 57 à 131 mg/L de phosphore total).

- Précipitation à un pH de 9 à 12 selon la réaction :

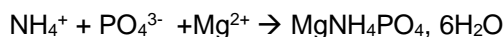


Cette seconde réaction forme du phosphate tricalcique qui a une faible solubilité résiduelle en P_2O_5 (quelques mg/L). Néanmoins, le P_2O_5 est sous forme colloïdale et décante lentement.

La présence de magnésium influence la solubilité du phosphate de calcium. En effet, elle augmente avec la concentration de magnésium pour un pH inférieur à 9 alors qu'à un pH supérieur à 10, le phosphate de calcium co-précipite avec le magnésium permettant d'atteindre des concentrations résiduelles inférieures à 1 mg/L.

Le phosphate peut aussi être précipité par ajout de sels d'aluminium ou de fer générant des sels d' AlPO_4 et de FePO_4 qui sont peu solubles et précipitent à l'état colloïdal. Le précipité est donc éliminé par floculation avec de l'hydroxyde métallique en excès. Avec des quantités de sels appliquées élevées, la concentration en P résiduelle est inférieure au mg/L [18].

Les phosphates peuvent également être éliminés en formant de la struvite (MgNH_4PO_4) selon la réaction suivante :



Dans le domaine du traitement de l'eau, l'élément limitant la formation de struvite est le magnésium. Le phosphore et l'azote sont habituellement présents dans l'eau des stations d'épuration. C'est la raison pour laquelle, il est généralement nécessaire d'ajouter le magnésium pour obtenir la formation de la struvite [27].

Veolia et Naskeo environnement ont développé leurs procédés de précipitation de la struvite (voir STRUVIA et Naskeo en §5.2.6.3).

3.1.1.4. Elimination de la dureté [28, 18]

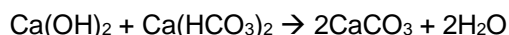
Elimination de la dureté temporaire

La décarbonatation à la chaux est utilisée pour éliminer la dureté temporaire (ou bicarbonatée) d'une eau et diminuer son alcalinité.

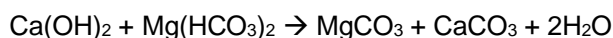
De la chaux hydratée est utilisée pour précipiter le calcium et le magnésium selon les réactions suivantes :

Premièrement : $2\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ en présence de CO_2 libre dans l'eau

L'hydrogénocarbonate de calcium formé réagit ensuite avec la chaux selon la réaction principale de décarbonatation :



La dureté liée au magnésium est aussi éliminée selon les réactions suivantes :



puis $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ en excès de chaux

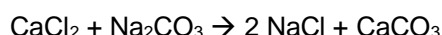
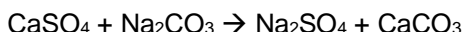
Le carbonate de calcium étant cristallin, il y aura un entartrage progressif en l'absence de germes de cristallisation. Mais si ces germes sont présents et en absence d'impuretés (polymères organiques, colloïdes, hydroxydes métalliques), le carbonate de calcium précipitera très rapidement.

La mise en œuvre de ce procédé nécessite donc de séparer la zone de traitement (mélange chaux et cristaux recirculé) de la zone de décantation où s'effectue la séparation des cristaux. Un coagulant et/ou un floculant est généralement utilisé en complément pour augmenter la vitesse de décantation.

Élimination de la dureté permanente

Ce procédé permet d'éliminer la dureté non carbonatée ou permanente, c'est-à-dire le calcium et le magnésium liés à des anions forts (sulfates, chlorures, nitrates...).

Le carbonate de sodium est généralement utilisé et intervient comme suit dans les réactions :

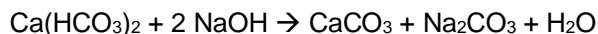


La précipitation de la dureté permanente peut être réalisée en association ou non avec la précipitation de la dureté temporaire. Dans ce cas, il faut utiliser de la soude caustique.

Précipitation par la soude caustique

L'élimination des ions calcium et magnésium peut être réalisée par précipitation à la soude. Les effets sont similaires au traitement conjoint de la chaux et du carbonate de sodium.

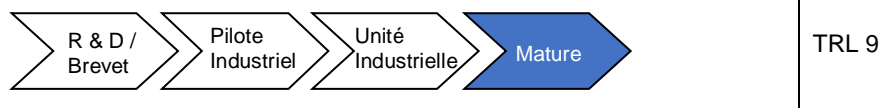
La réaction de précipitation s'écrit comme suit :



Il se forme alors du carbonate de calcium qui précipite (diminution de la dureté temporaire) et du carbonate de sodium qui va agir sur la dureté permanente comme décrit précédemment. L'utilisation de soude est donc recommandée pour diminuer l'alcalinité d'une eau dans le cas où la dureté permanente est suffisante pour réagir avec le carbonate de sodium formé.

Les procédés d'élimination de la dureté sont principalement utilisés en tant que prétraitement d'osmose inverse ou d'évapo-concentration pour limiter les phénomènes d'entartrage.

3.1.1.5. Synthèse

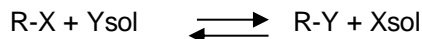
Précipitation physico-chimique	
Points clés	La précipitation est souvent utilisée en prétraitement d'autres procédés, notamment membranaires, afin de réduire les risques d'entartrage.
Maturité	
Prétraitement	Peu exigeant, neutralisation de l'acidité pour la précipitation des phosphates et fluorures
Produits chimiques	Ca(OH) ₂ , CaCl ₂ , NaOH et Na ₂ CO ₃ principalement
Impact environnemental	Faible consommation d'énergie Consommation de produits chimiques
Avantages	Bonnes performances d'élimination Simplicité de mise en œuvre Démarrage et arrêt du traitement en fonction des besoins
Inconvénients et facteurs limitants	Production de boues difficilement valorisables
Fournisseurs	Veolia, Outotec, Ovive, GE Water, Suez

3.1.2. Résines échangeuses d'ions

3.1.2.1. Principe

Un échange d'ions est un procédé par lequel les ions contenus dans une solution sont éliminés pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge électrique. Le procédé d'échange d'ions peut donc être défini comme un échange réversible d'ions, entre un solide (résine sous forme de billes ou poudre) et un liquide.

La réaction d'échange peut s'écrire comme suit :



R : Squelette de la résine

X : ion préalablement fixe sur la résine.

Ysol : ion indésirable présent dans la solution à traiter

Y : ion fixé par la résine

Xsol : ion rejeté dans la solution

Les résines échangeuses d'ions sont, dans certaines conditions, capables de fixer sélectivement un ou plusieurs ions selon leur affinité [29] :

✚ Echangeurs de cations fortement acides (forme H⁺)

Cr³⁺ > Al³⁺ > Pb²⁺ > Fe²⁺ > Ca²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Mg²⁺ > Ag²⁺ > K⁺ > NH₄⁺ > Na⁺ > H⁺

✚ Echangeurs de cations faiblement acides (forme Na⁺)

H⁺ > Cu²⁺ > Pb²⁺ > Fe²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > NH₄⁺ > K⁺ > Na⁺

✚ Echangeurs d'anions fortement basiques (forme OH⁻)

Cyanures complexes métalliques > détergents anioniques > complexes EDTA > NO₃⁻
> HCrO₄⁻ > Cl⁻ > HCO₃⁻ > CN⁻ > OH⁻

✚ Echangeurs d'anions moyennement basiques (forme base libre)

OH⁻ > Fe(CN)₆⁴⁻ > Cu(CN)₄³⁻ > Ni(CN)₄⁻ > détergents anioniques > CrO₄²⁻ > SO₄²⁻ >
NO₃⁻ > SCN⁻ > Cl⁻ > F⁻

✚ Résines complexantes (forme H⁺)

Cu²⁺ > UO₂²⁺ > VO²⁺ > Hg²⁺ > Pb²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Co²⁺ > Cd²⁺ > Fe²⁺ > Be²⁺ > Mn²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > Sr²⁺
> Ba²⁺ > alcalins (K⁺, Na⁺).

Selon les objectifs de traitement, des résines cationiques et anioniques doivent être associées :

- en positionnant plusieurs réacteurs avec les résines cationiques et anioniques en série,
- dans un même réacteur dit lit mélangé.

Le phénomène est réversible, la résine est régénérée périodiquement afin de lui réattribuer sa capacité d'échange. La régénération consiste à faire traverser la résine par une solution très concentrée en réactifs de manière à inverser la réaction. Cette opération doit être suivie d'un rinçage destiné à éliminer la solution régénérante imprégnant le lit de résine.

La régénération peut se faire selon un mode à co-courant ou à contre-courant selon le sens de passage de la solution régénérante par rapport à la circulation de l'eau à traiter (Figure 10).

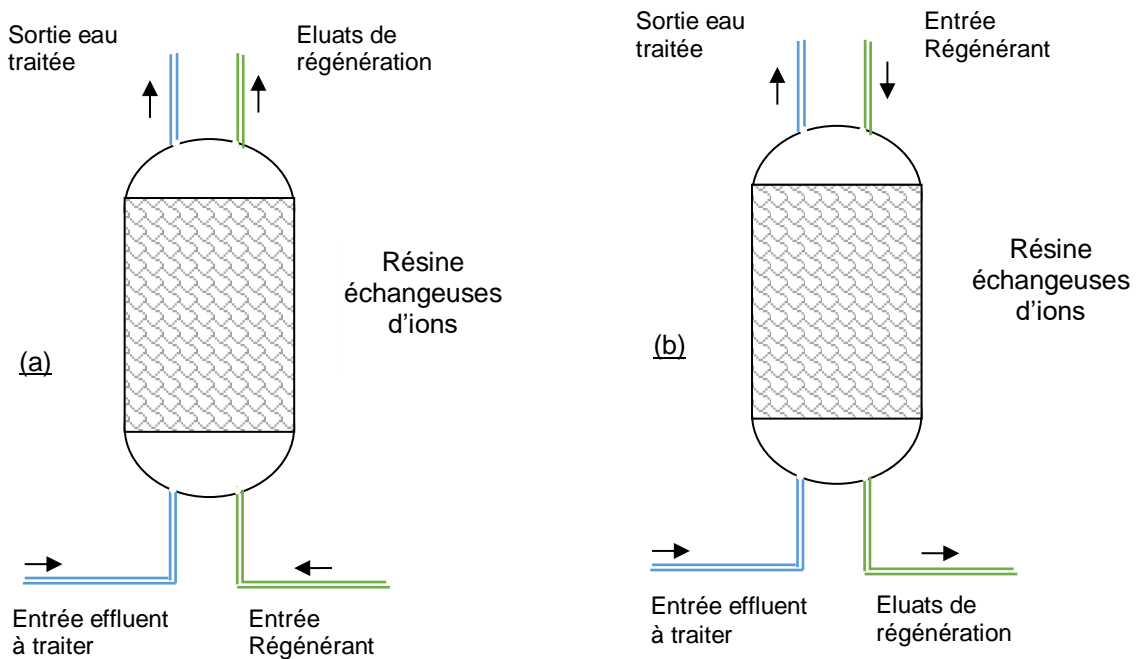


Figure 10 : Principe de régénération des résines échangeuses ions à co-courant (a) et contre-courant (b)

La régénération à contre-courant plus économe est aujourd'hui privilégiée. Elle permet en particulier de réduire la consommation en réactifs pour la régénération réduisant la production d'éluats. Ces résidus sont détoxiqués in situ (station physico-chimique) ou dans un centre de traitement spécialisé. Le volume moyen d'éluats générés est de l'ordre de 10 à 15 L/L résine en régénération à co-courant contre 6 L/L résine en contre-courant.

Cas particulier des échangeurs d'ions mobile

Lorsque les flux de polluants à traiter sont faibles, la solution des échangeurs d'ions mobiles peut être intéressante. Elle permet de s'affranchir de la gestion des éluats sur le site en confiant cette régénération à des structures spécialisées. Les échangeurs d'ions mobiles présentent généralement des volumes de résines de 50 à 100L.

3.1.2.2. Domaines d'application et mise en œuvre

Les résines échangeuses d'ions sont principalement utilisées pour la production d'eau de process (eau déminéralisée, adoucie ou décarbonatée) et la rétention des métaux dans les effluents générés par les activités de la chimie ou du traitement de surface. Elles peuvent aussi être utilisées en adoucissement d'effluent dans le cadre d'un prétraitement d'osmose inverse ou d'évapo-concentration.

Cette technologie est réservée au traitement d'effluents peu chargés pour limiter la quantité d'éluats générés. Les effluents traités présentent généralement une concentration en sels dans la gamme de 10 à 1000 mg/L [30]. (Colombano et al, 2010) réduisent cette gamme de salinité à des concentrations de l'ordre de 200 à 500 mg/L en précisant que des concentrations supérieures à 4 000 mg/L sont peu recommandées [31]. Dow Process & Water solutions propose une gamme de salinité comprise entre 10 et 600 mg/L pour l'applicabilité des résines [32].

Des prétraitements sont nécessaires pour prévenir la dégradation des résines et permettre un fonctionnement optimisé du traitement:

- La concentration en MES doit être inférieure à 50 mg/L [30] voire 10 mg/L pour prévenir le colmatage [31]. Une filtration par filtre à sable peut être adaptée.
- La précipitation de sulfate de calcium doit être contrôlée. Ceci peut se rencontrer en cas de fortes concentrations en calcium dans la solution à traiter (dans le cas d'une régénération à l'acide sulfurique),
- Les précipités de Fe et de Mn sont incompatibles avec le procédé [31].
- Les huiles et graisses doivent être éliminées pouvant bloquer totalement l'échangeur d'ions principalement les résines cationiques [29],
- La concentration en organiques doit être limitée à 30 mg/L de DCO pour ne pas diminuer l'efficacité des résines (enrobage des billes). Une filtration par charbon actif peut être adaptée,
- La présence de matière organique dans l'eau à traiter peut conduire à une contamination bactérienne des résines réduisant leur efficacité. Plusieurs solutions préventives ou curatives peuvent alors être étudiées en particulier la désinfection par UV.

Le suivi des résines nécessite de contrôler certains paramètres de fonctionnement et en particulier la conductivité qui permet de contrôler le niveau de saturation des résines.

3.1.2.3. Performances

Les rendements épuratoires des résines sont très élevés. La concentration en sels des effluents traités s'établit entre 0,1 et 10 mg/L (Brinkmann, Giner Santonja, Yukseler, Roudier, & Delgado Sancho, 2016).

Le bon fonctionnement des résines et leur durée de vie dépend de leur conditions d'utilisations.

La durée de vie des résines dépend d'un certain nombre de facteurs, la qualité de l'eau traitée et les objectifs de traitement, le type d'échange d'ions utilisé, la fréquence de régénération, la charge hydraulique sur la résine et le type de résine. La présence de certaines substances organiques, des oxydants et des métaux (tels que Fe et Mn) peut également diminuer considérablement la durée de vie de certaines résines, ainsi que la température élevée et les conditions hydrauliques extrêmes. Dans le traitement de l'eau, la durée de vie des résines échangeuses est de l'ordre de [33] :

- 4 à 8 ans pour les résines anioniques,
- 10 à 15 ans pour les résines cationiques.

Les résines échangeuses d'anions sont plus sensibles à la dégradation thermique que les résines échangeuses de cations.

Les résines perdent généralement plus de capacité la première année que les années suivantes. La fragmentation des billes de résines est augmentée sous l'action de turbulences excessives en opération ou pour des températures de fonctionnement inadaptées.

3.1.2.4. Données économiques

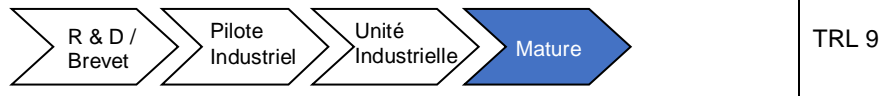
Les coûts de traitement par résines varient entre 0,10 et 0,70 €/m³ [31].

Les coûts d'investissement des échangeurs d'ions ont été identifiés par la société IRH dans le cadre d'une étude réalisée pour l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. Ces coûts sont estimatifs. Ils correspondent à une approche d'avant-projet sommaire et s'entendent hors taxes et hors honoraires. Ils ne prennent pas en compte les fournitures et travaux nécessaires pour l'amenée des utilités, prestations du personnel du maître d'ouvrage, et mission de maîtrise d'œuvre [34].

Tableau 6 : Coûts d'investissement des échangeurs d'ions [34]

Débit à traiter	Investissement (k€) Hors bâtiment
< 1 m ³ /h	15 -30 (sous traitance) + régénération (4 €/Lrésine et par régénération)
1 à 10 m ³ /h	50 - 150
10 à 20 m ³ /h	150 -250
20 à 40 m ³ /h	250 -400
40 à 60 m ³ /h	400 -600

3.1.2.5. Synthèse

Résines échangeuses d'ions	
Points clés	Salinité comprise entre 10 et 600 mg/L
Maturité	
Prétraitement	Filtre à sable, Adsorption sur charbon actif
Produits chimiques	Réactifs pour la régénération : H ₂ SO ₄ , HCl, NaOH ou NaCl selon le type de résine
Impact environnemental	Production d'un éluat de régénération à traiter soit sur site soit hors site Permet la réutilisation d'eau
Avantages	Fiabilité Performances élevées
Inconvénients et facteurs limitants	Nécessite un prétraitement adapté pour ne pas détériorer les résines (certaines pollutions sont irréversibles) Production d'éluats de régénération Limité aux faibles concentrations en sels
Fournisseurs	Afig'EO Engineering, Aquatec, Hytec Industrie, Ondeo Nalco, Permo, Proserpol, Prosoft, Dow

3.1.3. *Extraction liquide-liquide : Adionics [35] [36]*

3.1.3.1. Principe

L'extraction liquide-liquide est un procédé physico-chimique qui utilise les propriétés spécifiques d'un solvant pour extraire certains composés. L'extraction liquide – liquide appliquée aux sels est développée par la société Adionics (Advanced ionic solutions), startup française de 10 salariés créée en 2012.

Le procédé d'extraction, breveté sous le nom AquaOmnes®, est destiné au dessalement des effluents et de l'eau de mer. Le solvant mis en œuvre est une molécule organique fluoré dite Flionex® formulée à partir de plusieurs liquides ioniques. Ses principales propriétés sont :

- une faible solubilité dans l'eau,
- une densité élevée permettant sa séparation de l'eau par décantation,
- une inflammabilité réduite,
- une faible viscosité.

Il permet selon sa composition d'extraire l'ensemble des sels ou certains sels de manière spécifique (potassium ou Lithium par exemple).

L'extraction liquide-liquide est réalisée à température ambiante dans une première colonne (colonne d'extraction) suivie d'un décanteur permettant la récupération du Flionex® chargé en sels. La régénération est réalisée dans une deuxième colonne fonctionnant à 90-95°C pour permettre le relargage des sels par le solvant en présence d'eau. Cette eau correspond à une partie du flux dessalé (15-30%).

Des échangeurs thermiques eau/eau et Flionex®/Flionex® permettent d'optimiser les consommations énergétiques et d'élever ou d'abaisser la température des fluides en fonction de l'étape du procédé. Des énergies renouvelables peuvent être utilisées pour apporter l'énergie nécessaire à la compensation des pertes dans le process.

3.1.3.2. Domaines d'application et mise en œuvre

AquaOmnes® se positionne sur les effluents concentrés en sels (> 30 g/L) ou lorsqu'une séparation sélective des sels (type lithium) est recherchée. En deçà l'osmose inverse est plus compétitive.

Adionics a développé un pilote de 24 m³/j (Photo 1) pour le compte de Suez. Ce pilote avait pour objectif de démontrer la faisabilité de l'extraction liquide-liquide sur des eaux salées jusqu'à 70 g/L. Il a été opéré à partir de mars 2006 sur le site de Masdar (Emirats Arabes Unis) en prévision de la création de la ville.



Photo 1 : Démonstrateur de Masdar (Adionics)

Un deuxième prototype, d'une capacité de 50 à 100 m³/j, devrait être construit et démarré fin 2017 sur le site de Martigues (France). Le procédé n'a pas à ce jour de retour d'expérience à l'échelle industrielle.

3.1.3.3. Performances Données économiques

Les données économiques liés au procédé AquaOmnes® ne sont pas connues à ce jour. Adionics affirme que les consommations énergétiques du procédé seront en deçà des consommations des procédés classiques de dessalement (membrane, évaporation) pour la gamme de salinité visée.

3.1.3.4. Synthèse

Extraction liquide - liquide	
Points clés	Adapté au traitement d'effluents concentrés en sels (> 30 g/L) ou lorsqu'une séparation sélective des sels (type lithium) est recherchée. En deçà l'osmose inverse est plus compétitive.
Maturité	TRL 4-5
Prétraitement	Filtre à sable
Produits chimiques	Solvant d'extraction
Impact environnemental	Présence de solvant d'extraction dans l'eau traitée par solubilisation pouvant limiter les usages
Avantages	Possibilité de séparer sélectivement certains sels Dessalement de solution concentrée en sels Procédé peu énergivore comparativement aux procédés thermiques mis en œuvre pour des concentrations élevées en sels

Extraction liquide - liquide	
	Non limité par la présence d'organiques dans les effluents au regard des essais laboratoire réalisés à ce jour
Inconvénients et facteurs limitants	Technologie en développement Possible présence de solvant dans l'eau traitée
Fournisseurs	Adionics (France)

3.2. Procédés membranaires

La filtration membranaire permet de séparer un flux à traiter en un perméat (eau épurée) et un rétentat (concentré). La performance de la séparation dépend du type de membrane mis en œuvre qui peut être de la microfiltration (MF), de l'ultrafiltration (UF), de la nanofiltration (NF) et de l'osmose inverse (OI). Seules les membranes de NF et d'OI permettent la rétention des sels (Figure 11).

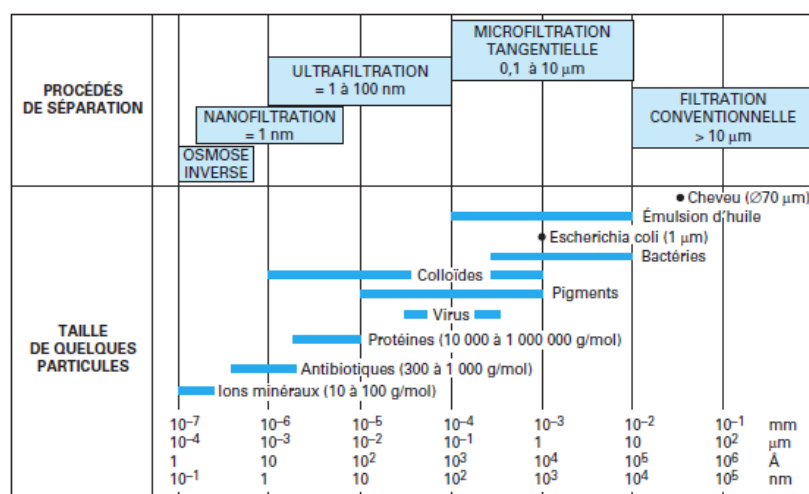


Figure 11 : Situation des techniques de séparation par membranes en fonction de la taille des particules retenues [37]

Quatre grands types de modules sont utilisés : tubulaires, à fibres creuses, à plaques, spiraux, mais de fait en traitement des eaux 95 % des installations de NF ou d'OI sont réalisées en modules spiraux [18].

Les performances des membranes sont caractérisées par leur taux de conversion (T_c) qui correspond au rapport du débit de perméat (Q_p) sur le débit d'entrée (Q_e).

$$T_c = \frac{Q_p}{Q_e}$$

La sélectivité d'une membrane correspond au taux de rejet (Tr) du composé considéré :

$$Tr = \frac{C_o - C_p}{C_o}$$

Avec C_o la concentration du composé dans l'effluent à traiter et C_p la concentration de ce même composé dans le perméat.

3.2.1. Nanofiltration

3.2.1.1. Principe

Les membranes de nanofiltration sont efficaces pour la rétention de la matière organique et des ions multivalents tels que le calcium, le magnésium et le sulfate.

3.2.1.2. Domaines d'application et mise en œuvre

Le principal intérêt de ces membranes est donc en tolérant un passage élevé de sels monovalents (qui contribuent le plus à la pression osmotique) de limiter l'énergie à mettre en œuvre pour obtenir :

- Un dessalement partiel associé à un bon adoucissement.
- Une purification des eaux vis-à-vis de leurs polluants organiques par exemple une très bonne décoloration des eaux naturelle [38].

Dans le domaine des effluents salins, la nanofiltration est utilisée en prétraitement d'osmose inverse ou d'évapo-concentration pour adoucir l'effluent à traiter limitant les problèmes d'entartrage ou de précipitation. La gamme d'application nominale pour les applications de la NF est comprise entre 1 et 35 g/L de TDS [39].

3.2.1.3. Performances

Le taux de conversion s'établit entre 75 et 90%, mais peut nécessiter l'application d'inhibiteurs de tartre ou des prétraitements en fonction de la qualité de l'eau à traiter [39].

La nanofiltration est caractérisée par [18] :

- un passage des sels monovalents relativement élevé : 10 à 80 %,
- un passage des sels bivalents beaucoup plus faible: 1 à 10 %,
- un passage des solutés organiques qui reste équivalent à celui des membranes d'osmose.

Les taux de rejet des membranes de NF sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Taux de rejet des membranes de NF [40]¹

Constituants	Taux de rejet des membranes de NF en %
TDS	40-60
COT	90-98
Couleur	90-96
Dureté	80-85
Chlorure de sodium	10-50
Sulfate de sodium	80-95
Chlorure de calcium	10-50
Sulfate de magnésium	80-95
Nitrate	10-30
Fluorure	10-50
Arsenic (+5)	<40
Atrazine	85-90

3.2.1.4. Données économiques

Les pressions à appliquer sont réduites par rapport à l'osmose inverse du fait que les ions monovalents traversent la membrane. Ce procédé est donc moins énergétique que l'osmose mais moins sélectif. La pression appliquée est généralement de 3 à 30 bars [37].

Les coûts d'investissement des membranes de NF et d'OI ont été identifiés par la société IRH dans le cadre d'une étude réalisée pour l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse.

¹ d'après [252] et www.gewater.com

Ces coûts sont estimatifs. Ils correspondent à une approche d'avant-projet sommaire et s'entendent hors taxes et hors honoraires. Ils ne prennent pas en compte les fournitures et travaux nécessaires pour l'amenée des utilités, prestations du personnel du maître d'ouvrage, et mission de maîtrise d'œuvre [34].

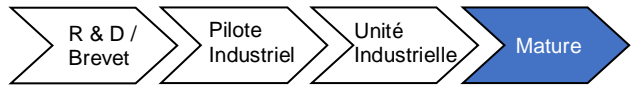
Tableau 8 : Coûts d'investissement des membranes de NF et OI [34]

Débit à traiter (m ³ /j)	Investissement (k€)
< 10	60 - 90
10 - 30	90 -130
30 - 50	130 -180
50 - 100	180 - 250
100 - 200	250 - 350
200 - 300	350 - 450

Les coûts d'investissement sont liés à la capacité de traitement passant de 7 000 €/m³/j pour les faibles capacités (< 10 m³/j) à environ 1 500 €/m³/j pour les débits de 200 à 300 m³/j.

A ces budgets, il faut intégrer environ 25 à 30% pour des frais de montage, de mise en route, etc [34].

3.2.1.5. Synthèse

Nanofiltration	
Points clés	TDS de 0,5 à 25 g/L Taux de conversion s'établit entre 75 et 90%
Maturité	 TRL 9
Prétraitement	Filtration pour l'élimination des MES
Produits chimiques	Inhibiteur de tartre et soude pour prévenir l'entartrage et l'encrassement Produits pour le lavage des membranes : acides, chélatants, dispersants tensioactifs et agents désinfectants [18]
Impact environnemental	Production d'un concentrat
Avantages	Elimination de la matière organique et des sels divalents
Inconvénients et facteurs limitants	Nécessite un prétraitement poussé pour prévenir le colmatage de la membrane
Fournisseurs	Dow, GE Water, Inge GmbH, Koch, Pall, Siemens, Toray, GEA Process Engineering, Nitto Hydranautics, Aquatech, Ondeo, Veolia

3.2.2. *Osmose Inverse et procédés d'osmose avancée*

3.2.2.1. Osmose Inverse

Principe

L'osmose inverse consiste à faire passer de l'eau à travers une membrane semi-perméable sous l'effet d'une pression supérieure à la pression osmotique. Elle peut retenir à la fois les ions monovalents et les ions divalents.

La pression appliquée est généralement dans la gamme de 6 à 85 bars [18] :

- 55 à 85 bars pour des salinités de type eau de mer,
- 15 à 40 bars pour des salinités types eau saumâtre,
- 6 à 15 bars pour de l'osmose basse pression.

Le taux de conversion diminue lorsque la salinité augmente, de sorte que l'OI est moins efficace que l'évaporation sur des saumures concentrées.

Domaines d'application et mise en œuvre

L'osmose inverse est largement utilisée pour la production d'eau de process ou le traitement d'effluents industriels avec comme objectif le recyclage d'eaux.

Les membranes d'OI sont sujettes à l'encrassement si des prétraitements appropriés ne sont pas en mis en œuvre. Lorsque l'eau est faiblement concentrée en calcium (< 100 mg/L) et en sulfate (< 700 mg/L), l'osmose inverse conventionnelle peut être utilisée, alors qu'à des concentrations plus élevées, des problèmes d'entartrage peuvent apparaître [41].

La précipitation de sels peut être contrôlée en utilisant un antitartre approprié et en contrôlant le pH de l'eau à traiter. Toutefois, pour des taux de récupération élevés, les antitartres ne sont pas efficaces et le contrôle du pH n'empêche pas la précipitation de certains minéraux problématiques tels que le sulfate de baryum et le sulfate de calcium, qui ne peuvent pas être éliminés par nettoyage chimique. De plus, les dépôts de silice sont problématiques à faible pH [1].

La présence de substances organiques compromettra gravement les performances des membranes qui exigent un flux d'alimentation exempt de solides en suspension. Certaines membranes sont de plus sensibles au pH et à la température.

Performances

Différents paramètres peuvent limiter les performances de traitement: la dureté calcique, le fer, le baryum et le strontium, la silice, la croissance microbiologique, les matières organiques et les matières en suspension.

La plupart des membranes d'osmose inverse haute salinité dite Sea Water Reverse Osmosis (SWRO) et salinité eau saumâtre (BWRO) rejettent un minimum de 99,0 à 99,7% de sels. La salinité du perméat est toutefois supérieure à celle obtenue par évaporation [42].

Les taux de rejet des membranes d'OI sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Taux de rejet des membranes d'OI [40]²

Constituants	Taux de rejet des membranes de NF en %
TDS	90-98
COT	90-98
Couleur	90-96
Dureté	90-98
Chlorure de sodium	90-99
Sulfate de sodium	90-99
Chlorure de calcium	90-99
Sulfate de magnésium	95-99
Nitrate	84-96
Fluorure	90-98
Arsenic (+5)	85-95
Atrazine	90-96

Les taux de conversion sont dépendants de la salinité des eaux à traiter :

- environ 40 à 65% pour des eaux concentrées en sels (> 40 g/L) ce qui génère d'importants débits de saumure à éliminer,
- ils peuvent être élevés, de 75% à 90% pour des concentrations en TDS inférieures à environ 25 g/L [43].

Données économiques

Les consommations d'énergie sont de 1/10 à 1/15 du coût de l'évapo-concentration [44]. Elle est comprise entre 1,5 et 8 kWh/m³ de perméat avec 1,5 à 2,5 kWh/m³ de perméat pour le traitement d'eaux saumâtres (BWRO) [45] et 3 à 8 kWh/m³ de perméat pour les eaux de salinité plus élevées (SWRO).

² d'après [252] et www.gewater.com

Des systèmes de récupération d'énergie peuvent être installés pour réduire ces consommations. Sauf sur les très petits systèmes (< 50 m³/j), il est devenu impensable de ne pas récupérer l'énergie de la saumure à la sortie des modules [42].

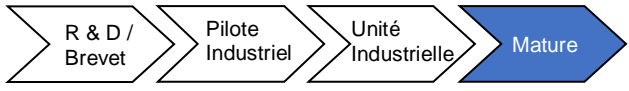
Par exemple, avec 100 m³/h d'eau de mer traitée et 40 m³/h de débit de perméat, les consommations d'énergie sont estimées comme suit [46] :

- Puissance requise sans dispositif de récupération d'énergie : 300 kW
Énergie spécifique : 300/40 = 7,5 kWh/m³ de perméat
- Puissance requise avec turbine de récupération d'énergie : 177 kW
Énergie spécifique : 177/40 = 4,4 kWh/m³ de perméat
- Puissance requise avec échangeur de pression : 140 kW
Énergie spécifique : 140/40 = 3,5 kWh/m³ de perméat

Ces données sont confirmées par Permo qui indique une consommation de 3 à 4 kWh/m³ de perméat pour une SWRO avec récupération d'énergie et 5 à 8 kWh/m³ de perméat sans [47].

Les coûts d'investissement des membranes de NF et d'OI ont été identifiés par la société IRH dans le cadre d'une étude réalisée pour l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. Ils sont présentés au point 3.2.1.4. Les coûts d'investissement seront plus élevés pour les eaux fortement concentrées en sels (SWRO) que pour les eaux moins salées en raison des pressions nécessaires au procédé.

Synthèse

Osmose Inverse	
Points clés	<p>Technologie éprouvée sur de nombreux effluents avec plusieurs fabricants disponibles</p> <p>Concentration maximale en sels dans l'eau à traiter : 35 à 50 g/L (TDS). La concentration maximale dans le concentrat est d'environ 80 g/L (TDS) [44]</p> <p>Technologie modulaire qui s'adapte à toutes les capacités 10 à 20 000 m³/j par bloc [42]</p> <p>La consommation d'énergie est comprise dans la plage de 1,5 à 8 kWh/m³ de perméat en fonction de la concentration en sels à traiter et du dispositif de récupération d'énergie</p>
Maturité	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 20px;">TRL 9</div> </div>
Prétraitement	<p>Nécessaire pour éviter l'encrassement et l'entartrage [40]</p> <p>La dureté calcique, le fer, le baryum, le strontium et la silice peuvent être éliminés avec une étape classique de précipitation / clarification ou des étapes plus complexes (clarification membranaire).</p> <p>Les matières solides (particulaires), ainsi que les matières organiques (huiles / graisses, polymères ...) doivent être éliminées pour éviter l'encrassement</p> <p>Un filtre à cartouche ayant une taille de pore absolue inférieure à 10 µm est le prétraitement minimum recommandé pour l'OI [32]</p>
Produits chimiques	<p>Inhibiteur de tartre, soude pour prévenir l'entartrage et l'encrassement, produits pour le lavage des membranes : acides, chélatants, dispersants tensioactifs et agents désinfectants [18]</p>
Impact environnemental	<p>Réutilisation possible d'eau</p> <p>Production d'un rétentat à éliminer</p>
Avantages	<p>Fournit une barrière aux microorganismes et à de nombreux contaminants organiques anthropogéniques [40]</p> <p>Peut éliminer plus de 90% des sels [40]</p> <p>Flexibilité pour fournir de l'eau de meilleure qualité si nécessaire [40]</p> <p>Consommation énergétique réduite par rapport aux procédés thermiques</p>
Inconvénients et facteurs limitants	<p>Le taux de conversion de l'OI est limitée par 3 facteurs principaux [48] :</p> <ul style="list-style-type: none"> - La pression osmotique lorsqu'elle devient trop élevée (TDS ~ 80 000 ppm) - L'entartrage par des sels faiblement solubles (Ca, Mg, SO₄, PO₄, silice) qui peut être limité dans une certaine mesure en utilisant des anti-tartres - Le colmatage (par matières organiques, colloïdes, biofilms ...). <p>Consommation élevée de produits chimiques</p>

Osmose Inverse	
	Nécessite des pressions de travail élevées et donc des conditions de sécurité et de suivi adaptées Dégradation des membranes sous certaines conditions (température élevée, pH faibles et élevés, exposition aux oxydants tels que le chlore)
Fournisseurs	Dow, GE Water, Inge GmbH, Koch, Pall, Siemens, Toray, GEA Process Engineering, Nitto Hydranautics, Aquatech, Ondeo, Veolia

3.2.2.2. Procédés d'osmose inverse à pH élevé

Le couplage de l'Osmose Inverse avec des technologies éprouvées est proposé par différents fournisseurs pour traiter les effluents salés. L'OI est précédée de différents prétraitements pour prévenir la précipitation des sels inorganiques. Elle fonctionne ensuite à pH élevé pour réduire la précipitation de la silice et l'encrassement biologique.

Ce couplage est commercialisé sous les noms :

- High Efficiency Reverse Osmosis (HERO™) par Aquatech et GE
- Optimized Pretreatment and Unique (OPUS®) par Veolia

Principe

HERO™

HERO™ est un procédé breveté par Debashish Mukhopadhyay à la fin des années 1990 HERO™ est commercialisé Aquatech et GE.

Le procédé utilise l'échange d'ions ou l'adoucissement à la chaux, le dégazage et le traitement par OI à pH élevé pour maximiser le taux de récupération de distillat et éviter l'entartrage lié à la silice (Figure 12).

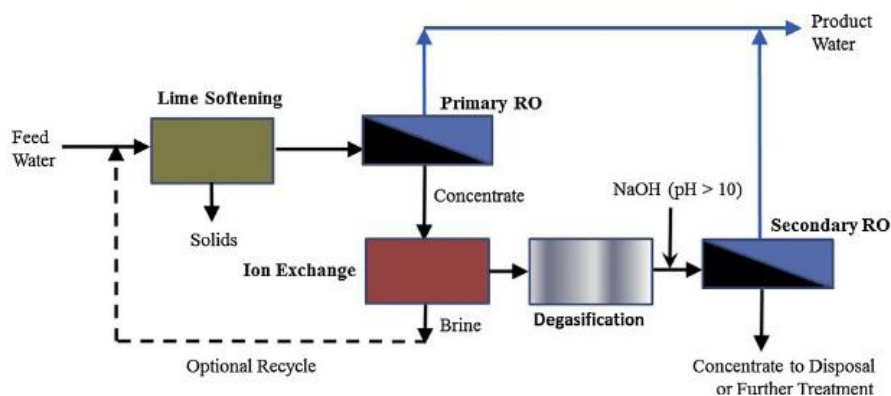


Figure 12 : Schéma de principe du fonctionnement du procédé HERO™ [49] adapté de [50]

En fonction de la qualité de l'eau à traiter, l'étape d'échange d'ions peut être remplacée par un adoucissement à la chaux pour éliminer la dureté liée au calcium et au magnésium. Une étape de dégazage utilise le stripping à l'air pour éliminer le dioxyde de carbone de la saumure ce qui augmente son pH. Enfin, la filtration par OI est conduite à un pH élevé d'environ 11 pour réduire le colmatage bactérien et les problèmes de précipitation liés à la silice. En effet, la silice présente une solubilité élevée à des valeurs de pH élevées, de sorte que le fonctionnement du procédé à pH élevé diminue le potentiel d'entartrage de la silice et augmente les taux de récupération d'eau [51].

Les inconvénients du procédé HERO™ sont liés à l'utilisation élevée de produits chimiques, un coût d'investissement plus élevé que l'OI traditionnelle ainsi que la production de boues à éliminer [52].

La technologie OPUS® utilise un procédé breveté d'adoucissement à haut rendement dit Multiflo™ avec filtration, échange d'ions et osmose inverse. L'élimination de la dureté totale et des métaux dans l'effluent élimine le risque d'entartrage des membranes en présence de carbonate de calcium, sulfate de calcium, fluorure de calcium, sulfate de baryum, précipités de fer et de manganèse. L'eau prétraitée est ensuite mise sous pression à travers une OI, opérant à un pH élevé en mode simple ou double passe, pour éliminer les sels, la silice, le bore et les organiques présents dans l'effluent. L'OI fonctionne à un pH élevé, ce qui contrôle efficacement l'encrassement biologique, organique et particulaire, élimine l'incrustation liée à la silice et augmente le rejet de silice et de bore.

Pour les effluents contenant des concentrations élevées en gaz ou une alcalinité excessive, une étape de dégazage peut être mise en œuvre avec addition d'acide pour transformer les carbonates en dioxyde de carbone strippable. Cette étape réduit la quantité de boues générées pendant l'adoucissement chimique et réduit la demande en soude pour augmenter le pH (Figure 13).

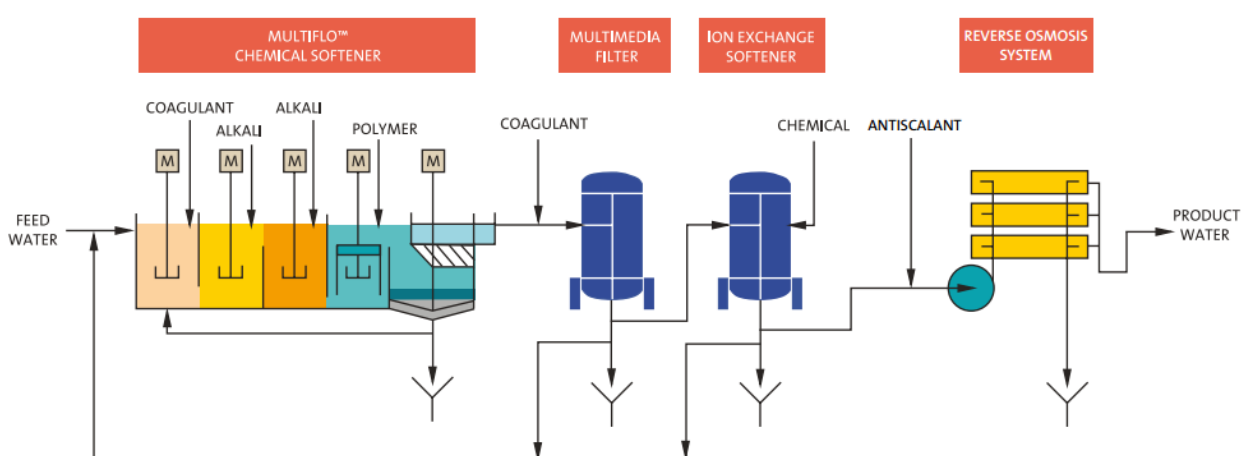


Figure 13 : Schéma de principe du procédé OPUS® [53]

Domaines d'application et mise en œuvre

La technologie OPUS® est particulièrement adaptée aux effluents contenant des concentrations élevées de silice, dureté, organiques, métaux lourds, bore et matières en suspension.

La concentration en sels sera inférieure à 25 g/L de sels (TDS), au-delà l'évapo-concentration sera privilégiée.

Elle est appliquée dans :

- l'industrie pétrolière (eaux de production, raffinage),
- la réutilisation d'eau dans les projets de zéro liquide sur site,
- le traitement des purges de tours aéroréfrigérantes.

Six systèmes OPUS® à grande échelle ont été installés dont la plus importante à Chevron San Ardo (Etats unis).

Illustration de retours d'expérience [55]

Le système OPUS® de San Ardo fonctionne sur des eaux de production pour réduire le volume d'eau nécessitant une réinjection. Le taux de récupération d'eau s'élève à 75% soit 7 950 m³/j. Le démarrage des unités a été réalisé en 2008. Les performances du système basées sur 1 an d'exploitation sont présentées dans le tableau ci-après.

Tableau 10 : Performances du système OPUS® de San Ardo [56]

Paramètres en mg/L	Effluent	OI Double passe	Eau traitée	Objectifs de traitement
Salinité (TDS)	6500	76	120	510
Sodium	2300	43	43	85
Chlorures	3400	Non détecté	11	127,5
Sulfates	133	Non détecté	120	127,5
Nitrates	10	Non détecté	Non détecté	4,25
Bore	26	0,24	0,24	0,64
pH	7,5	10,7	10,7	6,5-8,4

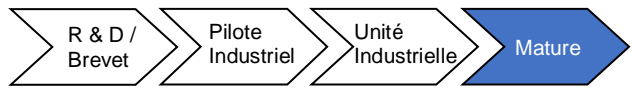
Performances

Des taux de récupération de 90 à 99% peuvent être atteints. Elimination de silice et de bore à pH élevé.

Données économiques

Les coûts d'investissement et de fonctionnement sont très dépendant de la qualité d'eau à traiter. La consommation d'énergie peut s'élever à 4,5 kWh/m³ perméat pour HERO™ avec 94 % de taux de conversion [57].

Synthèse

Procédé d'osmose à pH élevé	
Points clés	Adapté pour des concentrations en sels jusqu'à 25 g/L
Maturité	 TRL 8
Prétraitement	Inclus dans le procédé Nécessite une pré-filtration pour éliminer les MES avant l'adoucissement à la chaux.
Produits chimiques	soude, oxydant, coagulant, polymère, acide, anti-calcaire, tensioactif
Impact environnemental	Production de boues difficilement valorisables
Avantages	Applicable à une concentration élevée en silice Combinaison de technologies bien établies Récupération d'eau plus élevée que l'OI seule
Inconvénients et facteurs limitants	Technologies brevetées Déchets générés par l'adoucissement à la chaux et l'échange d'ions Complexité du process nécessitant un personnel qualifié Coût d'investissement plus élevé que l'OI classique [1] en raison des prétraitements. Toutefois, pour les systèmes de plus de 11 m ³ /h, les coûts d'investissement sont d'environ 15% inférieurs en raison d'un débit supérieur sur les membranes permettant de réduire la surface membranaire [58] Consommation d'énergie et de produit chimique élevée [59] Procédé nouveau nécessitant des essais pilotes [59]
Fournisseurs	Veolia, GE, Aquatech

3.2.2.3. Modules d'osmose inverse à membranes planes

3.2.2.3.1. Membranes haute pression

Des fournisseurs ont développé des membranes planes capables de fonctionner à des pressions élevées (jusqu'à 150 bars) là où les modules en spirale ou tubulaires sont limités à 65 bar et 35 bar maximum [60]. Ces pressions élevées permettent d'augmenter le taux de concentration des effluents salins.

Principe

La configuration en modules plans (Figure 14) permet un plus large spectre d'application que les modules traditionnels à membrane spiralée ou tubulaire. Elle est en particulier plus résistante aux problèmes de colmatage et d'entartrage.

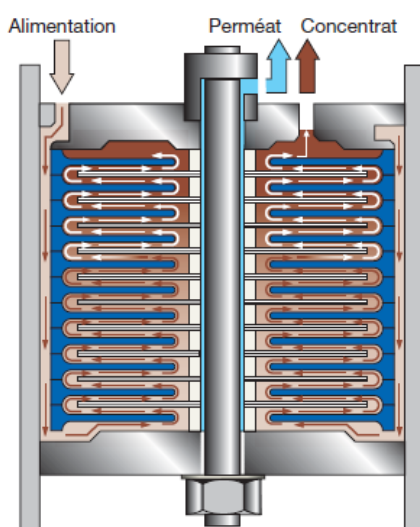


Figure 14 : Principe de fonctionnement du module d'osmose inverse Disc-Tube® de PALL [60]

Pall Corporation commercialise le module d'osmose inverse Disc-Tube®. Ce procédé breveté est conçu pour assurer une séparation de l'ensemble du spectre des polluants : de la matière en suspension aux plus petits ions, en passant par les colloïdes, les bactéries, les virus et la matière organique [60].

Domaines d'application et mise en œuvre

Les applications les plus courantes sont le traitement des lixiviats, le dessalement d'eau de mer, l'épuration des jus de fosse d'incinérateur et, de façon plus générale, les effluents industriels à indice de colmatage élevé. La grande diffusion de cette technique a permis de développer des standards dans une gamme allant de 2 à 1 000 m³/jour [60]. Plus de 200 unités fonctionnent avec cette technologie dans le monde, la plus importante traite 130 m³/h.

La concentration en TDS dans le rétentat peut atteindre des valeurs de 15 à 16% pour des concentrations en entrée de 2% à 13%. Le procédé résiste aux organiques jusqu'à des concentrations de 30 g/L en DCO selon Pall Corporation.

Aquatech commercialise le système AquaR2RO™ [61]. Ces membranes d'OI permettent de traiter des eaux complexes non traitables par un système conventionnel d'osmose. Il peut fonctionner avec des pressions jusqu'à 140 bars permettant d'atteindre un rétentat concentré à plus de 12% de TDS. Les membranes présentent une résistance élevée à l'entartrage et à l'encrassement lié à la présence de matière organique (DCO jusqu'à 2 g/L dans l'alimentation). Des turbidités supérieures à 10 NTU peuvent être acceptées en entrée. Aquatech présente cette technologie comme une alternative aux procédés d'évapo-concentration en amont des cristalliseurs [61]. Elle pourrait ainsi permettre de réduire les coûts de fonctionnement et d'investissement.

Illustration de retours d'expérience [62]

Située dans la région Nord-Pas-de-Calais, la société Baudalet exploite l'installation de stockage de déchets de Blaringhem et ce, depuis l'autorisation préfectorale de 1976. La société dessert en priorité les secteurs de la Flandre et du Lys-Audomarois et reçoit une partie des déchets ménagers de la communauté Urbaine de Dunkerque ainsi que ceux de la communauté d'Agglomération de Saint Omer. Les lixiviats générés sur le site sont traités par le Disc-Tube®. Initialement de 120 m³/jour, la capacité totale de la station de traitement a été portée à 200 m³/jour avec la mise en place d'une seconde unité identique lors de l'extension de l'installation de stockage des déchets (Figure 15).

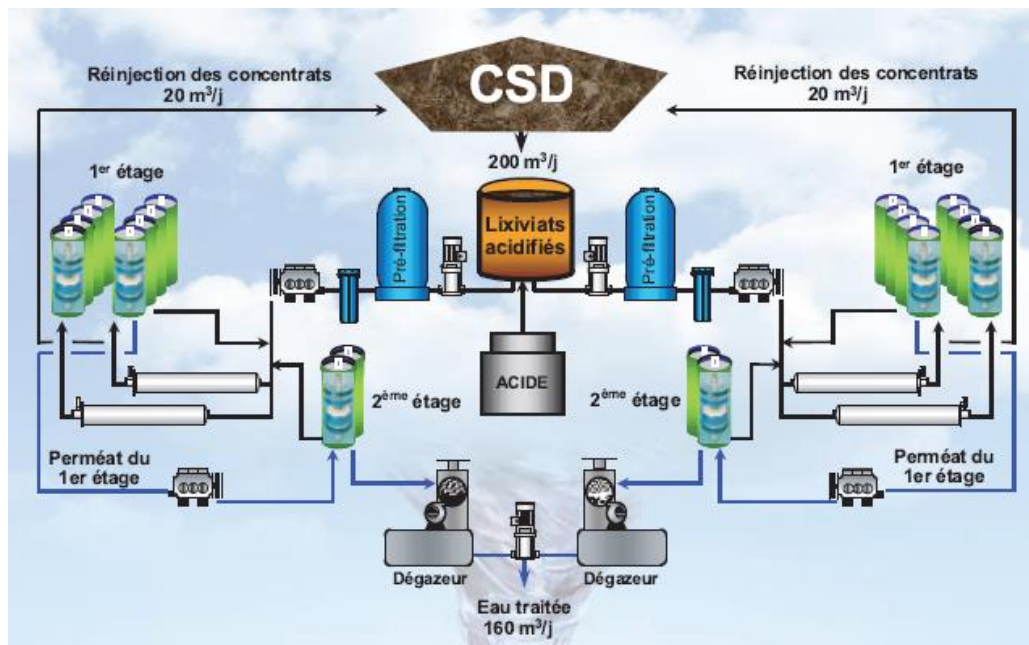


Figure 15 : Schéma de principe de l'unité de traitement des eaux de l'installation de stockage des déchets de la société Baudalet [62]

Deux étages disposés en série-produit produisent un perméat dont la qualité permet d'aller au-delà des exigences de l'arrêté préfectoral (Tableau 11).

Tableau 11 : Performances de l'unité de traitement des lixiviats

Paramètres	Entrée station	Sortie station	Rendement (%)
Conductivité (µS/cm)	10 000 (5,7 g/L éq. NaCl)	< 50	> 99,5
DCO (mg/L)	4 500	< 30	> 99,3
DBO ₅ (mg/L)	350	< 5	> 99,5
Azote global (mg/L)	700	< 5	> 99,3
MES (mg/L)	125	0	100

Les concentrats issus de la filtration sont réinjectés dans les massifs de déchets via un réseau réalisé spécifiquement.

Performances

Le taux de conversion est principalement dépendant de la qualité de l'effluent à traiter et en particulier de sa salinité.


Le Disc-Tube® utilisé en dessalement d'eau de mer permet de produire 5 m³/jour de perméat, par module, sous 60 bars de pression avec une conversion comprise entre 30 et 50 %. En traitement de lixiviat la moyenne est de 3 m³/jour et varie selon les conductivités. La conversion est de 75 % en moyenne pression (65 bar) et de 90 à 95 % en haute pression (120-150 bar) [60].

Données économiques

La consommation d'énergie du Disc-Tube® dépend de la pression appliquée, elle peut être estimée entre 4 et 6 kWh/m³ distillat (65 bars) et 15 à 20 kWh/m³ distillat (120 bars) [63]. La consommation s'élève en moyenne à 6,5 kWh/m³ traité en lixiviat et 9,5 kWh/m³ traité en eau de mer [60].

La durée de vie moyenne des membranes est comprise entre 2 et 5 ans selon les conditions d'utilisation [60].

Synthèse

Membranes haute pression	
Points clés	Limite de 120 (AquaR2RO™) à 160 g/L (DT-RO) de sels dans le rétentat
Maturité	 TRL 9
Prétraitement	Adoucissement et filtration si besoin
Produits chimiques	Anti-tartre, produits de lavage des membranes dont acide
Impact environnemental	Consommation d'énergie Production d'un rétentat à éliminer
Avantages	Possibilité de traiter des eaux plus chargées en sels et organiques qu'une osmose classique Peut concurrencer le procédé d'évapo-concentration sur des effluents concentrés
Inconvénients et facteurs limitants	Consommations électriques supérieures à l'osmose inverse fonctionnant à plus basse pression mais inférieures à l'évapo-concentration
Fournisseurs	Pall Corporation, Aquatech

Le procédé de filtration à membrane plane est aussi utilisé en combinée avec des oscillations pour limiter l'encrassement.

3.2.2.3.2. Filtration par membrane vibrante (VSEP) [64]

Principe

Le procédé VSEP évite l'encrassement des membranes grâce à la création d'intenses ondes vibratoires au niveau de la surface membranaire. Ce système est breveté par New Logic Research sous le nom de VSEP (Vibratory Shear Enhanced Processing). Le cisaillement ainsi généré limite le colmatage de la membrane et permet des taux de filtration élevés.

Ce système breveté est composé d'un moteur de puissance de 7 à 15 kW selon les versions entraînant une masse excentrée et une masse sismique transmettant les oscillations au module de filtration via le ressort de torsion (Figure 16).

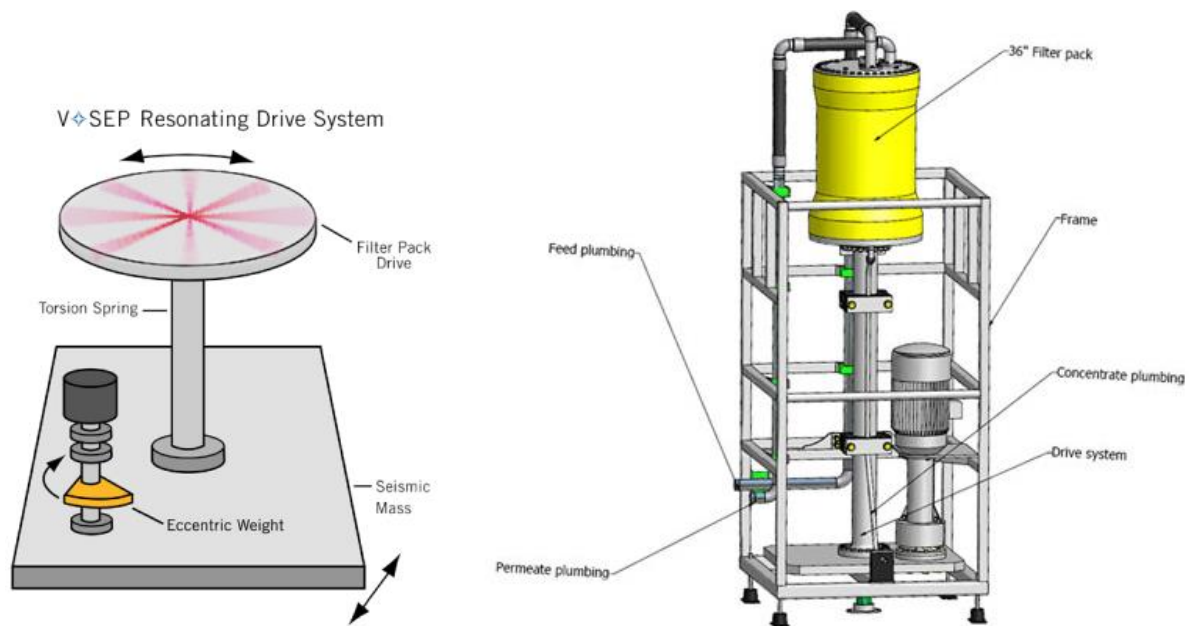


Figure 16 : Système de création des oscillations (gauche) et module de filtration membranaire complet (droite) [64]

Le pack de membranes du VSEP se compose de disques avec des membranes de part et d'autre séparées par des joints étanches. Le fluide passant au travers les membranes est pratiquement stationnaire et se déplace avec de faibles vitesses successivement d'un disque à l'autre, décrivant une série de méandres à l'intérieur du module. Les membranes peuvent être de tous types, de l'osmose inverse à la microfiltration.

Domaines d'application et mise en œuvre

Le procédé VSEP est mis en œuvre pour le traitement d'effluents difficiles tels que les lixiviats d'installation de stockage de déchets et les concentrats d'osmose. La plus importante unité en fonctionnement traite 3 785 m³/j. La concentration en éléments dissous dans le concentrat doit être limitée à 100 g/L.

Application du procédé VSEP au Mexique [65]

L'installation de stockage des déchets d'El Bordo Poniente (Mexique) a été récemment fermée. Cette unité stockait les déchets de 9 millions d'habitants. Malgré cette fermeture, les lixiviats continuent d'être collectés et traités (Figure 17).

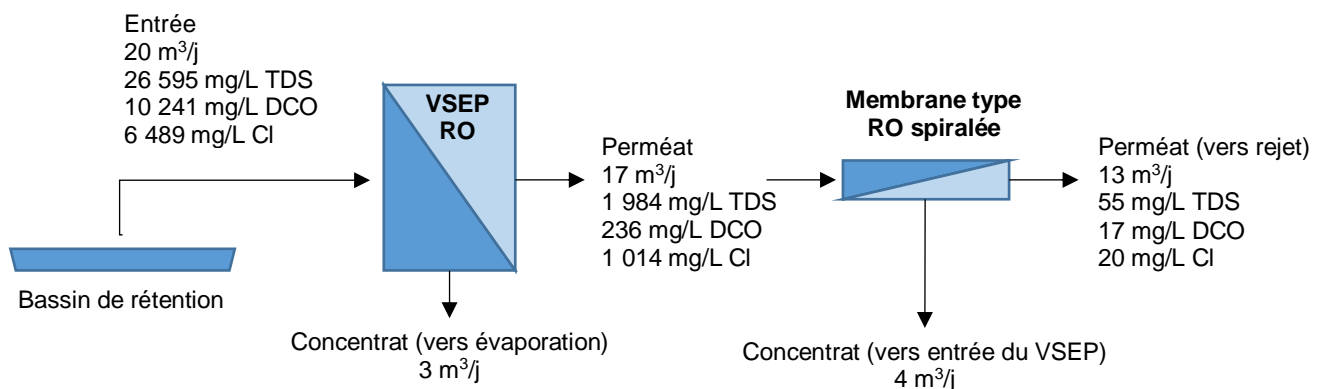


Figure 17 : Procédé VSEP sur l'installation de stockage d'El Bordo Poniente au Mexique [65]

Le procédé de New Logic Research traite les lixiviats pompés depuis le bassin de rétention, à hauteur de 20 m³/jour. Le volume traité élevé s'explique par la capacité du système à ne pas s'encrasser grâce aux vibrations de la membrane même avec des eaux très chargées et sans prétraitement.

Le taux de conversion s'élève à plus de 80% avec des rendements de près de 98% pour la DCO et 84% sur les chlorures.

Les performances de la filière complète de traitement sont présentées ci-après :

Tableau 12 : Performances de traitement des lixiviats de l'installation de stockage de déchets d'EI Bordo Poniente [65]

Paramètres	Entrée	Sortie	Performances
DCO	10 000 mg/L	17 mg/L	99,8%
TDS	26 000 mg/L	55 mg/L	99,8%

L'eau filtrée est collectée dans un réservoir puis subit un traitement d'affinage avec une membrane classique de type RO spiralée. Le fait d'utiliser deux types de membranes à osmose inverse augmente la qualité de l'eau en sortie avec des teneurs en contaminants en deçà des valeurs réglementaires.

Le concentrat est collecté et stocké dans un autre réservoir. Les différentes solutions de valorisation ou d'élimination sont encore à l'étude.

Performances

En général, le système existe selon 2 configurations [66] :

- ✚ Le module standard, qui fonctionne avec une pression maximale de 38 bars environ et présente une limite de ~55 g/L TDS dans le concentrat,
- ✚ Le système haute pression, qui fonctionne avec une pression maximale de 69 bars environ correspondant à ~100 g/L TDS dans le concentrat.

Les 2 modules peuvent être utilisés en série.

Données économiques

La consommation d'énergie de chaque module est liée principalement aux pompes d'alimentation et aux moteurs d'entraînement des vibrations.

La consommation d'énergie dépend du débit et de la salinité de l'effluent à traiter (Tableau 13).

Tableau 13 : Consommations d'énergie du système VSEP et taux de conversion obtenus [66]

Débit m ³ /j	Effluent TDS g/L	VSEP system	Puissance installée kW	Taux de conversion	Consommation d'énergie kWh/m ³ distillat
100	10	2 modules standards suivis par un module haute pression	21	91%	5,5
100	50	2 modules haute pression	18	50%	8,6
1000	10	11 modules standards suivis par 4 modules haute pression	138	91%	3,6
1000	50	16 modules haute pression	166	50%	8,0

Synthèse

VSEP	
Points clés	Salinité limite dans le concentrat : - 55 g/L (module standard) - 100 g/L (module haute pression)
Maturité	TRL 9
Prétraitement	Prétraitement minimum par décantation, tamisage ou filtre à cartouche pour éliminer les MES et la matière organique [39]
Produits chimiques	Acide sulfurique et antitartre

VSEP	
Impact environnemental	Consommation d'énergie Production d'un rétentat à éliminer
Avantages	Compacité Réduction du colmatage Faible consommation de produits chimiques Débits de filtration élevés Efficace pour le traitement d'effluents difficiles
Inconvénients et facteurs limitants	Technologie brevetée En raison des forces de cisaillement, la durée de vie des membranes est plus courte que les membranes conventionnelles [39] Coûts d'investissement élevés
Fournisseurs	New Logic Research, Inc. (Etats Unis)

3.2.3. Electrodialyse et Electrodialyse inverse

3.2.3.1. Principe

L'électrodialyse (ED) est une technique de séparation des ions par des membranes ioniques sous l'effet d'un champ électrique. Une différence de potentiel continue est appliquée entre deux électrodes. Les cations se déplacent vers l'électrode négative (cathode) tandis que les anions se déplacent vers l'électrode positive (ou anode). Les membranes ioniques (également connues sous le nom de membranes échangeuses d'ions) disposées alternativement limitent la migration ionique. Les membranes cationiques sont perméables aux cations seulement alors que les membranes anioniques sont perméables aux anions.

Ces membranes définissent ainsi des compartiments dans lesquels l'eau à traiter est appauvrie ou enrichie en sels (Figure 18).

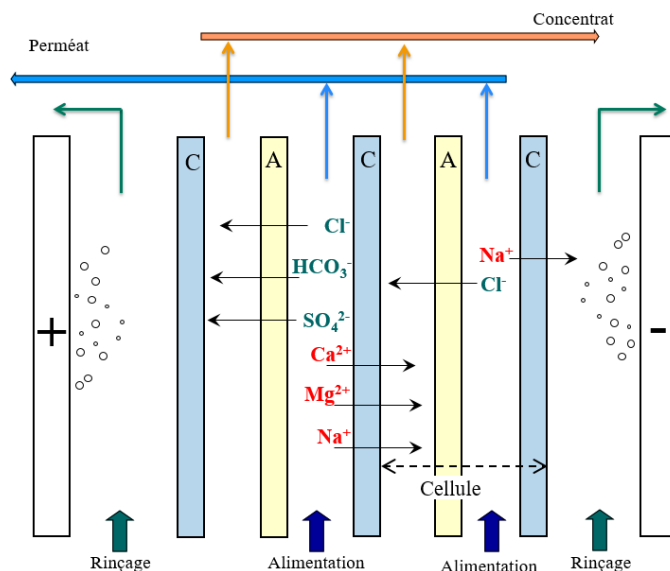


Figure 18 : Schéma de principe de l'électrodialyse

Les particules non ionisées (en particulier les composés organiques), les colloïdes, micro-organismes, le bore, la silice quelle que soit sa forme reste dans l'eau traitée (perméat). Par conséquent, l'ED est particulièrement adapté pour séparer les espèces ionisées (sels) des espèces non ionisées (matière organique). Elle peut être plus efficace que les membranes à pression pour les eaux chargées en organiques ou silice.

L'électrodialyse à polarité inversée (EDR) est une amélioration du procédé d'électrodialyse. Pour éviter le risque d'entartrage, la polarité des électrodes est régulièrement inversée, par exemple 5 minutes toutes les 30 à 60 min, [38]. L'eau « produite » pendant la période d'inversion doit être rejetée.

L'EDR est prévue sur tous les postes d'électrodialyse moderne car elle simplifie le prétraitement au prix d'une complication significative de l'installation [38]:

- vannes automatiques d'évacuation pendant les phases d'inversion,
- électrodes devant toutes résister à la corrosion anodique.

3.2.3.2. Domaines d'application et mise en œuvre

L'ED n'est pas adaptée lorsque la concentration en sels est élevée en raison de l'augmentation des consommations d'énergie qui sont proportionnelles à la quantité de sels éliminée.

La concentration en sels appropriée pour l'application de l'électrolyse est de 1 à 5 g/L avec un maximum de 12 g/L [40]. Les coûts d'investissement et de fonctionnement de l'ED sont élevés aussi au-dessus de 10 g/L, l'électrodialyse est considérée comme non compétitive par rapport à l'osmose inverse. (Subramani et Jacangelo, 2014) considèrent une limite inférieure; l'ED/EDR serait intéressante pour des concentrations < 3 g/L (TDS) [49].

La concentration en DCO dans l'effluent à traiter doit être inférieure à 50 mgO₂/L pour une mise en œuvre industrielle [67]. Certains travaux de recherches ont toutefois appliqué l'ED à des concentrations élevées de DCO à l'exemple de (Singlande, 2006) qui a dessalé un effluent contenant 8 g/L de DCO [7].

3.2.3.3. Performances

Le flux de retentat généré correspond à 10-20% de l'entrée. L'élimination des sels est généralement dans la gamme de 50-94% [40]. Une configuration avec recyclage ou en plusieurs passes peut être requise pour obtenir des performances élevées [18].

Généralement, il n'est pas recommandé de produire un perméat contenant moins de 200 mg/L de sels [18].

3.2.3.4. Données économiques

Le procédé d'ED/EDR utilise l'énergie électrique pour transférer les ions à travers les membranes et pour pomper l'eau à travers le système. Deux, ou parfois trois étages, de pompage sont généralement nécessaires [40]. En règle générale, il faut de 1 à 1,2 kWh/m³ pour éliminer un kilogramme de sel [40], voire moins, 0,6 à 0,8 kWh/kg sel [18]. Par conséquent, avec une eau contenant 12 g/L, la consommation d'énergie sera de 7 à 14,4 kWh/m³.

(WssTP, 2012) indique une consommation comprise entre 5 et 20 kWh/m³. Cette consommation peut être plus faible en fonction de la salinité de l'effluent [1] :

- 1,5 -2,6 kWh/m³ d'eau épurée pour une concentration dans l'effluent de 1 à 2,5 g/L TDS [40]
- 3-4 kWh/m³ pour le traitement d'eau saumâtre [68]. (Subramani et Jacangelo, 2014) indiquent par exemple une consommation de 3,9 kWh/m³ pour traiter une eau contenant 7 g/L TDS [49].
- 7-8 kWh/m³ pour le traitement d'un concentré d'OI issu du traitement d'eau saumâtre [49].

Des recherches sont encore nécessaires pour améliorer la perméabilité et la sélectivité des membranes et trouver de nouvelles façons d'éviter l'entartrage, comme des réactifs chimiques [69]

Une étude économique a été menée pour évaluer les coûts d'élimination du fluor par électrodialyse sur la base de données industrielles et économiques. Les coûts d'investissement et d'exploitation ont été estimés pour une installation industrielle d'une capacité de 2200 m³/j. Le coût d'investissement a été estimé à 833 207 € soit 380 €/m³/j et le coût d'exploitation calculé s'élève à 0,15 €/m³ [70].

3.2.3.5. Synthèse

Electrodialyse et Electrolyse Inverse	
Points clés	Adapté au Traitement d'effluents présentant une salinité de 1 à 5 g/L et au maximum 12 g/L L'eau à traiter doit présenter une DCO < 50 mgO ₂ /L et une turbidité < 0,5 NTU [67]. Consommation électrique de 1-10 kWh/m ³ dépendant de la salinité N'élimine pas les espèces non ionisées (organiques, silice, bactéries)

Electrodialyse et Electrodialyse Inverse		
Maturité		TRL 9
Prétraitement	Le procédé ED doit être protégé contre l'encrassement des particules par un filtre à cartouche de 10 µm [40]. Le prétraitement nécessite l'élimination des substances générant de l'entartrage et de l'encrassement par filtration, ajustement du pH et addition d'antitartre [39].	
Produits chimiques	Antitartre et acide. Lavage périodique des membranes (acide, soude, EDTA, désinfectant ou détartrant [39].	
Impact environnemental	Le procédé est plus silencieux que d'autres procédés de traitement de sels ne fonctionnant pas avec des pompes à haute pression	
Avantages	Faible emprise au sol, mais nécessite une plus grande surface au sol que l'OI pour produire une quantité et une qualité similaires d'eau si plusieurs étages sont utilisés [40] Nécessite une maintenance plus faible que l'OI en raison de la possibilité d'inverser la polarité des électrodes [40] Peut tolérer des concentrations en organiques supérieures à celles de l'OI et peut de plus fonctionner avec des concentrations élevées en silice	
Inconvénients et facteurs limitants	L'un des inconvénients majeurs de l'utilisation de ED est le potentiel entartrant de sels faiblement solubles qui limitent les performances de l'ED [49] Les performances de l'ED sont plus faibles que d'autres procédés membranaires (taux de concentration plus faible, concentration en sels dans l'eau traitée plus élevée) Nécessite un suivi élevé pour maintenir les performances de traitement	
Fournisseurs	GE Power and Water (Etats Unis), MEGA (Czech Republic), Eurodia (France), Tecnoimpanti (Italy), Orelis Environnement (France), Saltworks (Canada)	

3.2.4. Electrodialyse par Métathèse

3.2.4.1. Principe

Comme en EDR, l'EDM utilise un champ électrique comme force motrice pour séparer les ions de l'eau grâce à des membranes perméables aux ions. Chaque unité se répétant comprend quatre membranes et quatre compartiments, deux s'appauvrissant en ions alors que les deux autres se concentrent. Le schéma de principe du procédé est présenté en Figure 19.

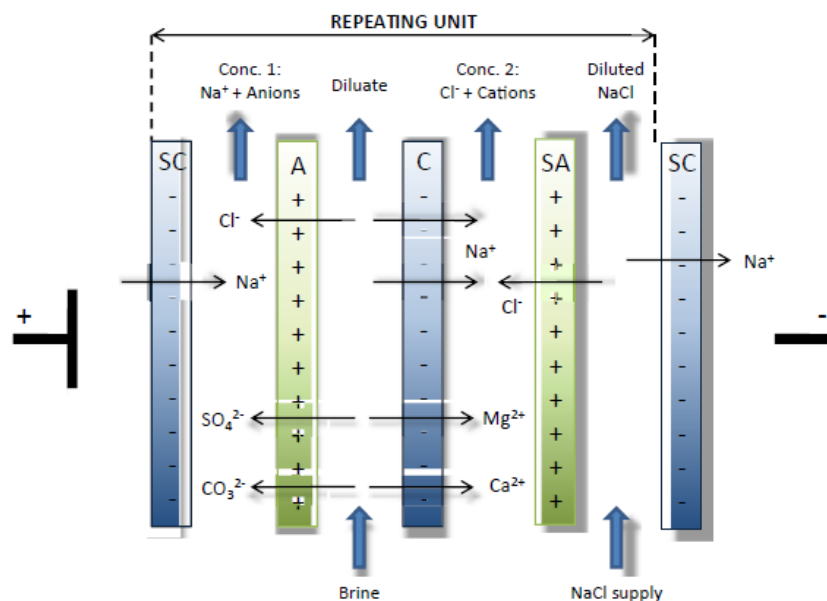


Figure 19 : Principe de fonctionnement de l'électrodialyse par métathèse [71]

Le procédé comprend les éléments suivants :

- une membrane échangeuse d'anions classique (A),
- une membrane échangeuse de cations classique (C),
- une membrane monovalente échangeuse d'anions (SA)
- une membrane monovalente échangeuse de cations (SC).

Le procédé nécessite l'introduction de NaCl dans un compartiment pour modifier des sels faiblement solubles (CaSO_4) en sels fortement solubles (CaCl_2 et Na_2SO_4). A 25°C , le Na_2SO_4 est 100 fois plus soluble que le CaSO_4 . Ce fonctionnement permet d'empêcher la précipitation des sels divalents tout en produisant de l'eau purifiée.

Cette configuration permet de générer deux flux de sels concentrés et solubles, l'un contenant du sodium et des anions (Na_2SO_4 , NaCl) et l'autre des chlorures et des cations (CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl).

En conséquence, le procédé peut atteindre des niveaux de récupération d'eau nettement supérieurs à ceux d'un procédé classique d'osmose inverse ou d'électrodialyse [72].

Lorsque les flux fortement concentrés sont mélangés dans un réacteur agité, le CaSO_4 précipite et un surnageant riche en NaCl est produit. Le surnageant peut être ensuite retraité pour produire du NaCl purifié réutilisable dans le procédé EDM [73]. L'EDM est applicable au traitement de concentrats d'OI avec un potentiel d'entartrage élevé lié au CaSO_4 et au CaCO_3 [51].

3.2.4.2. Domaines d'application et mise en œuvre

Cette technologie est encore en cours de développement par Veolia sous le nom de ZDD™ (Zero Discharge Desalination). Il s'agit d'un procédé breveté par l'Université de la Californie du Sud [74]. La technologie ZDD a été testée aux Etats-Unis (dessalement d'eau souterraine à Alamogordo, au Nouveau-Mexique, deux sites dans le Colorado et deux sites en Californie). Des taux de conversion jusqu'à 98% ont été obtenus [73].

Aujourd'hui, aucune unité industrielle n'a été installée. Des essais pilote sont aujourd'hui réalisés dans le cadre du projet européen ZELDA (Zero Liquid Discharge Desalination).

Projet européen ZELDA [75]

Démarré en juillet 2013, le projet se termine en juillet 2017. Un pilote de $1 \text{ m}^3/\text{h}$ est développé et opéré sur deux sites espagnols pour tester le dessalement d'eau de mer et d'eaux saumâtres [71]. Une préfiltration à $5 \mu\text{m}$ est prévue en amont du pilote.

Le pilote est composé de quatre procédés correspondant aux quatre étapes de traitement (Figure 20).

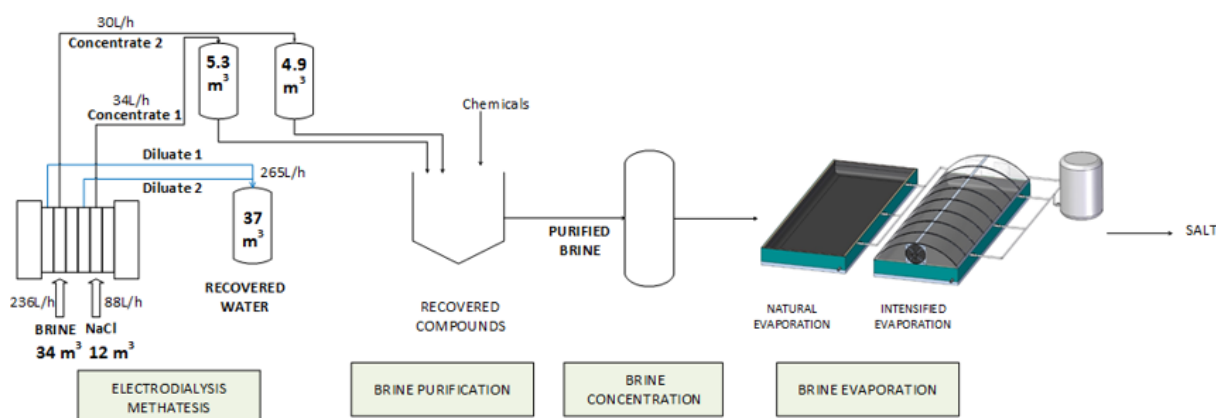


Figure 20 : Diagramme de l'installation du projet ZELDA [75]

Tout d'abord, le concentrat obtenu par osmose inverse passe par le procédé EDM où il est concentré sans précipitation de sels. Les concentrats sont mélangés formant ainsi une saumure concentrée qui est dirigée dans l'étape de purification. Dans ce procédé, des réactifs (chaux, dolomite, soude caustique, etc) sont ajoutés à la saumure pour une floculation sous agitation. La boue est séparée de la saumure et purifiée dans un clarificateur.

La troisième étape consiste à concentrer la saumure dans un évaporateur d'une capacité de 50 L/h. Le taux de concentration obtenu dépend de la composition de la saumure.

La dernière étape consiste à sécher le sel dans deux bassins d'évaporation naturelle et intensive en parallèle. Ces bassins ont été conçus de manière à contrôler la température, l'humidité, la profondeur de saumure, l'isolation thermique du bassin, la condensation et le flux d'air. Tous ces paramètres sont gérés par informatique pour optimiser le séchage en fonction des conditions extérieures.

Les caractéristiques de ces différentes étapes de traitement sont présentées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Caractéristiques de l'installation du projet ZELDA [75]

EDM	Purification	Concentration par évaporation	Séchage
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Flux 1 m³/h ▪ Membranes FUJIFILM ▪ Energie consommée : 7 - 8 kWh/m³ d'eau épurée ▪ Eau recyclée > 90% ▪ Teneur en sel dans le concentrat > 100 g/L (TDS) ▪ Pas d'entartrage 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cuve de réaction ▪ Cuve de floculation ▪ 2 clarificateurs ▪ Réservoir de stockage de la boue ▪ Réservoir de stockage de la saumure purifiée 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Flux 1 m³/h ▪ Evaporateur à flot tombant ou circulation forcée fonctionnant sous vide 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Capacité 7,3 m³ ▪ Performance d'évaporation intensive : 2 m³/m².an ▪ Performance d'évaporation naturelle : 1,2 m³/m².an ▪ Surface du bassin : 25 m² ▪ Surface totale d'évaporation : 50 m² ▪ Capacité totale d'évaporation : 80 m³.an

La finalité de ce projet est de définir une filière permettant d'obtenir des sels commercialisables et une eau réutilisable ou pouvant être rejetée dans le milieu naturel.

Certains résultats sont aujourd'hui disponibles [76]. De septembre 2015 à décembre 2016, les performances de la filière ont été évaluées pour traiter le concentrat généré par le dessalement d'eau saumâtre. Au cours de cette période, les conditions optimales pour l'EDM (densité de courant et tension appliquée) ont été définies pour atteindre un facteur de concentration supérieur à 4 pour les ions multivalents dans les deux flux de concentré et une conductivité de 5 mS/cm pour les flux dilués permettant leur rejet. Une fois optimisé, l'EDM a permis de récupérer 80% de l'eau avec un facteur de concentration global de 4,6. La filière complète a permis de récupérer 90% de l'eau. Par m³ de saumure traitée, plusieurs sels ont été produits: environ 1,7 kg de Na₂SO₄ (pureté 95%), 2,7 kg de sels mélangés (Na₂SO₄ et NaCl), 6,3 kg de Mg(OH)₂ (95% de pureté) et 17 kg de NaCl (93% de pureté).

Une analyse du cycle de vie et des coûts est également lancée pour évaluer les aspects économiques et environnementaux du procédé. Les résultats devraient être disponibles sur le site du projet à l'adresse <http://life-zelda.eu/en>.

3.2.4.3. Performances

Pour les systèmes EDM, le taux de conversion n'est limité que par le sulfate de sodium. Puisque la silice n'est pas chargée dans des conditions de pH neutre, la silice ne pose pas de restrictions sur le taux de récupération d'eau. Elle passe à travers le système sans être concentrée [77].

Le taux de conversion diminue avec la concentration en sels à traiter [78] :

- 95 à 99% lorsque l'effluent présente une concentration en sels inférieure à 1,5 g/L,
- 76% lorsque pour une concentration en sels de 27,7 g/L.

3.2.4.4. Données économiques


La consommation d'énergie augmente avec la concentration en sels à traiter. Une concentration en TDS de 1 g/L dans l'effluent nécessite 1,9 kWh/m³ perméat alors qu'avec une salinité de 17,5 g/L la consommation sera de 21 kWh/m³ perméat [79]. Ces chiffres sont confirmés par (Subramani et Jacangelo, 2014) qui indiquent une consommation de 11,9 kWh/m³ (TDS 10 g/L) [49]. L'EDM concurrence les procédés thermiques en terme de consommation d'énergie pour les salinités <6 g/L, entre 6 et 15 g/L de procédés thermiques et l'EDM sont comparables alors que les procédés thermiques sont plus économiques (coût de traitement) au-delà [79].

L'achat de NaCl représente 40% du coût d'exploitation de l'EDM. Une réduction des coûts de 25-30% est possible si le NaCl est récupéré et purifié dans les concentrats [80].

La technologie nécessite une évaluation indépendante pour établir ou prouver ce qui suit [81]:

- Coûts du traitement, y compris l'élimination des matières solides,
- Robustesse du procédé sous différentes conditions d'alimentation et de fonctionnement,
- Paramètres de conception et d'exploitation pour optimiser la performance du process.

3.2.4.5. Synthèse

Electrodialyse par Métathèse	
Points clés	Technologie en cours de développement TDS < 6 g/L (plus économique qu'un traitement thermique) et au maximum 15 g/L [79]
Maturité	
Prétraitement	Dépendant de l'effluent à traiter, en présence de silice à des concentrations significatives, un traitement peut être mis en œuvre [72]
Produits chimiques	NaCl
Impact environnemental	Possibilité de valoriser des sels et de l'eau
Avantages	<p>Efficace avec un concentrat avec une saturation élevée en sulfate de calcium</p> <p>Moins cher que les procédés thermiques lorsque la salinité en entrée est < 5 g/L (TDS)</p> <p>Le potentiel d'encrassement de la membrane dû à la silice n'augmente pas au cours du processus</p>
Inconvénients et facteurs limitants	<p>Plus onéreux que les procédés thermiques pour une concentration en TDS en entrée > 15 g/L [79]</p> <p>Procédé en développement</p>
Fournisseurs	Technologie non commercialisée

3.2.5. Osmose Directe

3.2.5.1. Principe

Cette technologie utilise similairement à l'OI une membrane sélectivement perméable avec un gradient de pression osmotique comme force de transfert à travers la membrane. Contrairement à l'OI, l'eau se déplace selon sa tendance naturelle, de la plus faible à la plus élevée pression osmotique par diffusion, sans apport d'énergie (Figure 21).

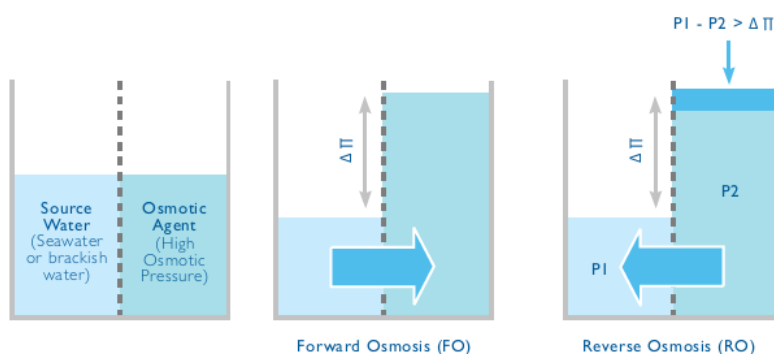


Figure 21 : Schéma de principe de l'OI et de l'OD [82]

La membrane retient les ions et la plupart des matières organiques mais permet le passage de l'eau. Une solution concentrée avec une pression osmotique significativement plus élevée que celle de l'eau à traiter est placée du côté perméat de la membrane. Cette solution est généralement appelée agent osmotique. L'eau est naturellement transportée à travers la membrane par osmose, ce qui entraîne une dilution de l'agent osmotique.

Une large gamme d'agents osmotiques peut être utilisée. Ils doivent avoir des caractéristiques très spécifiques :

- une pression osmotique élevée,
- une toxicité faible voire nulle car des traces d'agent peuvent rester dans l'eau traitée,
- une compatibilité chimique avec la membrane pour ne pas la dégrader.

De plus les agents osmotiques doivent être facilement séparables de l'eau traitée et recyclables économiquement [83]. Le chlorure de sodium (NaCl) est souvent utilisé dans les études en raison de sa grande solubilité et de sa relative facilité à être séparé de l'eau douce permettant sa reconcentration et réutilisation [84]. Toutefois, le bénéfice de cette configuration par rapport à une OI classique peut être discuté.

Le procédé développé par Porifera utilise du NaCl ou $MgCl_2$ comme agent. Ils effectuent également des études avec du glycérol [85] qui est reconcentré en utilisant une boucle d'OI. La société Oasys utilise deux types d'agents : le NaCl et le carbonate d'ammonium régénéré thermiquement. Trevi System [86] utilise un polymère thermosensible. L'eau est séparée du polymère par chauffage à une température spécifique. Il passe ensuite à travers un échangeur de chaleur pour récupérer ses calories avant réutilisation. L'eau séparée du polymère passe aussi à travers un échangeur de chaleur puis une nanofiltration. Le perméat correspond à l'eau traitée.

L'absence d'un agent osmotique qui présente une pression osmotique élevée et peut être facilement régénéré est une barrière technique pour l'OD [87].

3.2.5.2. Domaines d'application et mise en œuvre

Contrairement au procédé d'OI, l'OD peut être utilisée pour traiter des effluents présentant une salinité élevée allant jusqu'à 100 g/L [49]. La concentration d'un effluent jusqu'à 200 g/L TDS (rejet) sans dégradation irréversible de la membrane a été démontrée [88]. Ce procédé présente d'autres avantages : faible potentiel à l'encrassement, faible consommation d'énergie (dépendant du procédé de régénération de l'agent), taux de rejet plus élevé que l'OI pour une large gamme de contaminants, COV inclus. Porifera affirme que son procédé d'OD peut être appliqué à des effluents dont la teneur en DCO est supérieure à 1 000 ppm, ce qui est trop élevé pour la technologie OI. La plage de pH est grande avec un champ d'application possible entre 2 et 11 et une stabilité chimique élevée [89].

Porifera a des références à l'échelle pilote pour différents clients aux États-Unis, en Europe et en Asie. A ce jour, aucune unité industrielle n'a été mise en service par Porifera.

Trevi System a installé plusieurs pilotes d'OD à travers le monde. La plus importante unité pilote traite 50 m³/j à Masdar aux Emirats Arabes Unis. D'autres unités pilotes sont présentes au Koweït (10 m³/j au Kuwait Institute Science and Research), Arabie Saoudite (10 m³/j), US Navy (10 m³/j) et États-Unis (100 m³/j à l'Orange County Water District) [86].

Modern Water a construit une première unité de 100 m³/j à Al Khaluf (Oman) en 2009 pour la production d'eau potable. Cela a été suivi par la construction d'une deuxième unité de dessalement de plus grande capacité, 200 m³/j (Photo 2), à Al Najdah (Oman). La société britannique s'est vu attribuée le contrat d'une valeur de 650 000 \$ pour la construction et l'exploitation de cette usine en juin 2011 [90]. L'unité traite une eau de source présentant une salinité élevée de 55 g/L.



Photo 2 : Unité de distillation membranaire à Al Najdah [91]

Modern Water a réalisé un comparatif des consommations énergétiques de l'OD et OI pour la production d'eau potable à partir d'eau de mer. Le procédé mettant en œuvre une OD (ou FO en anglais) permettrait d'économiser jusqu'à 30% d'énergie par rapport à l'OI. Pour le site d'Al Khaluf, le bénéfice de l'osmose directe serait de plus de 40% (Figure 22).

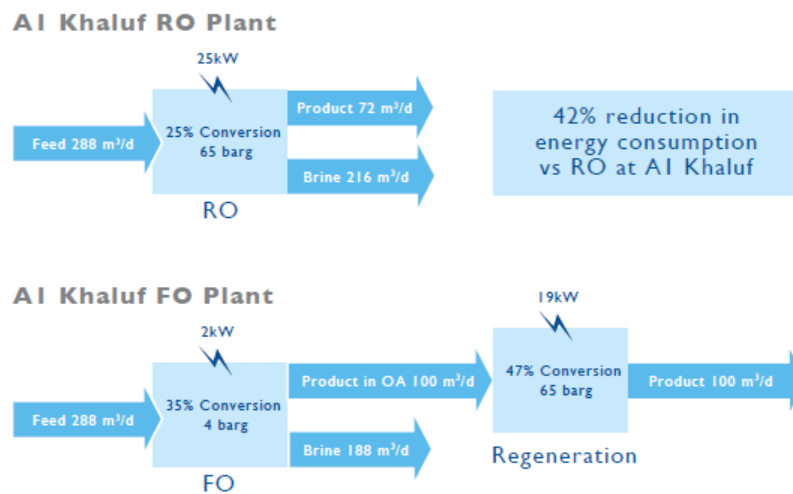


Figure 22 : Comparaison des consommations énergétiques de l'OD et de l'OI [92]

Oasys est la société la plus avancée en OD avec le ClearFlo Membrane Brine Concentrator (MBCx)TM. Aujourd'hui, 5 unités industrielles ont été construites (Tableau 15), la plus importante en terme de capacité traite 2 880 m³/j d'eau saline usée [93].

Tableau 15 : Références en OD de la société Oasys [94]

Activité	Site (Pays)	Effluents	Flux à traiter m ³ /j	Données économiques	Bénéfice	Année
Centrale à Charbon	Wangqu power station, (Chine)	Effluents issus de la désulfuration des gaz de combustion et des purges de la tour de refroidissement	288			2017
Usine pétrochimique de transformation du charbon en oléfines	Zhongtian Coal-To-Olefins (CTO) plant en Mongolie intérieure (Chine).	Effluents issus de la production	2 880			2017
Usine pétrochimique de transformation du charbon en oléfines	Yangmei Taihua CTX (Chine)	Effluents issus de la production	336			2017
Centrale à Charbon	Changxing Power Plant (Chine)	Effluents issus de la désulfuration des gaz de combustion et des purges de la tour de refroidissement	600	Energie : vapeur (régénération agent osmotique)	Réduction des prélèvements et rejets d'eau	2015

Activité	Site (Pays)	Effluents	Flux à traiter m ³ /j	Données économiques	Bénéfice	Année
				90 kWh/m ³ entrant		
Pétrole / gaz	National Oilwell Varco Texas (Etats Unis)	Eau de production du bassin permien TDS dans la gamme de 72 à 125 g/L	630		Production d'une eau à 0,7 g/L TDS Taux de conversion de 60% Saumure réutilisable dans les champs à huile (TDS de 240 g/L)	2014

La filière de traitement mise en œuvre par la centrale thermique à charbon de Changxing est présentée dans la partie « retours d'expériences et études de cas » en 6.1.

3.2.5.3. Performances

Les forces motrices en OD peuvent être notablement plus élevées que les forces motrices hydrauliques en OI conduisant potentiellement à des flux d'eau plus élevés [83]. Des taux de conversion élevés peuvent alors être obtenus.

Les performances seraient similaires à la NF (>90%TDS) [39]. Les taux de conversion sont dépendants de l'effluent à traiter. L'unité d'Oasys au Texas présente un taux de conversion de 60% et celle de Modern Water à Al Khaluf présente un taux de conversion de 35% sur eau de mer. Les taux de conversion affichés par Oasys [95] pour l'unité de Changxing s'élèvent entre 80 et 87% pour un TDS de 40 g/L contre 87,5% pour un TDS de 25 g/L.

3.2.5.4. Données économiques

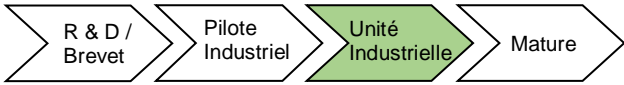
Ce procédé ne nécessite pas d'apport d'énergie important, comme il utilise un gradient de pression osmotique. Modern Water affirme que la consommation en énergie est typiquement jusqu'à 30% inférieure à celle de l'OI classique [82].

Porifera affirme que les coûts de l'OD sont aujourd'hui inférieurs à ceux des technologies thermiques et prochainement le couplage FO/RO sera moins onéreux que le couplage UF/RO. [89]. Selon Porifera, les estimations actuelles des clients indiquent qu'un système de concentration par OD serait environ 70% moins cher (en investissement, fonctionnement et énergie) qu'une solution basée sur l'évaporation pour une même salinité à traiter (TDS) [89].

Pour Trevi Systems [86], la consommation énergétique s'élève à 0,9 kWh_e/m³ perméat et 50 kWh_{th}/m³ perméat. Ces consommations sont celles de l'unité de 50 m³/j à Ghantoot aux Emirats Arabes Unis. L'unité fonctionne sur de l'eau de mer présentant une salinité de 42 g/L. Le taux de conversion est alors de 35%. L'eau traitée présente une salinité inférieure à 50 ppm avec un concentrat qui peut présenter une concentration de 70 g/L.

Pour Oasys, la consommation d'énergie classique est dans la gamme de 60 – 100 kWh_{th}/m³ d'eau à traiter dépendant de nombreux facteurs dont la concentration en sel en entrée [95].

3.2.5.5. Synthèse

Osmose Directe	
Points clés	0,5 à 130 voire 150 g/L (TDS) en entrée et limité à 280 g/L dans le concentrat Peu de retours d'expérience à l'échelle industrielle
Maturité	 TRL 7 (4 unités)
Prétraitement	Filtre multimédia, filtre à cartouche, ultrafiltration [86] Dans certains cas, adoucissement, filtration (100 µm) et acidification. La dureté et la silice doivent être maintenues en dessous de leur limite de saturation dans le concentrat de FO. Par conséquent, un prétraitement de ces constituants est souvent requis [93].
Produits chimiques	Agent osmotique Si un système d'OI est utilisé comme étape de préconcentration en entrée de la FO, un antitartre peut être nécessaire. Ce n'est généralement pas le cas [93].
Impact environnemental	Consommations énergétiques
Avantages	Plus robuste que l'OI, Jusqu'à 1 g/L de DCO acceptable en entrée [93] Limites élevées en sels et en organique
Inconvénients et facteurs limitants	Encore en développement, peut nécessiter un post-traitement du distillat par OI
Fournisseurs	Modern Water (Royaume-Uni), Oasys (Etats Unis), Porifera (Etats Unis) Trevi System (Etats Unis), Ederna

3.2.6. Distillation membranaire

3.2.6.1. Principe

La distillation membranaire est un procédé hybride couplant la distillation et la filtration membranaire (Figure 23).

Une source de chaleur est nécessaire pour augmenter la température de l'eau à traiter. Un flux, plus froid que l'alimentation, est maintenu en contact direct avec le côté perméat de la membrane. Dans ce cas, la différence de température transmembranaire induit une différence de pression de vapeur, qui est la force motrice du procédé. Cette différence de pression provoque une évaporation de l'eau à traiter. La vapeur d'eau générée est transportée à travers la membrane hydrophobe poreuse via le gradient de température à travers la membrane. Cette membrane empêche le passage des solides et des liquides, mais permet le passage des gaz. Ensuite, les composés volatils et l'eau évaporée sont recondensés côté perméat à l'interface liquide/vapeur.

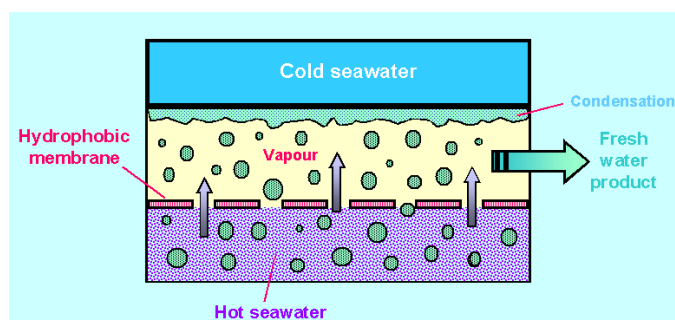


Figure 23 : Principe de fonctionnement de la distillation membranaire [96]

La température de l'eau à traiter est inférieure à son point d'ébullition, elle est généralement dans la gamme de 35 à 85°C [97]. Le procédé nécessite à la fois de l'énergie thermique (source principale) et électrique (source secondaire) avec une utilisation possible de chaleur à faible température (solaire ou industrielle).

La distillation membranaire peut être mise en œuvre selon différentes configurations [98]:

- Distillation par membrane à contact direct (Direct Contact Membrane Distillation - DCMD) : la membrane est en contact direct avec les phases liquides. C'est la configuration la plus simple capable de traiter un flux de liquide relativement élevé. Ce système convient mieux pour des applications telles que le dessalement et la concentration de solutions aqueuses,
- Distillation membranaire à intervalle gazeux (Air Gap Membrane Distillation - AGMD) : une lame d'air est interposée entre la membrane et la surface de condensation. Cette configuration présente le rendement énergétique le plus élevé, mais le flux obtenu est généralement faible,
- Distillation membranaire sous vide (Vacuum Membrane Distillation - VMD) : une pression réduite est appliquée du côté perméat. La condensation des vapeurs se fait à l'extérieur de la membrane via un condenseur. Cette configuration est utile en présence de substances volatiles dans l'effluent à traiter. Elle présente de plus l'avantage de produire des flux de perméat plus importants que les autres configurations [99],
- Distillation membranaire à entraînement gazeux (Sweeping Gas Membrane Distillation - SGMD) : un gaz froid inerte entraîne la vapeur produite côté perméat jusqu'au module de condensation placé à l'extérieur de la membrane. Ce système est utilisé lorsque des substances volatiles sont éliminées de l'effluent à traiter.

3.2.6.2. Domaines d'application et mise en œuvre

La distillation membranaire peut être appliquée pour des salinités élevées jusqu'à 220 g/L sels ou 80% de la saturation [100]. Elle présente une bonne résistance à la présence d'organiques et peut accepter jusqu'à 100 ppm d'hydrocarbures et de tensioactifs [100].

Le procédé modulaire peut être appliqué pour de larges gammes de débits.

La distillation membranaire a été appliquée pour le traitement de concentrats d'OI avec des taux de conversion proches de 90%, car les performances du procédé ne sont que faiblement impactées par les phénomènes de polarisation de concentration, de sorte que des concentrations élevées (jusqu'à saturation) peuvent être traitées [77].

La société TNO avec son procédé Memstill® a testé la distillation membranaire sur de l'eau de mer avec des essais sur deux pilotes de 1 m³/h [101].

La société la plus avancée dans le développement de la distillation membranaire est Memsys. La technologie est basée sur la distillation membranaire sous vide à multiples effets dans un concept modulaire "memDist" [102]. Memsys se concentre actuellement sur le ZLD industriel (comme la concentration d'acides usés et les rétentats d'osmose inverse) et les petites unités de dessalement utilisant de la chaleur perdue. Actuellement, 4 projets industriels sont en cours pour du ZLD en Chine et 2 autres unités en lien avec du dessalement d'eau de mer sont en service ou en en cours de mise en service (Tableau 16).

Tableau 16 : Références de Memsys dans le monde [103], [104]

Site (Pays)	Effluents	Flux à traiter	Données économiques	Bénéfice	Devenir du concentrat	Année
Senoko power plant Singapour	Eau de mer	50 t/j		Utilisation de chaleur fatale	Mélangé avec l'eau de refroidissement	2012
Beijing China Science Resources and Environment Technology Company Ltd. (CSRE) Shangdong province (Chine)	Effluents acides (FeCl ₃ and HCl, pH < 1),	50 t/j	2 effets, 200 m ² surface membranaire	2 phases: 1/ Concentrat à 40 % de FeCl ₃ 2/ Concentrat à plus de 55% de FeCl ₃ et solidification naturelle	Produit final	Février 2016

Site (Pays)	Effluents	Flux à traiter	Données économiques	Bénéfice	Devenir du concentrat	Année
Beijing China Science Resources and Environment Technology Company Ltd. (CSRE) Shanghai (Chine)	Effluents acides ($H_3PO_4 + HNO_3 + H_2SO_4$, pH < 1),	86 t/j	4 effets, ~ 500 m ² surface membranaire	85 t/j de distillat recyclé et ~1 t/j concentrat >40% acide	Réutilisé ou vendu en tant que produit	Février 2017
Beijing China Science Resources and Environment Technology Company Ltd. (CSRE) Chengdu, Sichuan province (Chine)	Eaux usées de l'agroalimentaire contenant du NH_4Cl	Le NH_4Cl sera concentré de 8% à 25%	6 effets, ~ 200 m ² surface membranaire	20 t/j eau recyclée	Vendu en tant que produit	Février 2017
Beijing China Science Resources and Environment Technology Company Ltd. (CSRE) (Collaborating with DaTang Group) Beijing (Chine)	Effluents issus de la désulfuration des gaz de combustion (FGD ³)	5~10 t/j	2 effets, 50 m ² surface membranaire	Evalue la concentration limite en vue d'un ZLD	Cristallisation pour atteindre un ZLD	Janvier 2017
ABENGOA Abu Dhabi (Emiras Arabes Unis)	Concentrats d'Osmose Inverse issus du dessalement d'eau de mer	120 t/j			Rejet en mer	2017

En Chine (province de Shangdong), une industrie de production de pièces d'acier revêtues de zinc génère des quantités considérables d'eaux usées acides avec une forte concentration d'ions métalliques. Les modules de distillation membranaire de Memsys sont utilisés pour la récupération de produits de valeur et la réduction de volume depuis début 2016. L'unité concentre les solutions hautement corrosives ($FeCl_3$). Le système appliqué comprend quatre modules fonctionnement en parallèle avec une surface de membrane totale d'environ 200 m² (Photo 3).



Photo 3 : Unité de distillation membranaire Memsys [105]

3.2.6.3. Performances

La distillation membranaire est commercialement disponible et permet de produire un distillat de très bonne qualité, les rendements sur les sels peuvent atteindre 99 à 100% dans la plupart des cas [69]. Une salinité de 2 à 10 mg/L peut être attendue pour le perméat [39].

Le taux de conversion dépend de la salinité en entrée, il peut être supérieur à 70% pour une concentration de 80 g/L alors qu'il ne sera que de 50% pour une concentration de 125 g/L [100].

Il existe un autre défi majeur pour la DM appliquée au traitement des eaux usées. Les flux à traiter peuvent contenir de nombreux produits chimiques qui pourraient potentiellement conduire à un encrassement de la surface de la membrane et à un mouillage des pores de la membrane. Ceci est dû au fait que le dépôt de ces contaminants sur la surface de la membrane pourrait rendre la membrane moins hydrophobe et conduire à un mouillage des pores et donc à une réduction du flux traité [106].

³ Flue gas desulfurization


3.2.6.4. Données économiques

Memsys pour son procédé de distillation membranaire sous vide à multiples effets affiche les consommations d'énergie suivantes [107] :

- Thermique de 175–350 kWh/m³distillat,
- Electrique de 0,75–1,75 kWh/m³distillat.

Cette consommation est dépendante de la taille et du design du système. La consommation d'énergie thermique sera plus élevée pour les applications ZLD, mais plus faible pour les procédés de dessalement d'eau de mer pour lesquels le nombre d'effets peut être augmenté pour économiser de l'énergie.

3.2.6.5. Synthèse

Distillation membranaire	
Points clés	Salinité en entrée jusqu'à 220 g/L Peu de retours d'expérience à l'échelle industrielle
Maturité	
Prétraitement	Prétraitements peu exigeants Filtration à 20 µm [100]
Produits chimiques	Elimination de tous les constituants qui peuvent mouiller les pores hydrophobes, microporeuses de la membrane pour une performance efficace [39]
Impact environnemental	Consommation d'énergie
Avantages	Limites élevées en sels pour l'eau à traiter, Performances peu liées à la qualité de l'eau à traiter Procédé qui fonctionne à la pression atmosphérique Possibilité d'utiliser de la chaleur à basse température
Inconvénients et facteurs limitants	Consommation d'énergie élevée, Technologie encore en développement avec peu de retours d'expérience Des composés volatils peuvent passer à travers la membrane à l'exemple de l'ammoniaque
Fournisseurs	Memsys Water Technologies GmbH, TNO (Memstill®), Xzero, Scarab Development AB, Fraunhofer, Solarspring

3.3. Procédés thermiques

Les procédés thermiques de type évaporation et cristallisation sont largement utilisés dans le traitement des effluents industriels en particulier en présence de sels. D'autres procédés moins connus de type humidification-déshumidification ou Dyvar se développent. Ces procédés actuels ou émergents sont présentés ci-après.

3.3.1. *Evaporation naturelle accélérée*

3.3.1.1. Principe

L'évaporation naturelle accélérée permet d'augmenter le taux d'évaporation naturelle d'un effluent soumis à des conditions météorologiques locales.

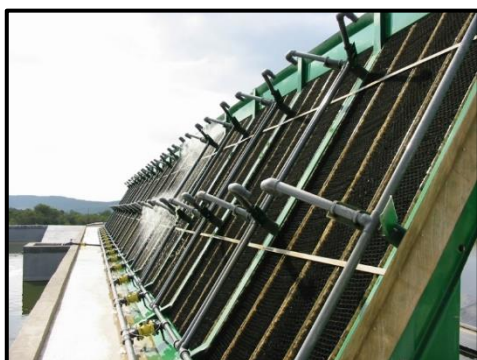
3.3.1.2. Domaines d'application et mise en œuvre

Procédé Nucléos

La technologie brevetée Nucléos est commercialisée par deux sociétés : Aeroe pour les effluents industriels et Irrigaronne pour les effluents vinicoles. L'effluent est projeté au moyen d'asperseurs sur une maille en polyéthylène haute densité pour augmenter la surface d'échange air-eau. L'effluent s'évapore en partie et retourne dans le bassin de stockage pour être à nouveau projeté sur la maille jusqu'à atteindre le taux d'évaporation désiré. Le volume du bassin de stockage correspond généralement à 30 à 50% du volume d'effluent à traiter annuellement.

Le procédé peut être mis en œuvre dans des modules à ciels ouverts ou des modules fermés (Photo 4). Les modules fermés sont équipés d'un ventilateur et peuvent recevoir des échangeurs de chaleur permettant de valoriser une source de chaleur fatale pour augmenter la vitesse d'évaporation des modules.

Ce système est principalement appliqué dans le domaine des effluents vinicoles et des lixiviats.



20 panneaux HBS08 vue avant



Traitement de lixiviat : 2 modules DHC08 connectés à une chaudière biogaz

Photo 4 : Modules d'évaporation Nucléos à ciel ouvert (gauche) et modules fermés (droite) [108]

La capacité de traitement est dépendante des conditions climatiques (température ambiante et humidité de l'air) et de la salinité de l'effluent. Ainsi un panneau HBS08 permettra d'évaporer 400 m³/an dans le sud de la France (Avignon) contre 180 m³/an dans le nord de la France (Reims). En présence de sels, les débits évaporés seront diminués.

Procédé WAIV™

Lesico CleanTech commercialise le procédé WAIV™ (Wind Aided Intensified eVaporation). La puissance motrice du vent est utilisée pour intensifier le processus d'évaporation d'un facteur de 15 à 20 par rapport à un bassin d'évaporation naturelle [109]. L'effluent ruisselle sur des surfaces verticales soumises au passage du vent.

Ce procédé peut aller pour certaines applications jusqu'à la cristallisation pour la valorisation de sels à valeur ajoutée.



Photo 5 : WAIV™ unité pilote avec cristallisation de sels – Israël [109]

3.3.1.3. Performances

L'eau évaporée n'est pas recondensée ce qui peut être un avantage pour les sites qui ne disposent pas d'un exutoire pour le rejet des eaux traitées.

3.3.1.4. Données économiques (procédé Nucléos) [110]

Le traitement d'un effluent salin à 150 g/L et au débit de 18 000 m³/an nécessite dans la région d'Avignon 28 panneaux HBS08. Ces panneaux permettront d'évaporer 7 600 m³/an environ. Le concentrat à éliminer hors site ou à sécher en bassin d'évaporation représentera environ 10 400 m³/an.

Les postes nécessaires à ce projet consistent en :

1. Fourniture et mise en place de 28 panneaux HBS08 comprenant chacun
8 m² de pains de maille PEHD renforcés
4 asperseurs
Un cadre polyester
Une tuyauterie d'aspersion avec supports
2. Fourniture et mise en place d'une station de pompage de l'effluent permettant le transfert depuis la lagune tampon directement sur les panneaux, la tuyauterie d'aspiration avec crépine et la tuyauterie de refoulement. Cette tuyauterie de refoulement en PEHD.
3. Fourniture et mise en place d'un compresseur d'air,
4. Fourniture et mise en place d'une armoire électrique d'automatisme et de sécurité,
5. Fourniture d'une pompe de secours : les pompes équipant l'installation sont toutes identiques.

Le coût des unités est de 410 000 € HT. Ce prix comprend le matériel livré, monté et mis en service sur la base de février 2017. Il n'intègre pas le génie civil, la lagune tampon, l'alimentation électrique de l'installation, la réception par un organisme officiel et l'alimentation en eau propre du site.

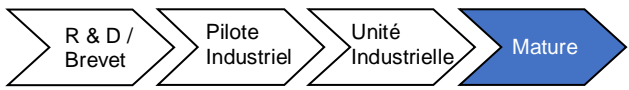
Les coûts de fonctionnement sont présentés ci-après :

Tableau 17 : Coûts de fonctionnement du procédé Nucléos (28 panneaux HBS08) [110]

Postes	Description	Coût € H.T./an
Pompes de transfert	3 pompes identiques (plus une de secours) d'une puissance de 2,5 kW (puissance absorbée) chacune	3 000
Réactifs	Un nettoyage de la surface d'échange est nécessaire. Cette fonction est gérée automatiquement par l'armoire électrique et par l'injection d'un biocide dans chaque lot d'effluent à traiter à raison de 0,2%.	15 000
Main d'œuvre	L'installation ne nécessite pas de main d'œuvre qualifiée. Une fois par semaine une visite de l'ensemble de l'installation pour contrôle du bon fonctionnement des pompes, vannes et présence de bactéricide dans les bidons. Un nettoyage complet de l'installation tous les six mois.	3 000
Elimination concentrat	A définir, dépendant de la filière de traitement	?

Le coût au m³ traité s'élève dans ce cas à 1,2 €/m³ hors coût d'élimination du concentrat.

3.3.1.5. Synthèse

Evaporation naturelle accélérée	
Points clés	Limité à 10 000 à 12 000 m ³ /an [110].
Maturité	 <p>Le procédé WAIV™ présente une maturité plus faible que le procédé Nucléos. Son TRL est évalué à 7.</p>
Prétraitement	Filtration si nécessaire. Aération du stockage amont pour diminuer la teneur en matières organiques par dégradation biologique. Les eaux usées sont ensuite pompées vers la surface du stockage de façon à ne pas recueillir de boues [110].
Produits chimiques	Produit désinfectant (à base d'acide péracétique et de peroxyde d'hydrogène) pour le nettoyage des surfaces d'échange.
Impact environnemental	L'effluent ne doit pas contenir de produits volatils qui peuvent être transféré à l'atmosphère Ne permet pas de valoriser l'eau.
Avantages	Faibles coûts d'investissement et d'exploitation (faible consommation d'énergie). Aucune opération complexe : ne nécessite pas de personnel qualifié Technologie modulaire et évolutive. L'absence de génération d'eau peut être un avantage pour les sites qui ne disposent pas d'exutoire.
Inconvénients et facteurs limitants	Les taux d'évaporation sont très dépendant des conditions climatiques. Les taux d'évaporation peuvent être augmentés si une source d'énergie fatale est valorisable (biogaz pour le traitement des lixiviats avec le système de ventilation mécanique Nucléos). Les produits organiques limitent l'applicabilité de la technologie (DCO <20 g/L et DBO/DCO <0,3) [110]. Problèmes potentiels de maintenance avec l'augmentation de la concentration en sels.
Fournisseurs	Aeroe (Nucléos), Lesico CleanTech (WAIV™)

3.3.2. Humidification-déshumidification

L'humidification-déshumidification est un procédé d'évaporation à pression atmosphérique qui met en œuvre des unités entièrement plastique divisées en deux compartiments, l'un pour l'évaporation et l'autre pour la condensation.

Ce procédé est commercialisé aux Etats Unis par Altela Inc et au Canada par SaltWorks avec le procédé SaltMaker™. Ce dernier permettrait d'aller jusqu'à la cristallisation des sels. En France, TMW a développé la technologie brevetée MHD (multi humidification-déshumidification) sous le nom Ecostill™. Ce procédé est présenté ci-après.

3.3.2.1. Principe

Le procédé MHD s'inspire du cycle naturel de l'eau. La Figure 24 permet de présenter le principe de fonctionnement du procédé. L'effluent à traiter est préchauffé à 75°C au contact de l'air chaud dans le condenseur sans apport d'énergie extérieure. Une chaudière en tête de colonne augmente ensuite la température de l'effluent de 10°C avant son entrée dans l'évaporateur. L'effluent est alors réparti sur le garnissage qui optimise la surface de contact entre l'air et l'eau. L'air injecté via un ventilateur en bas de la colonne circule à contre-courant de l'effluent. Celui-ci va alors se réchauffer et se charger à 100% en humidité. L'eau contenue dans l'air humide saturé se condense alors sur les parois des échangeurs en apportant la chaleur nécessaire au préchauffage de l'effluent avant son entrée dans la chaudière (partie condenseur).

L'effluent non évaporé est recirculé dans l'unité jusqu'à atteindre le taux de concentration désiré. L'extraction du concentrat permet de régler ce taux de concentration conformément au seuil défini par TMW au niveau des essais laboratoire.

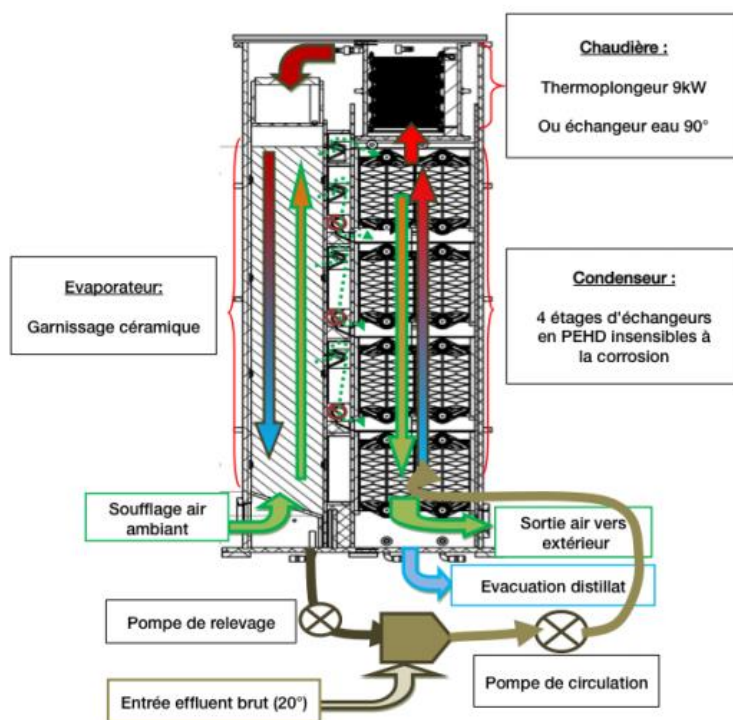


Figure 24 : Principe de fonctionnement de l'évaporation par humidification-déshumidification [111]

3.3.2.2. Domaines d'application et mise en œuvre

TMW se positionne sur des gammes de débits allant de 1 à 100 m³/j avec des modules de capacité unitaire de 2 à 18 m³/j. A ce jour, la plus importante unité en service traite 18 m³/j.

La technologie peut être appliquée sur tous types d'effluents ne présentant pas ou peu de composés volatils. TMW a aujourd'hui installé une vingtaine d'unités. Le secteur du traitement de surface (bains de traitement, huiles solubles, bains de rinçage) est bien représenté dans ces retours d'expérience. Les lixiviats, concentrats membranaires, effluents de la chimie ou du monde pétrolier sont le cœur de cible de la technologie.

La limite de concentration de l'effluent correspond au seuil de cristallisation des composés présents. Le domaine d'application à considérer pour la salinité s'établit entre 0 et 180 g/L. Le procédé n'est cependant pas concurrentiel pour des effluents peu chargés (en sels ou organiques) qui peuvent être traités par filtration membranaire.

La technologie est peu exigeante en terme de prétraitement, une filtration (filtre poche, filtre à déroulement de média) est nécessaire pour prévenir le colmatage des modules. Des prétraitements spécifiques peuvent être mis en œuvre en fonction de la qualité de l'effluent à traiter et en particulier en présence d'huile.

Compte tenu des matériaux mis en œuvre, entièrement en plastique, le procédé est particulièrement résistant à la corrosion et ne nécessite généralement pas de neutralisation en entrée.

Illustration d'un retour d'expérience : usine de production de résine epoxy

TMW a étudié la faisabilité de traiter les effluents d'une usine de production de résine epoxy générant 200 m³/j d'un flux salé à 210 g/L.

Des essais laboratoire ont été réalisés par TMW pour évaluer la faisabilité de traiter ces effluents. Les résultats sont présentés ci-après.

Tableau 18 : Résultats des essais laboratoire de traitement d'effluent de résine epoxy par MHD

	Effluent brut	Distillat
pH	10	6,4
Conductivité (µS/cm)	180 000	< 15
Chlorures (mg/L)	110 000	Non mesuré
Sodium (mg/L)	68 000	
Sulfates (mg/L)	180	
Calcium (mg/L)	< 10	
DCO (mg/L)	23 200	1 400

Le facteur de concentration volumique mesuré est de 1,7 avec un rendement de 94% sur la DCO et 99,9% sur la salinité.

TMW recommande la réalisation d'essais pilote pour confirmer ces résultats sur site avec les conditions climatiques réelles.

Le traitement de ces effluents nécessiterait 6 unités Ecostill™ 18000. Les unités Ecostill sont « plug and play » ce qui leur permet d'être facilement adaptables dans l'usine. Les modules nécessiteront un raccordement au réseau électrique, à la tuyauterie d'arrivée de l'effluent, de sortie du distillat et du concentrat, une dalle en béton et les cuves de stockage.

Les unités Ecostill 18000 sont livrées dans des containers et occupent une surface de 50 m²/unité. Chaque unité est équipée de 9 modules d'évaporation élémentaire, un filtre à déroulement de papier, des doseurs de réactifs (coagulant, rinçage, chloration, antimoussant, etc), un conductimètre en sortie du distillat, etc. Un automate gère le pilotage des unités qui peuvent être suivies à distance.

Le facteur de concentration attendu est estimé entre 1,5 et 2 en fonction de la salinité de l'effluent. Le distillat obtenu est traité en station d'épuration et la saumure concentrée à 350 g/L (limite de solubilité) est envoyée dans un bassin d'évaporation solaire. Le chlorure de sodium est produit à hauteur de 30 m³/j.

Avant l'installation, des essais doivent être réalisés *in situ* à l'aide de pilotes pour valider les performances en conditions réelles et établir le dimensionnement définitif. Les risques d'encrassement des unités seront également évalués.

Les coûts d'investissement et de maintenance sont présentés ci-après [112]:

Tableau 19 : Coûts d'investissement et de fonctionnement du procédé MHD appliqué au traitement d'effluent de résine epoxy

	Prix	Remarques
Investissement	2 890 K€	6 unités Ecostill 18000
Maintenance	144 K€/an	Hors coût de main d'œuvre

Les prix indiqués sont calculés au départ de l'usine française. Les taxes d'importation ne sont pas incluses. Les équipements proposés sont aux normes européennes

3.3.2.3. Performances [112]


Le procédé d'évaporation ne permet pas de condenser l'intégralité de l'eau, des pertes de l'ordre de 5 à 15% sont constatées. Ces pertes peuvent être supprimées en ajoutant une PAC qui permet de récupérer les calories de l'air chaud réduisant ainsi les consommations d'énergie.

L'eau traitée est de très bonne qualité, comme tous les procédés d'évaporation, ce qui permet sa réutilisation.

3.3.2.4. Données économiques [112]

La consommation énergétique de ce procédé est de l'ordre de 140 kWh/m³ d'effluent entrant pouvant être abaissée à 50 kWh/m³ d'effluent avec une PAC. Celle-ci se justifie économiquement pour des débits supérieurs à 6 ou 8 m³/j. Ce procédé est énergétiquement très intéressant en présence de chaleur fatale, sur des sites produisant du biogaz par exemple, qui peut être utilisée pour alimenter la chaudière. Un module Ecostill 18000 d'une capacité de 16 à 18 m³ d'effluent/j, selon le facteur de concentration atteignable et les conditions météorologiques, présente un coût d'investissement de 480 K€ environ. Le budget annuel de maintenance préventive s'élève à environ 5,5% du montant de l'investissement global. Ces données sont indicatives, les coûts sont évalués au cas par cas en fonction de la qualité de l'effluent à traiter.

3.3.2.5. Synthèse

Humidification - Déshumidification	
Points clés	Technologie développée à l'échelle industrielle. TMW affiche une vingtaine de références. Possibilité de traiter des effluents concentrés. Applicable pour des gammes de débits allant de 1 à 100 m ³ /j.
Maturité	
Prétraitement	Filtration et prétraitement spécifique si nécessaire.
Produits chimiques	Antitartre, antibactérien ou autre en fonction des besoins. Quatre pompes doseuses sont prévues à cet effet pour chaque unité.
Impact environnemental	Potentielle émission de composés volatils, selon la qualité de l'effluent à traiter et en l'absence de la PAC.
Avantages	<p>Procédé modulable.</p> <p>Très bonne qualité d'eau traitée comme tous les procédés d'évaporation.</p> <p>Fonctionne à pression atmosphérique.</p> <p>Procédé robuste nécessitant peu de maintenance (absence de compresseur de vapeur par exemple).</p> <p>Possibilité d'utiliser de la chaleur fatale.</p> <p>Les matériaux plastiques réduisent les coûts d'investissement et éliminent les risques de corrosion.</p> <p>Faibles nuisances sonores.</p>
Inconvénients et facteurs limitants	<p>Consommation énergétique élevée par rapport à des procédés membranaires.</p> <p>Perte d'eau et potentiellement de polluants volatils au cours du process en absence de PAC.</p> <p>Limité aux débits à traiter < 100 m³/j pour le procédé Ecostill™ de TMW.</p>
Fournisseurs	TMW (France), Altela, Inc (Etats Unis), Saltworks (Canada)

3.3.3. *Evapoconcentration (CMV, TC, PAC, multiples effets)*

L'évapo-concentration est employée depuis une soixantaine 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 process d'évaporation par les constructeurs et le durcissement des contraintes réglementaires font que cette technique s'applique au traitement des effluents.

Elle est généralement réservée à des débits limités ou à des effluents concentrés contenant par exemple 40 à 120 g/L de sels.

L'effluent est porté à ébullition pour évaporer l'eau et concentrer les produits qui ont une température d'ébullition supérieure à celle de l'eau. Il s'effectue une séparation entre le concentrat (produit concentré) et le condensat (produit dilué). Selon le type de problématique, il peut être recherché la valorisation du concentrat ou du distillat, rarement les deux. Un schéma de principe est présenté ci-après.

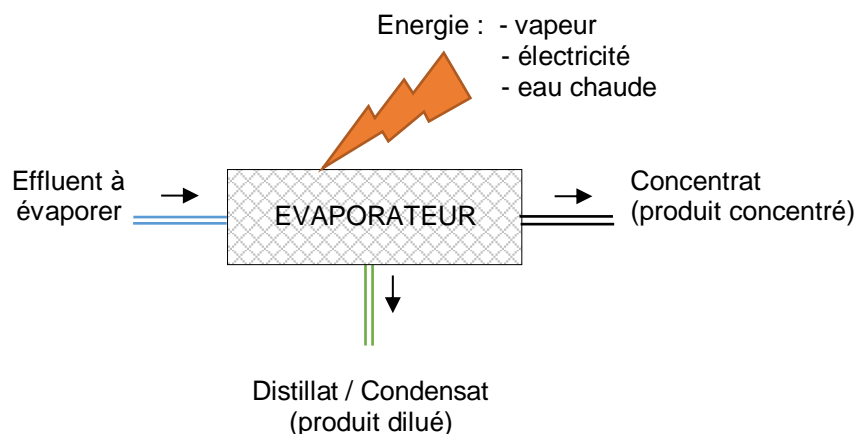


Figure 25 : Schéma de principe d'un évaporateur

La consommation d'énergie nécessaire à l'évaporation de l'effluent est significative puisqu'il se produit un changement de phase liquide-vapeur. Une évaporation à pression atmosphérique consomme environ 700 kWh/m³ de distillat. Les évaporateurs dits simple effet nécessitent une chaudière externe (ou vapeur/eau chaude disponible) et un système de refroidissement. Cette technologie de fonctionnement simple est mise en œuvre lorsque des sources d'énergie à bas coûts sont disponibles.

Dans le cas contraire, d'autres systèmes ont été développés et permettent de réduire leurs coûts de fonctionnement :

- l'évaporation couplée à une Compression Mécanique de Vapeur (CMV),
- l'évaporation couplée à une Pompe A Chaleur (PAC),
- l'évaporation multiples effets.

La température d'ébullition peut être modifiée par ajustement de la pression, en fonction des effluents à traiter. Elle varie en général de 20°C jusqu'à 100-110°C.

3.3.3.1. Technologies

3.3.3.1.1. Evaporation Simple effet

Il existe une douzaine de types d'appareils utilisés en évaporation. Néanmoins, seuls trois types principaux sont particulièrement adaptés à la concentration des eaux usées : l'évaporateur à grimpage, l'évaporateur à flot tombant et l'évaporateur à circulation forcée [113]. Il s'agit d'évaporateurs verticaux. La surface d'échange est constituée de tubes verticaux à l'intérieur desquels circule la solution à traiter, la vapeur de chauffage se condensant à l'extérieur des tubes.

Dans **les évaporateurs à grimpage naturel** ou circulation naturelle (Figure 26), le produit est introduit au bas de l'appareil et remplit la totalité des tubes.

L'évaporateur à grimpage est bien adapté lorsque la concentration de sortie de produits est suffisamment éloignée de la saturation d'un ou plusieurs constituants. Dans les cas où la saturation est proche, une tuyauterie de recyclage extérieure, pourvue d'une vanne de réglage est installée et l'appareil fonctionne en thermosiphon [113].

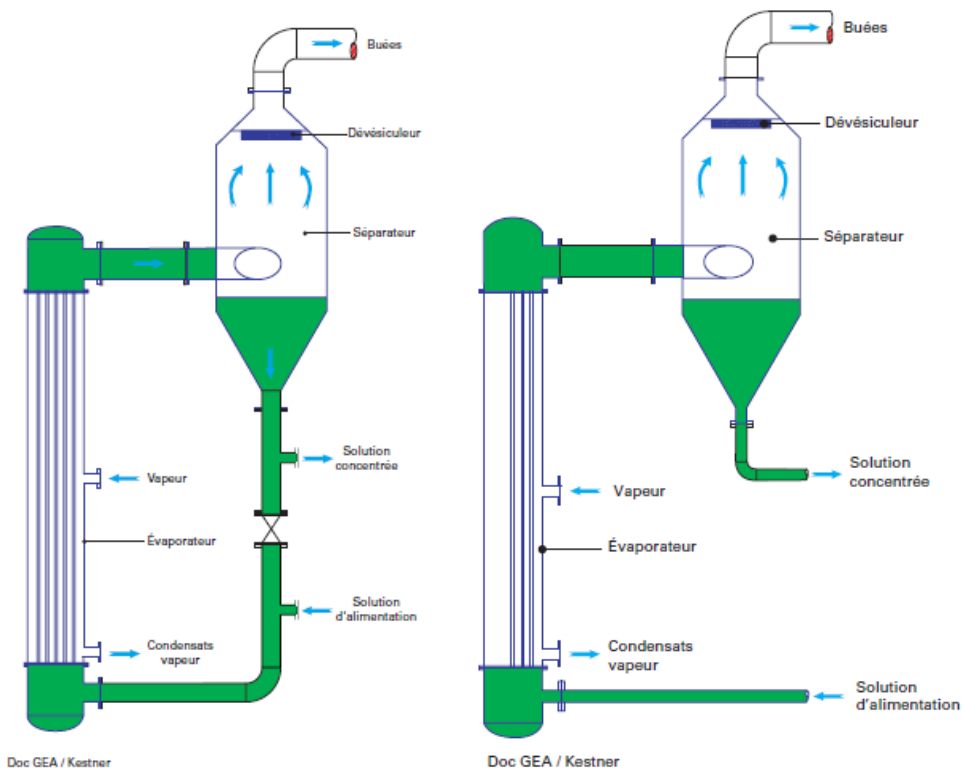
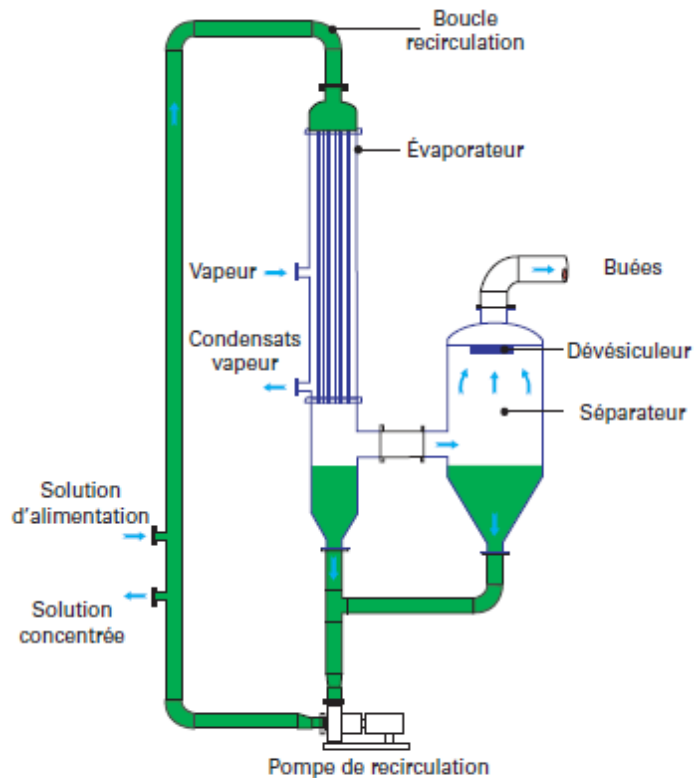


Figure 26 : Evaporateur à grimpage (gauche) et thermosiphon (droite)– Doc GEA / Kestner tiré de [113]

Par effet « thermosiphon », le liquide se déplace à l'intérieur des tubes. Ce type d'évaporateur nécessite au moins une dizaine de degrés d'écart entre la température de la vapeur de chauffage et celle du produit à concentrer [114].

Les évaporateurs à descentage ou flot tombant (Figure 27) permettent d'obtenir, suivant les produits traités, d'excellents coefficients d'échange. La solution introduite au sommet de l'évaporateur ruisselle sous forme de film à l'intérieur des tubes. L'écart de température produit-vapeur de chauffage peut être très faible (2 à 3 °C). Une pompe de recirculation permet de maintenir un mouillage constant des tubes.



Doc GEA / Kestner

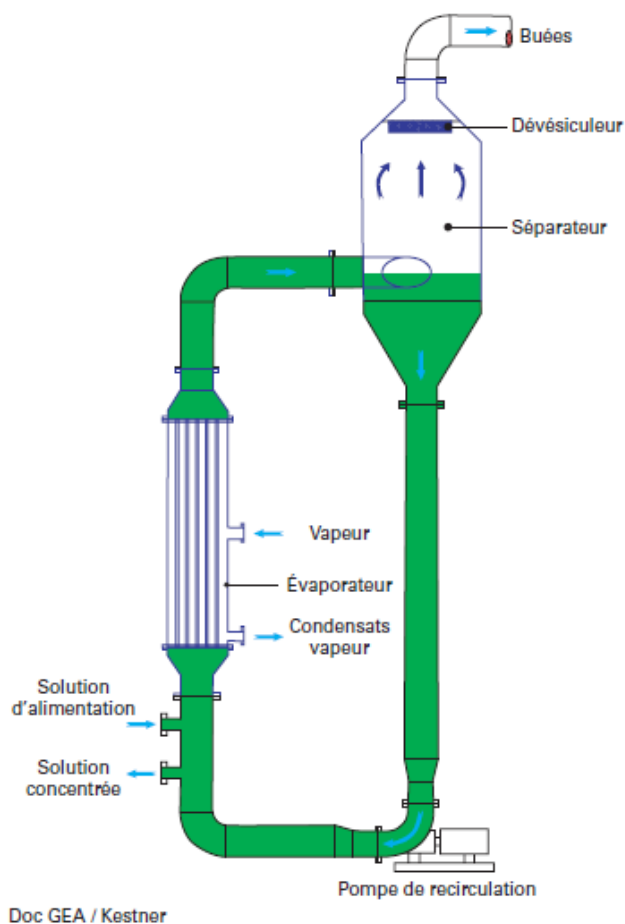
Figure 27 : Evaporateur à flot tombant – Doc GEA / Kestner tiré de [113]

Cette technologie d'évaporateur est très favorable à l'utilisation d'une CMV [114]. Son choix est désormais beaucoup plus fréquent que celui de l'évaporateur à grimpage, en raison de meilleures performances au niveau de l'échange thermique, de la séparation liquide-vapeur et d'une moindre sensibilité à l'encrassement [113].

Les évaporateurs à circulation forcée (Figure 28) sont utilisés dans le cas de produits visqueux, entartrants ou moussants.

Ils se composent [114] :

- d'un échangeur tubulaire à grimpage dans lequel la solution est chauffée mais n'entre pas en ébullition du fait de la pression hydrostatique. Le coefficient d'échange est bon grâce à une vitesse du liquide relativement élevée,
- d'un séparateur placé au-dessus de l'échangeur et dans lequel s'effectue l'ébullition du liquide et la séparation des buées,
- d'une pompe de mise en circulation de la solution. La puissance absorbée par cette dernière est souvent importante sur le bilan énergétique global de l'installation.



Doc GEA / Kestner

Figure 28 : Evaporateur à circulation forcée – Doc GEA / Kestner tiré de [113]

Pour les produits difficiles à traiter, cet appareil est particulièrement intéressant couplé à une CMV.

Le Tableau 20 présente un comparatif de ces trois configurations d'évaporateurs.

Tableau 20 : Comparatif des évaporateurs à grimpage, flot tombant et circulation forcée [115], [116], [114] [117]

Technologie	Avantages	Inconvénients
Grimpage	<p>Nombreuses références</p> <p>Faible consommation énergétique</p> <p>Donne de bons résultats en présence d'un effluent moussant</p>	<p>Partie supérieure des tubes peu mouillée donc possible phénomène de cuisson</p> <p>Vitesse faible à l'intérieur des tubes donc encrassement rapide</p> <p>Travail par batch donc surcoût énergétique</p> <p>Non adapté au traitement de produits thermosensibles, visqueux ou incrustants</p>
Flot tombant	<p>Nombreuses références puisque c'est la première technique employée</p> <p>Faible consommation énergétique</p> <p>Faible vitesse sur la surface d'échange (gravité)</p> <p>Très adapté au couplage avec une CMV</p> <p>Adapté au traitement d'effluents thermosensibles</p>	<p>Vitesse de circulation faible à l'intérieur des tubes donc risque d'encrassement rapide</p> <p>Tubes mouillés que par un film donc possible phénomène de cuisson</p> <p>Travail par Batch donc surplus énergétique</p> <p>Facteur de concentration limité</p> <p>Exige des coûts de main d'œuvre et d'entretien élevé</p>
Circulation forcée	<p>La vitesse du liquide dans les tubes de l'échangeur est contrôlée par la puissance</p>	<p>Coût d'investissement</p>

Technologie	Avantages	Inconvénients
	<p>de la pompe de recirculation → effet de nettoyage des tubes</p> <p>Vitesse élevée dans les tubes immergés => limitation de l'encrassement => adapté au traitement des effluents difficiles : solutions visqueuses, présence de sels et de MES</p> <p>L'encrassement est limité par rapport à la technique du grimpage (ou thermo-siphon)</p> <p>Adapté aux effluents difficiles : solutions visqueuses, présence de MES et de sels</p> <p>Adapté au traitement de produits thermosensibles</p>	<p>Consommation d'énergie de la pompe de gavage</p>

3.3.3.1.2. Evaporation avec Compression Mécanique de Vapeurs (CMV)

Les évaporateurs peuvent fonctionner avec une CMV en vue de réduire les consommations énergétiques du système. Dans ce type d'évaporateur, l'effluent au démarrage de l'installation est chauffé par un réchauffeur électrique. Le compresseur de vapeur, cœur du système, collecte les vapeurs formées et élève leur niveau énergétique (température) par compression.

Les buées comprimées sont alors utilisées en vapeurs de chauffage au sein de l'évaporateur : leur condensation apporte l'énergie nécessaire à l'évaporation de l'effluent entrant (Figure 29).

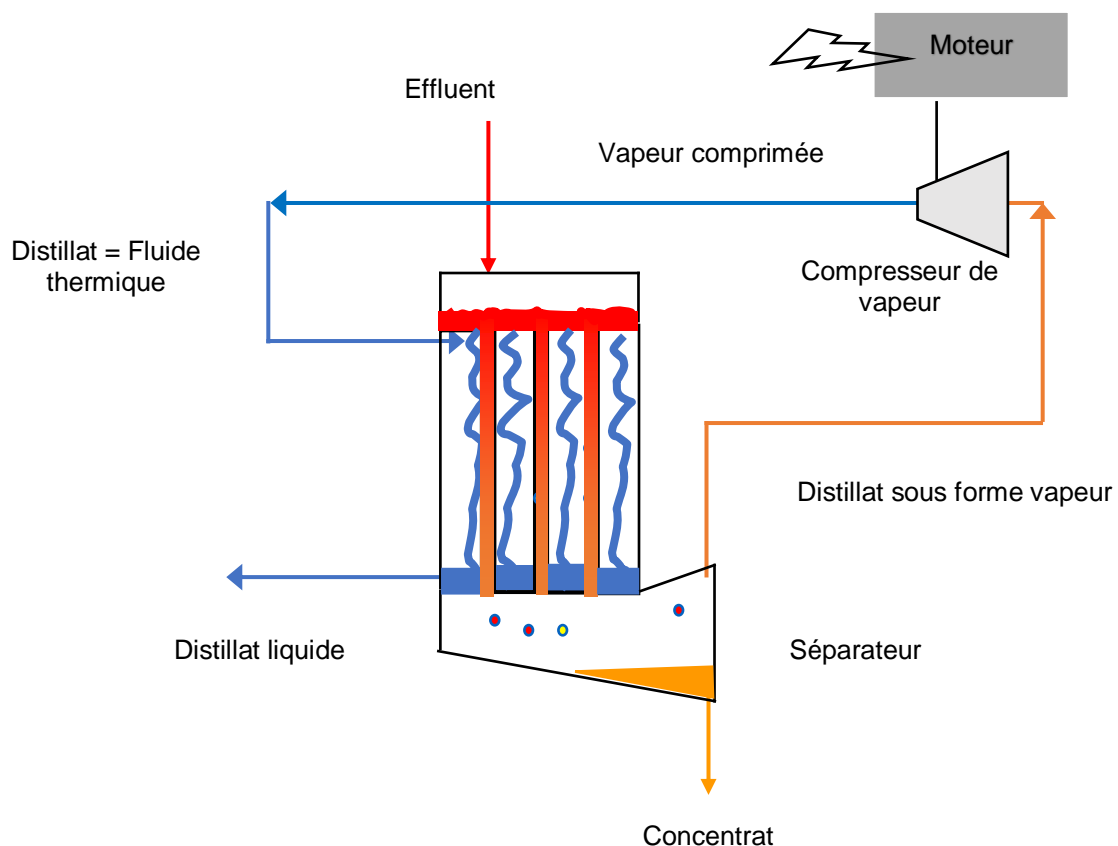


Figure 29 : Schéma de principe d'un évaporateur CMV

Ces évaporateurs fonctionnent sous vide (600 mbars) permettant d'évaporer les effluents à une température de 86°C environ. La température d'évaporation est élevée (85-90°C) car travailler à de plus basses températures exige des équipements très chers (plus gros compresseurs et plus grandes surfaces d'échange [116]).

D'un point de vue énergétique, lorsque le processus est amorcé (création des premières vapeurs), il s'entretient uniquement par apport d'énergie électrique au niveau du moteur. La consommation d'énergie électrique est très faible face à l'énergie récupérée lors de la condensation. La consommation électrique moyenne varie de 20 à 110 kWh/t d'eau évaporée selon la capacité de traitement, le type de technologie et le type de compresseur mis en œuvre. Elle est généralement de 15 à 50 kWh/m³ pour les plus importantes capacités.

KMU LOFT affiche, selon les capacités de traitement, des consommations en énergie de :

- 50 à 70 kWh/m³ d'effluent pour sa technologie à circulation naturelle,
- 30 à 90 kWh/m³ d'eau fraîche traitée pour sa technologie à flot tombant.

Philippe Caurier (Exonia) annonce de son côté une consommation de 30 à 40 kWh/t en CMV avec validation par une étude EDF [118]. L'évapo-concentration par CMV est généralement utilisée pour traiter des débits variant de 0,4 m³/j à 1200 m³/j.

Les atouts et limites de la CMV sont présentés ci-après.

Tableau 21 : Atouts et limites de l'évapo-concentration avec CMV

Atouts	Limites
<ul style="list-style-type: none"> • L'évaporateur CMV est un des systèmes les plus économiques avec une faible consommation énergétique • Faible encombrement • Large gamme de capacité de traitement • Stérilisation du distillat • Intéressant pour les sels dont la solubilité augmente avec la température 	<ul style="list-style-type: none"> • Température d'évaporation supérieure à 60°C → risques d'encrassement • Dans le cas de produits corrosifs, risque d'entraînement de gouttelettes de produit vers la machine de compression

3.3.3.1.3. Evaporation avec thermo-compression (TC)

Les évaporateurs équipés de thermo-compresseur permettent de recycler partiellement le distillat en vapeur de chauffage. Ce fonctionnement est moins économique que la CMV car il nécessite l'apport complémentaire de vapeur vive (Figure 30).

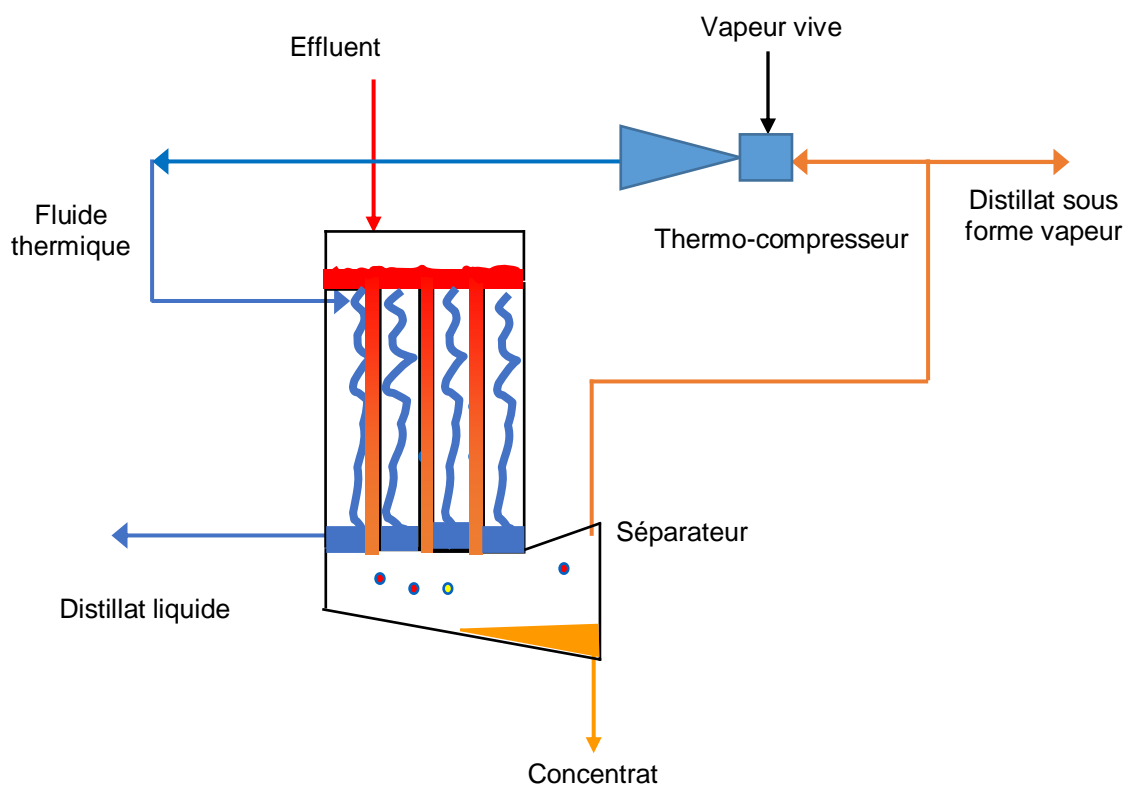


Figure 30 : Schéma de principe d'un évaporateur avec thermo-compression

Le principe de fonctionnement des thermo-compresseurs repose sur l'utilisation de l'effet venturi d'une tuyère convergente-divergente pour convertir l'énergie de pression d'un fluide moteur (vapeur haute pression) en énergie cinétique. La vitesse générée permet d'entraîner un fluide aspiré (vapeur basse pression ici le distillat sous forme vapeur) qui se mélange à la vapeur haute pression.

Cette énergie cinétique est convertie sous forme de pression par ralentissement dans le diffuseur final (Figure 31).

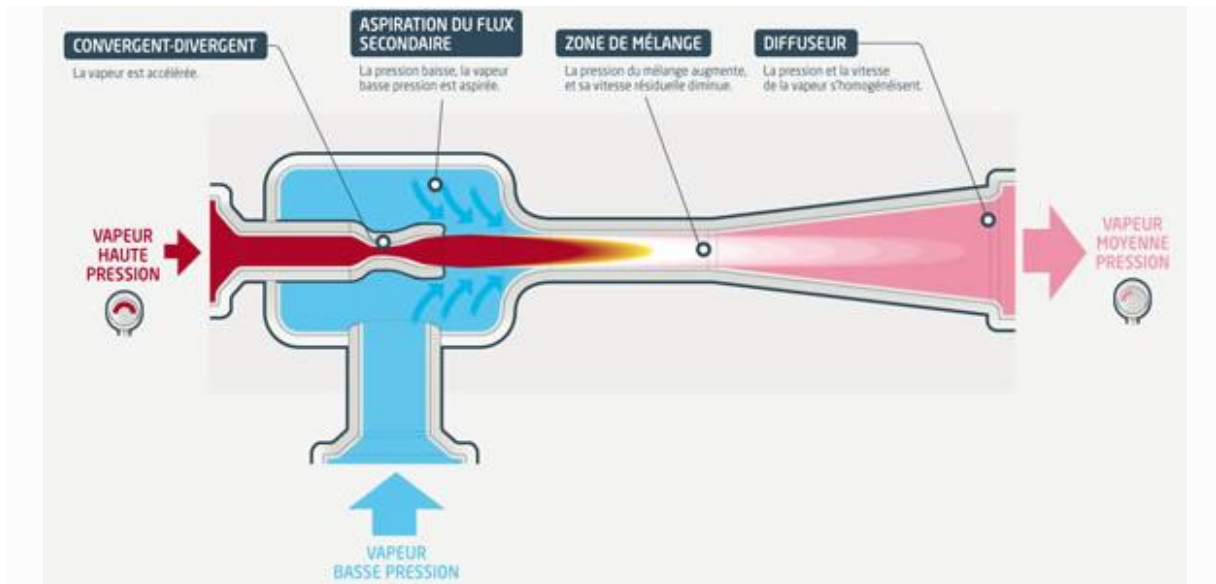


Figure 31 : Principe de fonctionnement d'un thermo-compresseur [119]

La TC est particulièrement intéressante sur des unités de petites capacités, où elle permet de réduire les coûts de fonctionnement sans demander d'investissement important. Le rendement du TC est directement lié à la pression vapeur utilisée. L'obtention de rendements satisfaisants nécessite l'emploi de vapeur à haute pression : 4 à 20 bars [120].

Cette technologie peut facilement être combinée à un effet multiple, ce qui augmente l'efficacité énergétique globale de l'unité. En théorie, la TC est équivalente à un effet supplémentaire en terme d'efficacité énergétique: une unité à effet unique avec TC a approximativement l'efficacité énergétique d'un double effet avec un coût d'investissement beaucoup plus faible, le coût du TC comparé à celui d'un évaporateur supplémentaire [121].

La TC présente l'inconvénient de contaminer la vapeur de chaudière utilisée comme source de vapeur haute pression, de sorte que le condensat n'est généralement pas renvoyé directement à la chaudière [121].

Les évaporateurs avec TC ont des capacités de traitement allant de 1 à 10 m³/j [117].

Les atouts et limites de la thermo-compression sont présentés ci-après.

Tableau 22 : Atouts et limites de l'évapo-concentration avec thermo-compresseur adapté de [120], [117], [119]

Atouts	Limites
<ul style="list-style-type: none"> Investissement faible : le coût d'un thermocompresseur est environ le dixième de celui d'un compresseur de vapeur [117] Faible encombrement Simplicité de fonctionnement Coûts de maintenance réduits par rapport à d'autres technologies : absence de pièces tournantes, résistant aux vapeurs corrosives 	<ul style="list-style-type: none"> Coûts de fonctionnement supérieurs à la CMV Réduction des consommations d'un facteur 2 à 4 par rapport à un simple effet Moins répandu que d'autres procédés type CMV Bruit élevé en raison des vitesses de vapeur dans le thermo-compresseur Plage de variation de débit réduite

D'une manière générale, la TC ne devrait être prévue que pour des débits stables, car la souplesse de fonctionnement est limitée et les rendements baissent rapidement lorsque la pression motrice diminue, ou lorsque le débit de chauffe est réduit [113].

Pour cette raison, un évaporateur à éjectocompression ne convient pas à l'évaporation de solutions incrustantes pour lesquelles l'écart de température varie dans le temps selon le degré d'entartrage [122].

3.3.3.1.4. Evaporation avec Pompe à Chaleur (PAC)

Les évaporateurs sous vide avec pompe à chaleur ont été développés pour pouvoir travailler à basse température de l'ordre de 35 à 40°C sous 50 mbars environ grâce à une pompe à chaleur. 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 (Figure 32).

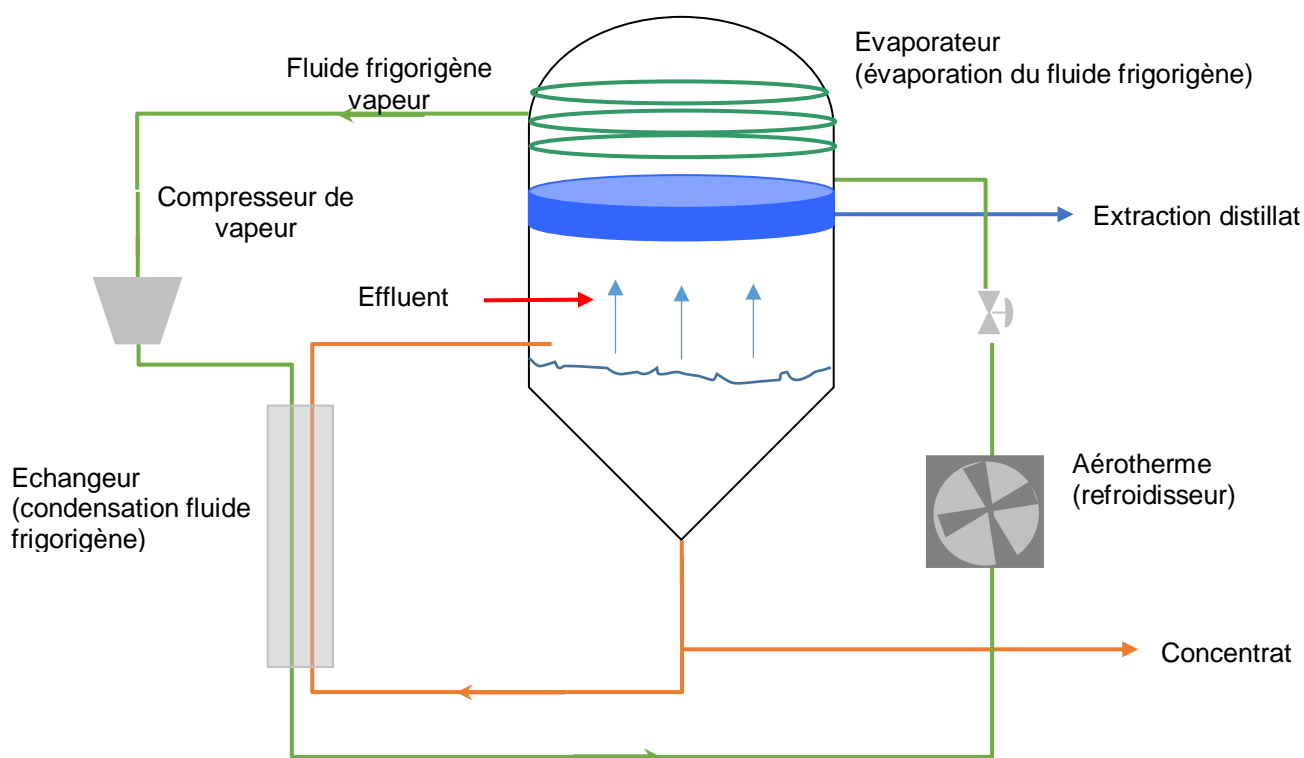


Figure 32 : Schéma de principe d'un évaporateur PAC adapté de [123]

L'énergie nécessaire à l'évaporation de l'effluent est apportée par un fluide frigorigène qui permet ensuite la condensation de la vapeur en récupérant ses calories.

- **Côté bouilleur ou évaporateur :**
Le liquide à concentrer est introduit dans la cuve et se vaporise par échange d'énergie avec un fluide frigorigène (source chaude). La pression maintenue dans la chambre d'évaporation est d'environ 50 mbar, ce qui permet d'évaporer à basse température de l'ordre de 35°C. Les buées issues de l'évaporation s'élèvent vers le condenseur en partie haute.
- **Côté condenseur :**
Le fréon absorbe l'énergie contenue dans les buées. Cet échange a pour effet de vaporiser le fréon et de condenser les buées. Les buées condensées appelées distillats sont extraites de l'évapoconcentrateur par la pompe à vide.

La capacité épuratoire d'un concentrateur équipé de PAC est comprise entre 0,15 m³/j et 170 m³/j. Cependant, en général, ces systèmes sont réservés aux utilisations dont les performances ne dépassent pas 100 m³/j.

Les atouts et limites de la PAC sont présentés ci-après.

Tableau 23 : Atouts et limites de l'évapo-concentration avec PAC adapté de [116] [123] [117]

Atouts	Limites
<ul style="list-style-type: none"> • Circuits produit et fluide frigorigène dissociés → traitement de produits corrosifs • Température d'ébullition de l'ordre de 35 à 40°C limitant l'encrassement et produisant un distillat très pur (réduction des entraînements de pollution organique) • Technique adaptée au traitement de produits thermosensibles (encrassement limité) • Taux de concentration plus élevé que les CMV 	<ul style="list-style-type: none"> • Consommation énergétique supérieure à celle d'une CMV • Gamme aujourd'hui limitée à 100 m³/j • Les coûts de fonctionnement sont plus élevés que d'autres technologies et dépendent des coûts de l'électricité

L'utilisation du R134A comme fluide frigorigène a permis selon le constructeur de réduire sensiblement la consommation électrique des appareils (de 250 à 150 kWh/tonne d'eau traitée) [124]. Veolia avec sa technologie de PAC Evalid affiche une consommation d'énergie comprise entre 140 et 170 kWh/m³ de distillat pour respectivement des capacités de 48 et 0,7 m³/j de distillat [125].

La société Vivlo a développé des PAC à double effet dites PACB qui permettent de réduire par un facteur 2 les consommations énergétiques des pompes à chaleur. Leur consommation est du même ordre de grandeur que les CMV : en 20 ans elles sont passées de 220 ou 250 kWh/t entrant (eau potable) à environ 100 kWh/t entrant (eau potable) selon Julien Brochier [118]. La mise en œuvre de ces machines basse consommation est particulièrement intéressant pour les capacités supérieures à 20 m³/j. Deux évaporateurs sont couplés ce qui augmente le coût d'investissement mais réduit ensuite les coûts de fonctionnement. Les deux évaporateurs fonctionnent de manière distincte ce qui permet de traiter deux effluents de nature différente avec des taux de concentration propres.

3.3.3.1.5. Evaporation Multiple effets

Le multiple effets consiste à mettre en série plusieurs évaporateurs à simple effet, chaque évaporateur fonctionnant à une pression différente (Figure 33). 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. Le multiple effet n'a pas de limitation de débit.

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.

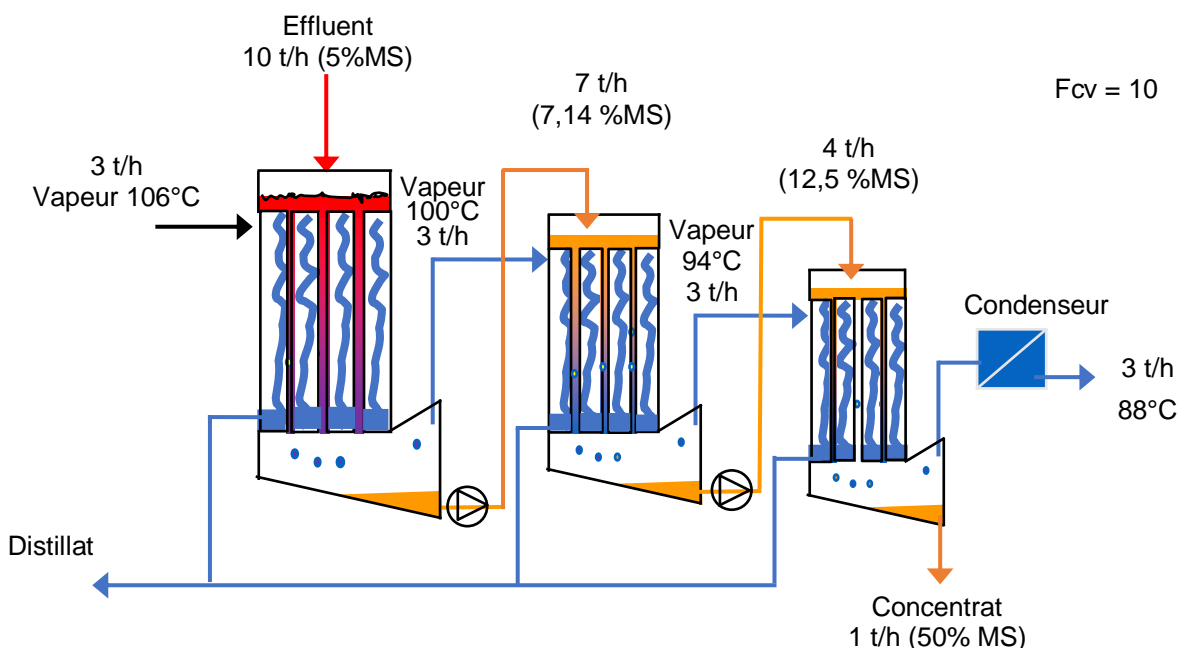


Figure 33 : Schéma de principe d'un évaporateur triple effets adapté de [126]

La consommation énergétique des évaporateurs diminue en fonction du nombre d'effet [120] :

- Version simple effet : 630 kWh_{th}/t de distillat
- Version triple effets : 230 kWh_{th}/t de distillat
- Version sextuple effets : 115 kWh_{th}/t de distillat

Les atouts et limites du multiple effets sont présentés ci-après.

Tableau 24 : Atouts et limites de l'évapo-concentration multiples effets adapté de [116] et [117]

Atouts	Limites
<ul style="list-style-type: none"> • Particulièrement adapté lorsque le coût de la vapeur est faible • Importante capacité de traitement en terme de volume • Adapté au traitement d'effluents présentant des retards à l'ébullition importants • Réduction des consommations d'énergie par rapport à un simple effet 	<ul style="list-style-type: none"> • Besoin de vapeur additionnelle et d'un système de refroidissement • La complexité de l'équipement demande du personnel qualifié • Les hautes températures de fonctionnement causent de sérieux problèmes d'encrassement et de corrosion • Les frais d'investissement sont proportionnels au nombre d'effets

3.3.3.1.6. Comparaison des technologies d'évapo-concentration

Le choix d'une technologie se fait selon les caractéristiques de l'effluent à traiter (débit, composition physico-chimique) et des utilités disponibles (eau chaude, froide, vapeur).

3.3.3.2. Capacités de traitement

Le choix de la technologie peut être orienté par le débit d'effluent à traiter (Figure 34).

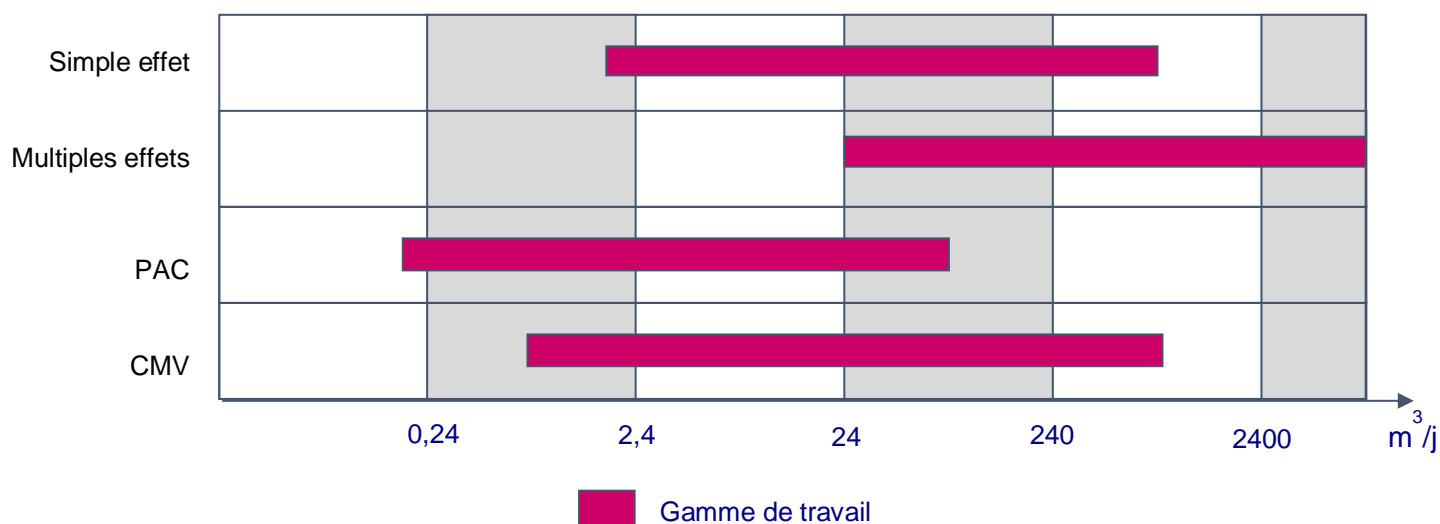


Figure 34 : Gamme de travail des technologies d'évaporation adapté de [116]

Pour de faibles capacités de traitement de l'ordre de 2,5 m³/j, l'optimisation énergétique du procédé ne sera pas le principal critère déterminant dans le choix de la technologie. Nicolas Manzi (Corelec) précise qu'en termes de gain énergétiques, les CMV sont surtout intéressantes à partir de 8 m³/j d'effluents et les PAC pour les plus petits volumes [118]. Au-dessus de 24 m³/j, des solutions de type CMV ou l'évaporation multiple effets peuvent être indiqués.

3.3.3.3. Données économiques

Les coûts de fonctionnement de l'évapo-concentration sont liés à deux postes principaux :

- L'élimination du concentrat si aucune voie de valorisation n'est possible ce qui est généralement le cas. Il est alors éliminé en tant que déchets via des filières d'incinération,
- L'énergie.

Côté énergie, Julien Brochier de Vivlo précise que dans 70% des cas, l'énergie électrique est privilégiée car beaucoup moins coûteuse que l'énergie thermique [118]. Des technologies de type PAC ou CMV sont alors mises en œuvre. Dans 30% des cas, la source d'énergie est thermique (eau chaude ou vapeur), solution intéressante quand la chaleur est disponible comme par exemple lors de la récupération de biogaz pour traiter les lixiviats en cogénération. C'est rarement le cas dans l'industrie [118].

Les utilités disponibles et leur prix orientent le choix des technologies. Le coût de la vapeur et de l'électricité impacte directement les coûts d'exploitation. Un comparatif des coûts annuels d'exploitation a été réalisé par la société SPX Flow [127] et est présenté dans le Tableau 25.

Les calculs sont basés sur 7 000 h/an d'exploitation, avec un coût de la vapeur de 27,5 \$/tonne et de l'électricité à 0,085 \$/kWh.

Tableau 25 : Comparaison des coûts de fonctionnement et d'investissement des évaporateurs multiples effets et CMV adapté de [127]

		5 effets	5 effets avec TC	CMV
Evaporation	kg/h	37 900	37 900	37 900
Vapeur consommée	kg/h	7 700	11 000	0
Puissance absorbée	kW	70	60	560
Coûts annuels				
Vapeur		1 487 500	962 500	
Electricité		41 650	35 700	333 200
Total		1 529 150	998 200	333 200
Coûts d'investissement				
Equipement		3 100 000	3 300 000	3 750 000

Les coûts de fonctionnement sont, dans ce cas, favorables à la CMV qui présente en revanche le coût d'investissement le plus élevé.

Un même constat est fait par [113]. Pour une capacité évaporatoire de 30 000 kg/h, les coûts énergétiques sont favorables à la CMV. Le coût de la vapeur s'élevait 15 €/t et celui de l'électricité à 0,08 €/kWh.

Trois schémas avaient été étudiés :

- Triple effets consommant 14,4 t/h de vapeur,
- Quadruple effets consommant 11,4 t/h de vapeur,
- CMV d'une puissance de 860 kW consommant 600 kg/h de vapeur.

Les consommations énergétiques sur une année (8 250 heures) s'élèvent à 1 782 000 € pour le triple effets, 1 410 750 € pour le quadruple et 641 850 € pour la CMV. Le choix s'était alors porté sur la CMV en raison d'un amortissement rapide et d'un coût d'installation très voisin de celui du triple effet.

Un coût de vapeur supérieur à une quinzaine d'euros/tonne sera généralement favorable à la CMV. Lorsque de la vapeur à bas coût est disponible, l'évaporation multiple effets pourra être plus économique en coûts d'investissements du fait des coûts des compresseurs pour la CMV. Le multiple effets sera aussi à étudier en présence d'un effluent présentant de forts retards à l'ébullition qui ne seraient pas économiquement compatibles avec la CMV du fait de la complexité de l'étape de compression qu'il serait nécessaire de mettre en œuvre.

Un facteur moins important, mais encore significatif, est le coût de l'eau de refroidissement. Un évaporateur CMV ne nécessite pratiquement pas d'eau de refroidissement. Sur un système chauffé à la vapeur, la demande d'eau de refroidissement est d'environ 0,05 m³ par kg de vapeur consommée [127].

3.3.3.4. Domaines d'application et mise en œuvre

L'évapo-concentration est une technologie mise en œuvre pour répondre à des objectifs de rejet zéro liquide sur site qui peuvent résulter de contraintes locales ou réglementaires ou d'une volonté de l'industriel d'être exemplaire d'un point de vue environnemental. Le coût du traitement des effluents en centre de traitement peut aussi amener les industriels à étudier cette solution de traitement. D'autre part l'évapo-concentration peut être la solution la plus indiquée pour des effluents complexes difficilement traitables par d'autres types de procédés.

Ce procédé est éprouvé pour de nombreux secteurs d'activité. En traitement des effluents, elle connaît des applications en :

- mécanique (émulsions et huiles de coupe),
- traitement de surface (dégraissage, eaux de rinçage de phosphatation, passivation chromique, effluents de ressuage et de magnétoscopie, ...),
- eaux résiduaires d'ébavurage, de ponçage mécanique et de tribofinition,
- sidérurgie (huiles de laminoirs),
- chimie (eaux mères de cristallisation). Les effluents de l'industrie de la chimie fine et de la pharmacie sont de natures très variées. Les possibilités de concentration y sont à examiner au cas par cas. Néanmoins des traitements à la source devraient se développer et créer une demande plus importante en concentration par évaporation.
- condensats de compresseur,
- traitement des résidus d'épuration : éluats de régénération de résines échangeuses d'ions, rétentats membranaires, etc.
- traitement des lixiviats. Ce secteur est aujourd'hui en plein développement. Le condensat peut être rejeté directement au milieu naturel, tandis que le concentrat est éliminé en centre agréé. La PAC et l'évaporation naturelle forcée sont les techniques les plus usitées dans ce domaine.

La salinité de l'effluent à traiter est généralement dans la gamme de 10 à 100 g/L et au maximum 150 g/L (TDS). Des organiques peuvent être présents dans l'effluent à traiter. Des composés peuvent co-distiller avec le distillat pouvant générer une dégradation de sa qualité. C'est le cas de certains organiques et de l'ammoniac. Dans ce cas des prétraitements ou post-traitements peuvent être nécessaires en fonction des objectifs de traitement.

Un volume d'effluent à traiter insuffisant ($< 300 \text{ m}^3/\text{an}$) sera un frein à la compétitivité de ces techniques par rapport au traitement hors site.

A l'inverse un volume d'effluent à traiter élevé devra conduire à étudier l'applicabilité de la filtration membranaire en prétraitement de l'évapo-concentration. Ceci est en particulier le cas lorsque le débit est supérieur à $> 550 \text{ m}^3/\text{j}$ [128]. La consommation énergétique liée au traitement par membrane est bien en deçà de celle de l'évapo-concentration. En revanche, les membranes seront limitées en terme de salinité à des valeurs de l'ordre de 40 à 50 g/L pour l'osmose inverse.

La présence de produits corrosifs (chlorures, fluorures) nécessitera l'emploi de matériaux nobles résistants à la corrosion. Une neutralisation est généralement mise en œuvre pour limiter ce risque.

3.3.3.5. Illustration de retours d'expérience : Concentration de sulfates de sodium et valorisation du concentrat en interne [129]

La société KMU LOFT conçoit et réalise des installations d'évapo-concentration. En 2016, l'entreprise a installé un évaporateur à CMV, DESTIMAT® LE 250 pour le traitement d'eaux chargées en sulfate de sodium (13 à 47 g/L). Cet évaporateur fonctionne sous vide selon le principe de la circulation naturelle (convection) avec CMV (Photo 6).



Photo 6 : Evaporateur KMU LOFT de la gamme Destimat® LE [130]

Les eaux à traiter n'étant pas corrosives, l'évaporateur a été conçu en acier 316 L. Les caractéristiques de l'effluent et du distillat sont présentées dans le tableau ci-après.

Tableau 26 : Caractéristiques de l'effluent traité par un évaporateur CMV

		Effluent	Distillat	Unités
Débit	Min/Max	200		L/h
pH		> 8	6,8-7,5	-
Température		15 à 25		°C
Conductivité			16	µS/cm
K	min :	424		mg/L
	maxi :	745		mg/L
Na	min :	12 135		mg/L
	maxi :	17 800		mg/L
Ca	min :	4,22		mg/L
	maxi :	20		mg/L
CO ₃	min :	168		mg/L
	maxi :	360		mg/L
HCO ₃	min :	3 145		mg/L
	maxi :	4 800		mg/L
Cl	min :	682		mg/L
	maxi :	1 230		mg/L
F	min :	20		mg/L
	maxi :	26		mg/L
SO ₄	min :	8 500	0,9	mg/L
	maxi :	32 020		mg/L
CO ₂	min :	40		mg/L
	maxi :	52		mg/L
TDS	min :	environ 40		g/L
	maxi :	environ 57		g/L
Ca + Mg	maxi :	20		mg/L
DCO			< 25	mg/L

L'évaporateur à circulation naturelle permet de concentrer les effluents d'un facteur 10 et de valoriser le distillat (débit garanti de 3 600 L sur 24h) et le concentrat en interne. Le concentrat obtenu contient entre 320 g/L et 400 g/L de NaSO₄ et est valorisé au sein du process de l'industriel.

Tableau 27 : Bilan économique de l'unité

Données de dimensionnement	Capacité de traitement	250	L/h
	Débit à traiter	1 600	m ³ /an
	Volume de concentrat	6	%
96		m ³ /an	
Investissement Evaporateur et mise en service		120 000	€
Main d'œuvre	Personnel	49	h/an
	Coût horaire	35	€/h
	Coût personnel	1 715	€/an
Energie	Energie		
	Consommation énergétique évaporateur	70	kWh/m ³ effluent
	Coût énergétique	0,07	€/kWh
		7 840	€/an
Maintenance	Maintenance	2	% investissement
		2 400	€/an
Consommables	Produits chimiques	2 913	€/an
Concentrat	Coût concentrat	0	€/an
Economies Eau	Volume	1 504	m ³ /an
	Coût eau de ville	3	€/m ³
	Bénéfices eau	4512	€/an
Coûts d'exploitation		14 868	€/an
Bénéfices		4 512	€/an
Coûts annuels avec évaporateur		10 356	€/an
Situation sans évaporateur	Destruction effluent	165	€/m ³
		264 000	€/an

Les coûts d'investissement des équipements annexes non fournis par KMU LOFT ne sont pas intégrés dans ce bilan du fait qu'ils ont été investis en propre par l'industriel. Il s'agit en particulier des cuves de stockage amont et aval.


3.3.3.6. Performances

L'évapo-concentration permet d'atteindre des qualités d'eau traitée de très bonne qualité. La salinité du distillat est généralement comprise entre 1 et 30 mg/L⁴ (qualité supérieure à l'OI) [59]. La présence de composés volatils dans l'effluent à traiter COV et ammoniac peut entraîner des pollutions du distillat. Des prétraitements ou posttraitements adaptés peuvent dans ce cas être intégrés à la filière de traitement.

L'effluent peut être concentré jusqu'à la limite de solubilité des sels soit 250 à 300 g/L.

⁴ Dessalement d'eau de mer

3.3.3.7. Synthèse

Evapoconcentration	
Points clés	Technologies éprouvées sur des domaines d'applications variés Gamme d'application : 10 - 100 g/L de sels en domaine privilégié et au maximum 150 g/L de sels La salinité dans le concentrat peut atteindre 250 g/L.
Maturité	
Prétraitement	Tamisage (0,5 à 2 mm) : filtration grossière pour la protection des pompes et des échangeurs [42]. La plupart des systèmes d'évaporation ne peuvent supporter aucune MES [44]. Adoucissement, acidification ou ajustement du pH, désaération
Produits chimiques	Potentiellement : <ul style="list-style-type: none"> • antitartre et acide prévenir le tartre, • antimousse, • Acide et base pour le contrôle du pH, • Solutions de lavage.
Impact environnemental	Economie de la ressource en eau avec la réutilisation du distillat, dans certains cas possibilité de valoriser le concentrat Possible émission à l'atmosphère d'incondensable selon le procédé et la proportion de molécules à bas point d'ébullition dans l'effluent (molécules organiques, ammoniacque...) Consommation d'énergie Réduction du nombre de camions de transport de déchets sur la route
Avantages	Technologie polyvalente pouvant traiter des effluents chargés en pollution minérale et organique La qualité d'eau traitée est de très bonne qualité < 25 voire 10 mg/L de sels Les facteurs de concentration atteints sont supérieurs à ceux obtenus par filtration membranaire Prétraitement moins rigoureux que la filtration membranaire (Colorado School of Mines, 2009) Faible surface au sol nécessaire
Inconvénients et facteurs limitants	Coûts d'investissement et de fonctionnement élevés. La consommation énergétique est supérieure à d'autres technologies type membranaires La complexité du procédé nécessite une main d'œuvre qualifiée et un entretien important en particulier pour les capacités élevées Nécessiter de trouver une voie d'élimination pour un concentrat parfois complexe La hauteur d'encombrement du procédé peut être élevée La présence de produits corrosifs (chlorures, fluorures) nécessitera l'emploi de matériaux nobles résistants à la corrosion. La nécessité de mettre en œuvre des prétraitements et/ou post-traitements en fonction de la qualité de l'effluent à traiter et des objectifs de traitement
Fournisseurs	Vivio, Corelec, CMI Proserpol, Hytec Industrie, KMU Loft, Biome, Exonia, Tecnofil, Actibio, GEA Process Engineering, Serep, GE Water, SEP Salt & Evaporation Plants Ltd, Veolia, H2O GmbH

3.3.4. Cristallisation

3.3.4.1. Principe

Le ZLD est obtenu par combinaison d'une étape de concentration suivie d'une cristallisation. Un cristalliseur est un procédé thermique qui utilise de l'énergie pour transformer un produit concentré en eau purifiée (distillat) et une liqueur concentrée en sels. Il est généralement alimenté avec un flux contenant 200 à 300 g/L de solides totaux (TS) [131].

La cristallisation se fait généralement en concentrant le produit à traiter via un apport calorifique. Cependant pour des produits dont la solubilité augmente avec la température, une cristallisation par refroidissement peut être utilisée. C'est le cas par exemple pour le sulfate de sodium.

Une technologie couramment mise en œuvre est la cristallisation à circulation forcée, utilisée dans les cas où la taille des cristaux de sels à obtenir n'est pas cruciale.

Dans un cristalliseur à circulation forcée, le concentré est pompé à travers l'échangeur de chaleur où il est chauffé au-dessus de sa température d'ébullition. L'énergie est apportée par de la vapeur ou une Compression Mécanique de Vapeur (Figure 35). Dans ce cas, l'eau évaporée (vapeur) est comprimée pour élever sa température de condensation légèrement au-dessus de la température d'ébullition de la saumure recirculant dans les tubes [132]. Un lavage des vapeurs peut être nécessaire pour protéger le compresseur.

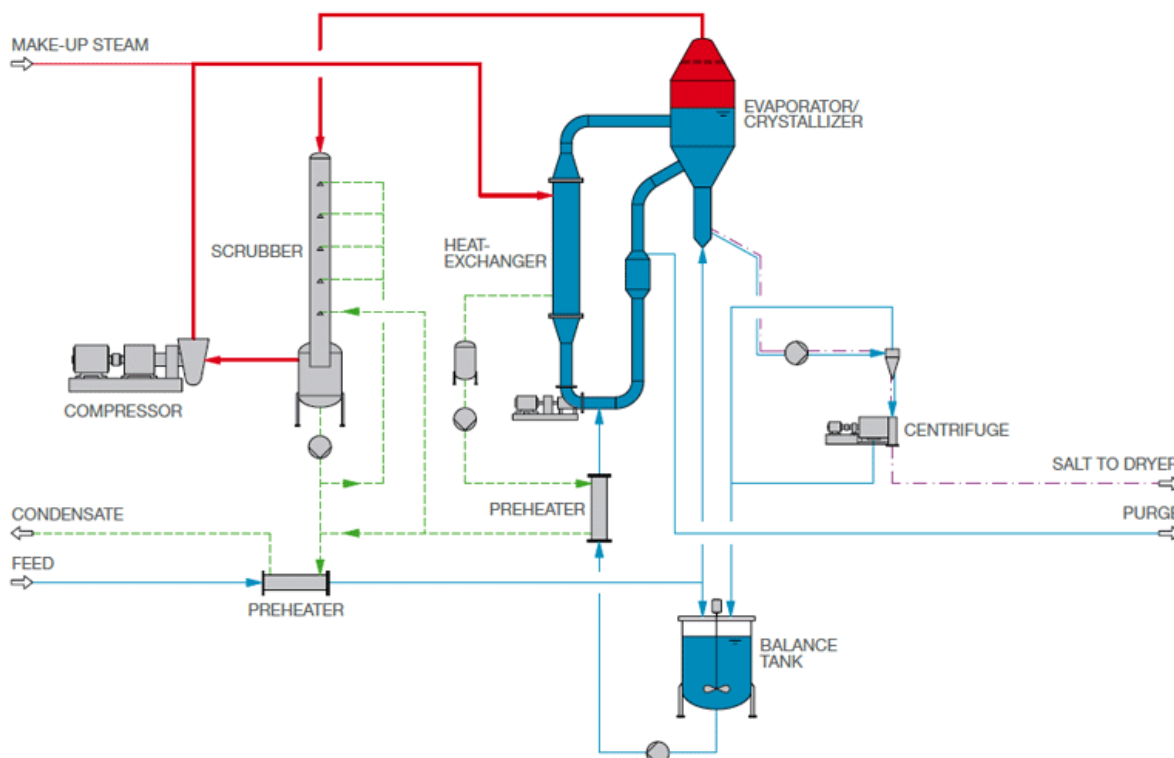


Figure 35 : Cristalliseur à circulation forcée avec CMV [133]

Le choix de la technologie dépend du type d'énergie disponible et de son coût. Les unités de plus faible capacité (de 11 à 33 m³/j) sont alimentées par de la vapeur alors que les plus grandes unités fonctionnent avec des compresseurs de vapeur entraînés électriquement [134].

Séparation des sels

Après l'étape de cristallisation, une étape de séparation solide est nécessaire. La taille des cristaux peut varier de façon significative lorsque des sels de nature différente sont cristallisés. Au début de l'opération de cristallisation réalisée sur une matrice diluée, des sels relativement purs tels que le sulfate de sodium ou le chlorure de sodium peuvent être formés avec des tailles de cristaux de grandes dimensions (plusieurs centaines de microns).

Ces solides peuvent être séparés facilement. Cependant, lorsque la solution est concentrée, la composition des cristaux change à mesure que les composants les plus solubles commencent à précipiter. Les impuretés solubles augmentent et les sels mélangés, souvent des sels doubles, commencent à précipiter. Les tailles de particule sont souvent très petites et peuvent ne pas être facilement séparées par des dispositifs tels que desessoreuses à pousoirs qui sont utilisées pour des particules plus grosses (sel pur). Deux types de dispositifs de séparation de matières solides sont alors utilisés pour des sels en mélange. Ce sont des filtres presses et des centrifugeuses [132].

Des matériaux appropriés sont nécessaires pour éviter les problèmes de corrosion. Les cristaux sont déshydratés et le filtrat peut être renvoyé en entrée du cristalliseur.

L'humidité résiduelle présente dans les sels déshydratés par filtre presse est typiquement d'environ 10%. La centrifugeuse est généralement utilisée pour des débits et charges en sels plus élevés. Les solides résultants contiennent typiquement 5 à 10% d'humidité [132].

Les sels peuvent être valorisés ou stockés en mines de sels ou dans des installations de stockage de déchets. Une stabilisation sera alors nécessaire pour respecter les critères d'acceptation.

3.3.4.2. Domaines d'application et mise en œuvre

La capacité de la plupart des cristalliseurs varie entre 11 et 272 m³/j [135].

3.3.4.3. Illustration de retours d'expérience : Cristallisation de sulfate de sodium [136]

La société France Evaporation conçoit et réalise des installations industrielles clefs en main dans le domaine de l'évaporation et de la cristallisation. Une de ses réalisations permet la valorisation de sulfate de sodium à partir d'un effluent de la chimie. Ce projet a été réalisé en 2011 pour réduire la quantité de sulfates dans les rejets d'un atelier de production d'une industrie française. Le traitement est réalisé par une cristallisation en deux étapes (Photo 7).



Photo 7 : Installation de cristallisation de sulfate de sodium [120]

Le design de l'unité est fait pour un débit nominal en entrée de 5 t/h environ à 25% en Na₂SO₄.

Afin de s'assurer que la totalité des sulfates sont bien sous forme Na₂SO₄, le pH est corrigé en entrée de process par ajout de soude et atteindre une plage de 8 à 10. Ce pH et l'absence de composés corrosifs a permis d'utiliser de l'acier inoxydable 316 L comme matériau de construction des unités.

Pour des besoins de commercialisation du produit créé, une cristallisation en deux étapes est réalisée :

- Le premier (purification) via une cristallisation flash cooling sous vide pour cristalliser le maximum de Na₂SO₄ sous forme de sel de Glauber (Na₂SO₄,10H₂O) récupéré avec uneessoreuse à pousoir,
- Le sel de Glauber, instable, est solubilisé puis cristallisé dans un second étage de cristallisation en CMV. Le sel final est récupéré avec uneessoreuse à pousoir,
- Et enfin un sécheur à lit fluidisé.

En sortie de process, trois flux sont présents :

- un flux de condensats d'évaporation directement rejtables au milieu naturel et épurés en sulfates.
- un flux d'eaux-mères déconcentré en sulfates. Les eaux-mères purgées contiennent 8,5% de Na₂SO₄ contre les 25% de la solution entrante et représente moins de 15% du flux de Na₂SO₄ engagé. Dans ce cas, la récupération du sulfate est de l'ordre de 85%, des taux plus élevés peuvent être obtenus. La solution mère résiduelle est dirigée vers les rejets de l'usine.
- un flux de sulfate de sodium anhydre cristallisé qui présente les caractéristiques suivantes :
 - Couleur : blanc,
 - Odeur : néant,
 - Humidité résiduelle : < 0,05%
 - Pureté : > 99,6%,
 - Granulométrie : D50 : 350 µm⁵,
 - supérieur à 400 µm : moins de 5% des cristaux (en poids)
 - Inférieur à 150 µm : moins de 5% des cristaux (en poids)

Ce sel est valorisé dans une entreprise extérieure.

L'installation fonctionne 7/7j, 24/24h et ce depuis 2011. Elle nécessite 1 personne par poste pour les rondes et le lavage des essoreuses.

Les consommations, pour une capacité de +/- 1 t/h de Na₂SO₄ sec, peuvent être estimées comme suit :

- ~ 300 kWh/h d'électricité,
- ~ 1 t/h de vapeur à 8 bar,
- ~ 100 m³/h d'eau glacée à -2°C rendue à 2°C,
- ~ 20 m³/h d'eau de refroidissement à 25°C.

3.3.4.4. Performances

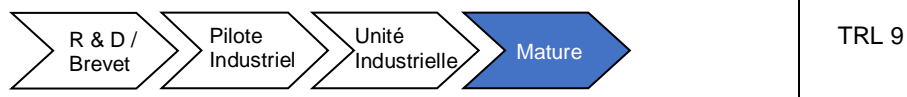
La qualité de l'eau diminue avec l'augmentation du taux de récupération d'eau. Ce taux de récupération est généralement compris entre 95 et 99% [131].

3.3.4.5. Données économiques

La consommation d'énergie des cristalliseurs est élevée. Pour la compression de vapeurs, elle varie de 52 à 66 kWh/m³ de produit à traiter. Les cristalliseurs sont généralement plus rentables pour des flux à traiter supérieurs à 55 m³/j [137]. (Balasubramanian, 2013) indique une consommation d'énergie de 65 à 80 kWh/m³ d'eau à traiter pour un cristalliseur à circulation forcée [59].

Les coûts de fonctionnement et d'investissement pour les cristalliseurs sont élevés en raison de la complexité de la technologie et de la qualité des matériaux nécessaire pour résister à la corrosion.

3.3.4.6. Synthèse

Cristallisation	
Points clés	Capacité généralement entre 11 et 270 m ³ /j Gamme d'application : 200 à 300 g/L de sels en domaine privilégié. Possible entre 60 g/L [138] et au maximum 650 g/L [139] Possibilité d'atteindre un résidu solide
Maturité	
Prétraitement	Elimination des matières en suspension (décantation, filtration)
Produits chimiques	Potentiellement : antitartre et acide prévenir le tartre, antimousse, acide et base pour le contrôle du pH, solutions de lavage.

⁵ Le diamètre D50 représente la dimension moyenne des cristaux tel que 50% des cristaux (en poids) ont un diamètre inférieur ou supérieur à cette valeur

Impact environnemental	Possible valorisation de sels selon la qualité Economie de la ressource en eau avec la réutilisation du distillat Possible émission à l'atmosphère d'incondensable selon le procédé et la proportion de molécules à bas point d'ébullition dans l'effluent (molécules organiques, ammoniacque...)
Avantages	Technologie polyvalente pouvant traiter des effluents chargés en pollution minérale et organique La qualité d'eau traitée est de très bonne qualité < 100 mg/L de sels
Inconvénients et facteurs limitants	Coûts d'investissement et de fonctionnement élevés (consommation énergétique). La complexité du procédé nécessite une main d'œuvre qualifiée et un entretien important en particulier pour les capacités élevées Potentielle pollution du distillat par des molécules volatiles (organiques, ammoniacque)
Fournisseurs	GEA Process, Ge Water, France Evaporation, SEP Salt & Evaporation Plants Ltd, Swenson technology

3.3.5. Dyvar

3.3.5.1. Principe

DyVar est un procédé d'évaporation breveté par la société Saltech. Les problématiques d'entartrage rencontrées dans les procédés classiques d'évapo-concentration sont limitées par la force cyclonique appliquée dans les modules (Figure 36).

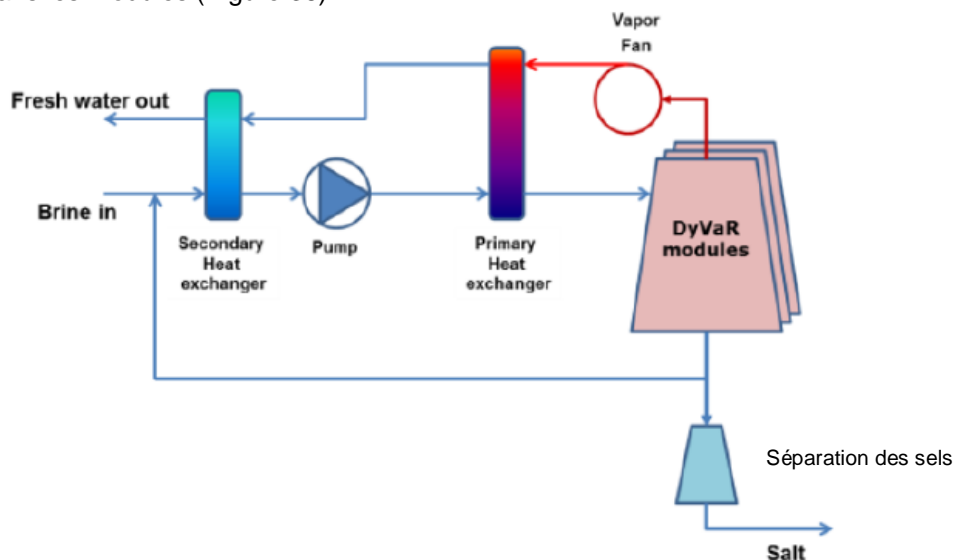


Figure 36 : DyVar Technology (Saltech)

Chaque module permet le traitement de 50 L/h. L'effluent est préchauffé en entrée par deux échangeurs à plaques puis dirigé dans le module via une pompe. Un compresseur de vapeur crée un léger vide dans le module permettant de réduire la température d'ébullition à 70-80°C et d'évaporer immédiatement l'eau à l'entrée du module. Cette évaporation permet de concentrer les sels dans la boucle de circulation. Les vitesses appliquées dans le module sont élevées du fait de la présence de la pompe, de l'injecteur de liquide (buses spécialisées) et de la force centrifuge générée par les hydrocyclones (Figure 37).

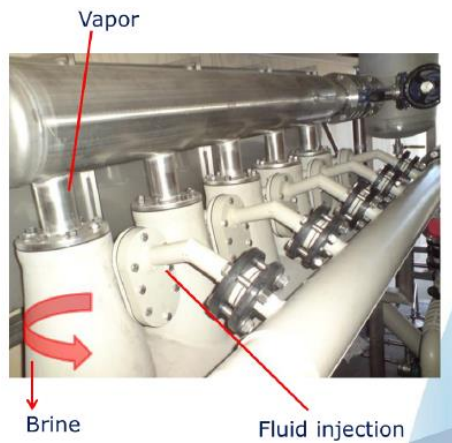


Figure 37 : module Dyvar [140]

Cette vitesse permet de former le tartre dans le liquide et non sur les surfaces de l'unité. L'eau évaporée (vapeur) est dirigée vers les échangeurs de chaleur par le compresseur de vapeur qui augmente leur énergie. La vapeur transmet ensuite son énergie à la saumure entrante ce qui entraîne sa condensation. Ce condensat (eau douce) sort de l'unité DyVar en continu. La concentration en sel est mesurée dans la boucle de circulation de liquide. Une vanne de décharge s'ouvre pour évacuer la solution concentrée. Un séparateur centrifuge positionné en sortie d'unité reconcentre la solution pour produire les sels à 15% d'humidité environ. Le matériel mis en œuvre est résistant à la corrosion avec l'utilisation de polymère de haute qualité pour les parties en contact avec les sels.

3.3.5.2. Domaines d'application et mise en œuvre [141]

Les domaines d'application du procédé DyVar avancés par Saltech concernent les domaines du pétrole et du gaz, l'industrie chimique et agroalimentaire, la production d'eau potable, les lixiviats et le traitement de saumures type éluats de régénération et concentrat d'osmose. Une unité industrielle fonctionne au Texas depuis 2014 pour la production d'eau potable à partir d'eaux saumâtres prélevées dans le sous-sol. L'unité DyVar produit 36 m³/j de distillat à partir d'une eau chargée à 5 g/L de sels dont 2,7 g/L de sulfates. Le taux de récupération d'eau est de 97%. L'eau produite contient moins de 10 mg/L de sels ce qui permet après mélange avec les autres ressources d'obtenir une eau potable à 370 mg/L de sels. Cette première unité est constituée de 30 hydrocyclones. Le projet à 3,5 millions de dollars intègre aussi une centrale photovoltaïque pour l'alimentation des modules.

3.3.5.3. Performances


Ce procédé est applicable pour des capacités de traitement de 50 L/h à quelques dizaines de m³/h [141]. La concentration en sel de l'eau à traiter peut aller de 30 à 300 g/L [140] pour une eau traitée présentant moins de 100 mg/L de sels [142]. Le taux de conversion est élevé puisque le procédé peut aller jusqu'à la production de sels.

3.3.5.4. Données économiques

Des données économiques ne sont pas connues. La consommation énergétique est électrique et s'élève à environ 50 kWh/m³ de distillat.

3.3.5.5. Synthèse

Dyvar	
Points clés	Traitement d'effluents salins contenant de 30 à 300 g/L de sels (TDS) Résistant à la présence d'organiques

Dyvar		
Maturité		TRL : 6-7 1 unité
Prétraitement	Rarement	
Produits chimiques	Aucun	
Impact environnemental	< 100 mg/L de sels dans l'eau traitée (TDS) 84% de taux de conversion avec un effluent contenant 160 g/L de sels Possibilité de produire un sel à 15% d'humidité	
Avantages	Entartrage et colmatage très limités Matériau résistants à la corrosion (polymères) Bonne qualité d'eau traitée : maximum 100 mg/L (TDS) Fonctionnement continu et automatisé Modulaire Production de sel possible	
Inconvénients et facteurs limitants	Peu d'applications industrielles : 1 référence Essais laboratoire/pilote nécessaires	
Fournisseurs	Salttech (Pays Bas)	

3.3.6. Congélation

Le dessalement par congélation utilise le fait que des cristaux de glace composés d'eau pure se forment lorsque la température s'abaisse. La cristallisation par congélation a été étudiée dans les années 1950; cependant, elle n'a pas encore été développée à grande échelle parce que la congélation est considérée comme un procédé trop coûteux. L'amélioration de l'efficacité des compresseurs du circuit froid la rend aujourd'hui plus viable commercialement [143].

La congélation peut se faire de manière directe ou indirecte [144] :

- Lors de la congélation directe, le réfrigérant utilisé pour refroidir la solution (butane ou propane) est mélangé directement avec l'effluent à dessaler. Une contamination de la glace par le réfrigérant peut se produire.
- En cas de congélation indirecte, la congélation est réalisée à travers un échangeur de chaleur. Ce mode de fonctionnement apparaît comme le plus simple et le plus applicable de tous les procédés de congélation, mais il peut ne pas être le plus économique.

Du fait que la chaleur de fusion de la glace (6,0 kJ/mol) est six fois plus faible que la chaleur d'évaporation de l'eau (40,6 kJ/mol), l'énergie requise pour séparer l'eau sous forme de glace est significativement plus faible que celle requise pour la séparer par évaporation [1]. Cependant, les coûts énergétiques de la congélation seront principalement liés au coût de l'électricité nécessaire au compresseur par opposition aux coûts du chauffage pour la cristallisation par évaporation qui dépendent principalement des besoins en vapeur [1].

Une petite quantité de saumure est piégée dans la glace pendant sa formation. Laver la glace est une étape nécessaire pour améliorer sa qualité. L'eau douce produite est utilisée partiellement (quelques pour cent) pour laver la glace. La cristallisation par congélation peut être mise en œuvre à une température spécifique pour produire des sels sous forme cristalline, c'est la cristallisation au point eutectique.

3.3.6.1. Cristallisation au point eutectique (EFC)

La glace, le sel et la solution saturée sont présents simultanément du fait que la glace et les sels cristallisent au point eutectique. Lorsqu'une solution contenant des contaminants dissous est lentement congelée, des cristaux de glace d'eau se forment à la surface et les contaminants sont concentrés dans la solution restante. La liqueur-mère contient un sel pur qui cristallise à la température eutectique [145]. La cristallisation au point eutectique a été développée par EFC Separations BV. Cette société, dérivée de la Delft University of Technology (TU Delft) aux Pays-Bas, a été fondée en 2009 pour commercialiser le procédé.

Le principe de fonctionnement de ce procédé est présenté en Figure 38.

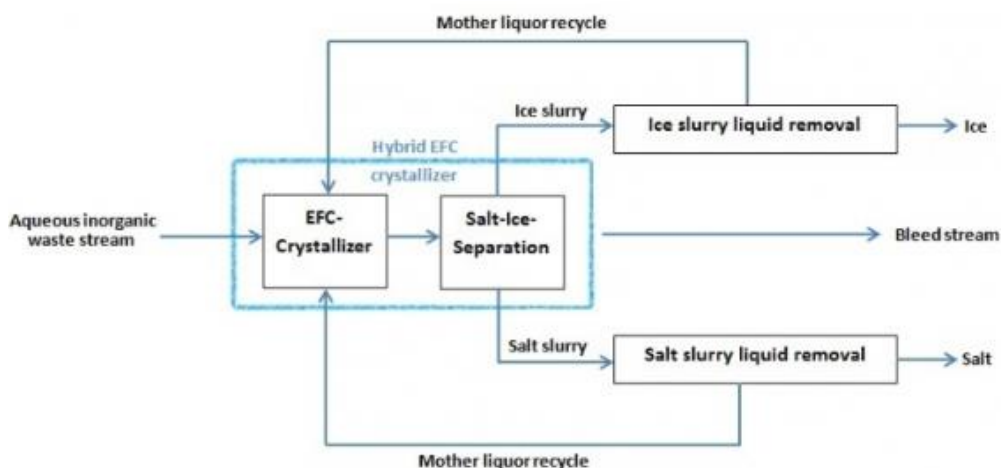


Figure 38 : Principe de fonctionnement du procédé EFC [146]

La séparation de la glace et du sel produits à partir de la liqueur mère est effectuée en utilisant la différence de densité entre les trois phases présentes (la glace, le sel et la liqueur mère). Le liquide présent dans les boues produites est éliminé par des opérations mécaniques (par exemple filtre à bande, centrifugeuses, etc.) jusqu'au niveau souhaité de déshydratation. Le liquide extrait est recyclé dans le procédé [146].

Les sels peuvent être récupérés individuellement du fait que chaque sel a sa propre température de cristallisation. Ce procédé n'est pas approprié pour les eaux faiblement concentrées en sels pour lesquelles, une concentration par OI sera nécessaire en amont de l'EFC réduisant les quantités de glace produites [143].

Bien que les coûts d'investissement de l'EFC soient nettement plus élevés que ceux de la cristallisation par évaporation, l'EFC est un nouveau procédé qui offre une marge de progrès importante pour son amélioration et donc la réduction des coûts [1].

Deux pilotes EFC ont été développés à l'Université de Cape Town (Afrique du Sud). Ils ont été démarrés en 2015 et 2016 et fonctionnent en mode batch. Des recherches sont en cours pour permettre à ce procédé de fonctionner en mode continu [143].

Le dessalement par congélation peut être conçu pour fonctionner à des températures supérieures à 0°C avec la formation de clathrate hydrate.

3.3.6.2. Clathrate hydrate [147], [148]

BGH, société créée en 2013, est spécialisée dans le traitement des solutions salines par clathrate hydrate. Elle développe une technologie brevetée basée sur la cristallisation des "gas hydrates" pour produire une eau dessalée et des sels concentrés dans une solution mère ou à l'état solide. Le procédé permet la formation d'un clathrate avec une molécule hôte qui cristallise à la pression atmosphérique et à des températures supérieures à la température de cristallisation de la glace (Figure 39).

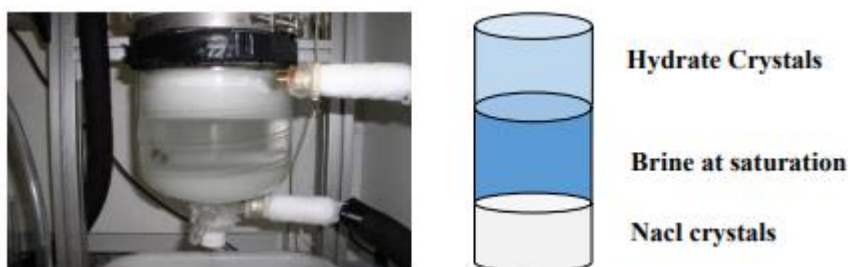


Figure 39 : Principe de fonctionnement du procédé de BGH [149]

Cette molécule hôte, à l'exemple du cyclopentane, doit respecter un certain nombre de critères et en particulier être abondante, insoluble dans l'eau et non toxique. Un décanteur permet de séparer la suspension de clathrates hydrates cristallisés sous forme de sorbet de la solution aqueuse concentrée. Le sorbet est dirigé vers un appareil de séparation liquide/solide, tel un filtre. Des clathrates hydrates solides sont ainsi générés. Ils sont ensuite dirigés vers un réacteur de dissociation pour séparer l'eau purifiée et les molécules hôtes qui sont recyclées dans le process. Théoriquement, cette technologie pourrait être utilisée pour séparer différents sels en utilisant le point eutectique de chaque sel.

BGH affirme que le procédé avec clathrate est plus performant que le procédé EFC car la cristallisation de l'eau ne se fait pas sur des surfaces d'échange mais directement dans le milieu grâce à la molécule hôte. Trois brevets ont été déposés pour cette technologie. Une amélioration a été développée et brevetée récemment avec l'utilisation de charbon actif comme support pour la molécule hôte. Cette modification réduit le temps de réaction en augmentant la surface de contact entre la molécule hôte insoluble et l'eau. Le temps de réaction a été réduit de quelques heures à moins d'une minute. Le charbon actif, la molécule hôte et l'eau sont ensuite séparés par différence de densité.

Ce procédé consommerait beaucoup moins d'énergie que les procédés d'évaporation. En effet, l'enthalpie de vaporisation de l'eau, qui est de 2 257 kJ/kg est bien plus élevée que l'enthalpie de cristallisation des clathrates hydrates qui est de seulement de 284 kJ/kg, pour le clathrate hydrate de cyclopentane. Les recherches continuent pour faire fonctionner le procédé en mode continu et pour améliorer l'étape de séparation. Aujourd'hui, l'objectif de BGH est de développer un pilote semi-continu d'une dizaine ou centaine de litres par jour pour 2017.

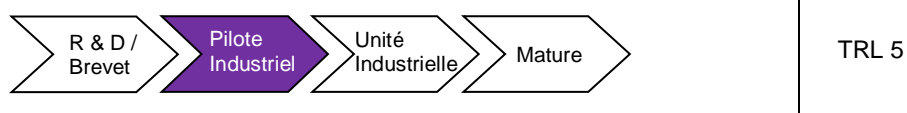
3.3.6.3. Applications industrielles de la congélation : hybridICE™

Une unité à grande échelle fonctionne avec la technologie HybridICE™. Il s'agit d'un procédé de cristallisation par congélation développé par Frederick Simon Oosthuizen en collaboration avec Jannie Maree. Aucun brevet n'a été déposé sur cette technologie, de sorte que le travail de développement a été extrêmement confidentiel ces dernières années [150].

Sigrotec (Pty) Ltd est actuellement le seul fournisseur du procédé HybridICE™ en Afrique du Sud. Plus de 500 échantillons d'eaux usées industrielles, allant du concentrat d'OI à des lixiviats très complexes, ont fait l'objet d'essais laboratoire. HybridICE™ serait applicable pour des concentrations en sels allant de 0,5 g/L à 280 g/L (TDS) [151]. Sigrotec affirme que HybridICE™ est capable de récupérer sélectivement des produits chimiques dans un unique procédé fonctionnant en continu et sans nécessité de laver la glace [151].

Quelques installations pilotes de grande taille sont en fonctionnement. Une unité industrielle traite 150 m³/j d'un flux contenant 260 g/L de sels [150]. Dans ce procédé, de l'eau et des sels à haute valeur ajoutée sont récupérés (Na₂SO₄, NaCl). Cette installation a un bilan d'exploitation proche de zéro en raison des bénéfices réalisés par les ventes des sels. L'énergie électrique est le seul consommable [152].

3.3.6.4. Synthèse

Congélation	
Points clés	Technologie en cours de développement Le domaine d'application visé s'étend de 20 à 250 g/L de sels
Maturité	
Prétraitement	Non connu, à priori pas de prétraitement exigeant
Produits chimiques	Molécule hôte pour le procédé BGH
Impact environnemental	Consommation d'énergie
Avantages	Consommation énergétique réduite par rapport à l'évaporation et la cristallisation Possibilité de produire des sels Aucun impact des composés organiques sur l'efficacité de la réaction Pas de problème de mise en œuvre lié aux températures élevées Pas d'entartrage et peu de corrosion par rapport à des procédés à température élevée
Inconvénients et facteurs limitants	Technologie peu développée: échelle laboratoire (BGH), échelle pilote (EFC separation BV) et une unité industrielle (HybridICE™) Des polluants (organiques ou sels) peuvent être présents dans l'eau purifiée en fonction de l'efficacité de l'étape de séparation
Fournisseurs	BGH, EFC separation BV, Sigrotec (Pty) Ltd

3.3.7. Précipitation en conditions supercritiques [153] [154]

3.3.7.1. Principe

Ce procédé utilise les caractéristiques spécifiques de l'eau en conditions supercritiques pour précipiter les sels. L'eau entre dans sa phase supercritique lorsqu'elle est portée à une pression supérieure à 221 bars et une température supérieure à 374°C. Elle acquiert alors des propriétés très spécifiques n'étant plus ni un liquide ni un gaz mais une unique phase « supercritique ». Les interactions de type liaisons hydrogène diminuent fortement, donnant un caractère apolaire à l'eau. La solubilité des sels diminue très fortement ce qui entraîne leur précipitation. Il ne s'agit pas dans ce cas d'une oxydation.

Les propriétés spécifiques de l'eau supercritique peuvent être utilisées pour séparer les sels de l'eau selon le schéma de principe ci-après.

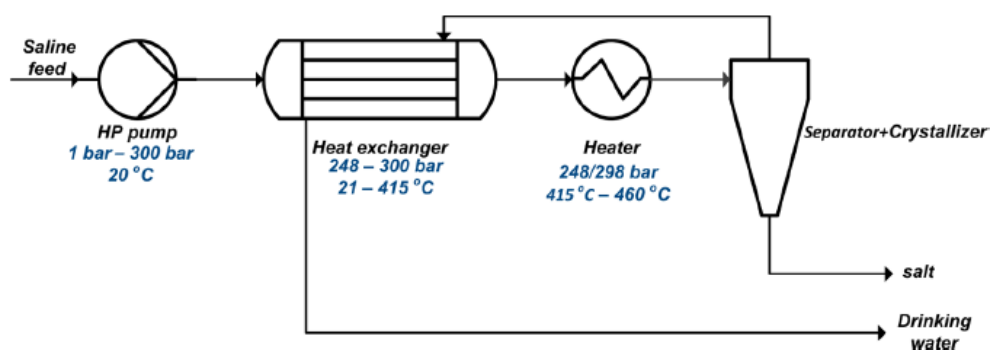


Figure 40 : Schéma de principe du dessalement par eau supercritique [153]

Un échangeur de chaleur qui fonctionne en conditions sous à supercritiques permet de récupérer les calories de l'eau dessalée (sous forme vapeur) afin de réduire le bilan énergétique de l'installation. Dans le séparateur, la vapeur (supercritique) est séparée du liquide (phase concentrée en sels). La phase concentrée est dirigée vers un cristalliseur fonctionnant à une pression beaucoup plus faible (jusqu'à 1 bar) où le liquide est vaporisé pour obtenir du sel et de la vapeur, qui peut être réutilisée.

3.3.7.2. Domaines d'application et mise en œuvre

Un pilote (Figure 41) a été développé et construit par l'université de Twente (Pays Bas).

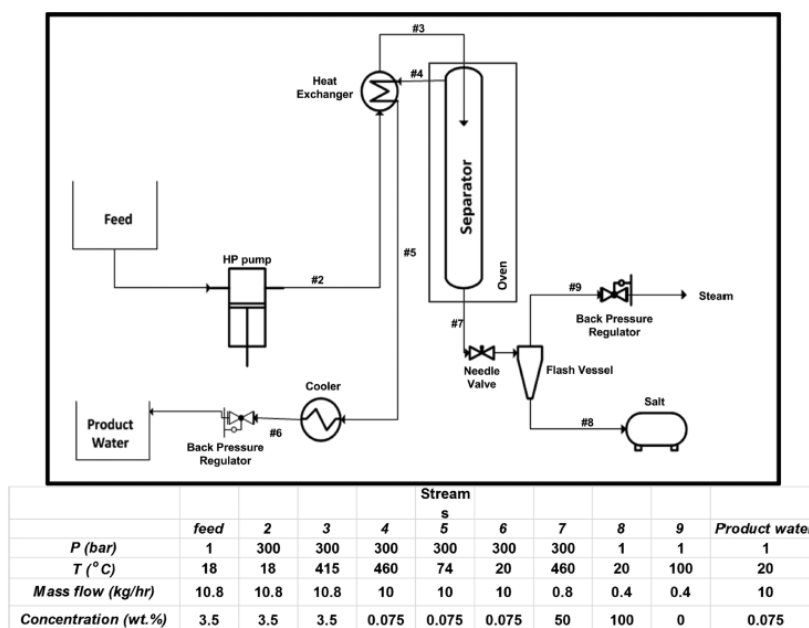


Figure 41 : Schéma de principe du pilote de dessalement par eau supercritique de l'université de Twente

Il fonctionne à une capacité de 5 kg/h (à l'entrée). Les flux d'eau à traiter (feed) et d'eau dessalée fonctionnent en mode continu (sur des pas d'une heure aujourd'hui).

La saumure (à 50% de sel en poids) est recueillie (par batch) pendant cette période de temps et est évaporée en quelques secondes (flash) en ouvrant la soupape inférieure. En principe, le pilote peut fonctionner sur des périodes plus longues avec un flash de quelques secondes toutes les heures.

Les tests sont actuellement réalisés avec du sel (NaCl) dans l'eau à 3,5% en poids. Les prochaines étapes sont axées sur d'autres conditions de fonctionnement et l'utilisation de concentrations de sel plus élevées en entrée jusqu'à 25% de sels en poids (saturation). L'échangeur de chaleur étant soumis à des conditions extrêmes (température, pression, salinité), il est réalisé en titane de grade 1.

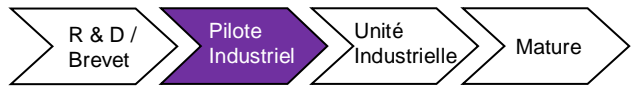
3.3.7.3. Performances

L'objectif de performance du pilote de l'université de Twente est dans un premier temps d'obtenir de l'eau potable à partir d'eau de mer.

3.3.7.4. Données économiques

La consommation énergétique du procédé est estimée à 125 kWh_{th}/m³ (entrant) grâce à la récupération d'énergie de l'échangeur de chaleur. Cette consommation est assez élevée mais permet de produire un sel et de l'eau de très bonne qualité permettant de fonctionner en ZLD.

3.3.7.5. Synthèse

Précipitation en conditions supercritiques	
Points clés	Technologie en cours de développement
Maturité	
Prétraitement	Non connu, les essais sont réalisés sur des eaux salées non contaminées par des organiques ou matières en suspension
Produits chimiques	Aucun
Impact environnemental	Consommation d'énergie
Avantages	Production de sels et d'une eau de très bonne qualité
Inconvénients et facteurs limitants	Consommation énergétique élevée Température et pression de fonctionnement extrêmes nécessitant des conditions de sécurité adaptées Nécessite la mise en œuvre de matériaux extrêmement résistants à la corrosion
Fournisseurs	Technologie à l'état de développement

3.4. Autres

3.4.1. Désulfatation biologique [155]

3.4.1.1. Préambule sur le traitement biologique aérobie de la matière organique en présence de sels

Les fortes teneurs en sel perturbent le métabolisme microbien ce qui entraîne une baisse des taux d'épuration des matières organiques, la réaction de nitrification, entre autres, étant particulièrement inhibée [156]. Les performances de dégradation de la matière organique diminuent avec l'augmentation de la concentration en sels, par conséquent, les eaux chargées en sels doivent être traitées avec de faibles charges appliquées [157].

Les variations brutales de concentration en sels sont plus pénalisantes que des augmentations graduelles de salinité [158]. Le passage de 0,5 à 2% de sels cause généralement des perturbations importantes des performances [157]. Pour réagir à de forts gradients de concentrations les cellules bactériennes vont avoir tendance à se vider de leur eau par osmose, et par conséquent à s'assécher. Ce phénomène, appelé plasmolyse, provoque une diminution de l'activité cellulaire [7].

La séparation liquide-solide est aussi perturbée, le sel a tendance à augmenter le taux de MES dans l'effluent en raison de la lyse de nombreux organismes par le sel (protozoaires entre autres) et de la perturbation de la floculation [156].

Des études antérieures ont rapporté que ce phénomène est constaté pour des teneurs en sels supérieures à 20 g/L [159]. La densité de l'eau salée est supérieure à celle de l'eau douce ce qui diminue l'écart de densité entre l'eau et les matières à décantier et influe par conséquent sur les performances de la décantation. Plusieurs options peuvent être envisagées pour permettre une séparation satisfaisante des boues. Il peut s'agir par exemple d'augmenter la surface du décanteur, de remplacer la décantation par une filtration membranaire ou d'augmenter la fraction de boues minérales pour favoriser leur décantation.

L'acclimatation des bactéries au sel se perd vite si la salinité vient à baisser ce qui est problématique pour maintenir des performances d'épuration satisfaisante [156].

Les performances des traitements biologiques aérobies sont limitées par la présence de sels dans les eaux à traiter. Les performances sont en particulier altérées par la variabilité des eaux à l'entrée du procédé biologique et les difficultés de séparation des boues.

Même si le traitement biologique de la pollution carbonée, azotée et du phosphore s'avère réalisable, à des concentrations en sel élevées, le rendement obtenu dépend d'une bonne adaptation de la biomasse ou de l'utilisation de micro-organismes halophiles [160]. De plus, la biodégradation aérobie ne permet pas le traitement des sels (chlorures, sodium, sulfates...) qui seront par conséquent présents en sortie de traitement.

Un procédé de désulfatation biologique en milieu anaérobie a été développé par la société Paques (Pays-Bas).

3.4.1.2. Principe du procédé SULFATEQ™

Le traitement des sulfates peut être réalisé par voie biologique à l'exemple du procédé SULFATEQ™ développé par la société Paques (Pays-Bas). Ce procédé fonctionne avec 2 étages en série (Figure 42) pour:

1. Réduire les sulfates en sulfure d'hydrogène via un donneur d'électrons qui peut être du gaz hydrogène ou du carbone biodégradable (conditions anaérobie),
2. Oxyder le sulfure d'hydrogène en soufre élémentaire en présence d'air (conditions aérobie).

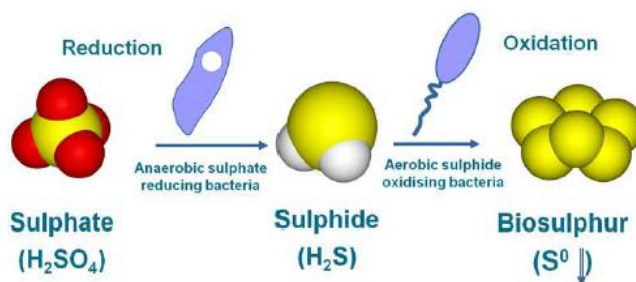


Figure 42 : Conversion biologique des sulfates en soufre [155]

Les équations des réactions mises en jeu s'écrivent comme suit :

- Réduction des sulfates : $2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{carbone organique (DBO)} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{HS}^- + \text{HCO}_3^-$
- Oxydation des sulfures : $\text{Na}^+ + \text{HS}^- + \text{CO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + \text{S}$

Un schéma de principe du procédé est présenté en Figure 43.

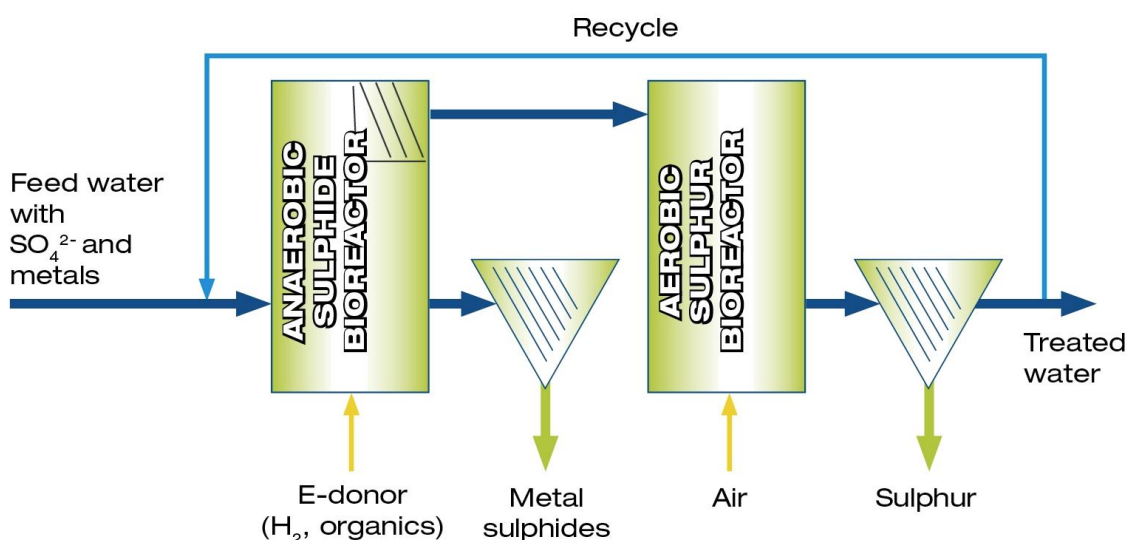


Figure 43 : Schéma de principe du fonctionnement du procédé SULFATEQ™ [161]

Au niveau de l'étage anaérobie, la production de sulfures peut atteindre des concentrations inhibitrices pour les bactéries. Pour diminuer cette concentration, deux solutions sont possibles, soit recirculer le flux d'eau traitée en entrée du procédé créant une dilution, soit éliminer l' H_2S du réacteur par stripage puis traitement dans le réacteur aérobic. Le choix se fait en fonction des caractéristiques des effluents à traiter et du bilan économique. Pour des concentrations inférieures à 3 g/L de sulfates, aucune étape de recirculation n'est nécessaire.

L'élimination des sulfures est réalisée soit par oxydation biologique soit par précipitation des sulfures métalliques. Ce procédé est particulièrement intéressant pour éliminer les métaux qui précipitent avec le soufre (PbS , CuS , ZnS ,...).

Les boues soufrées produites sont séparées par décantation et déshydratées par filtre presse par exemple. La pureté du soufre dépend de l'effluent traité et des composés qui ont co-précipité comme le carbonate de calcium. Elle est généralement comprise entre 60% et 98%.

3.4.1.3. Domaines d'application et mise en œuvre

Le procédé Sulfateq™ est adapté au traitement des effluents qui présentent :

- Une concentration en sulfates de 1 à 25 g/L [161]. La concentration la plus élevée en entrée d'une unité industrielle s'élève à 30 g/L de sulfates correspondant à une salinité globale de 46 g/L. Des essais laboratoire ont été conduits pour des salinités de 110 g/L.
- Un débit de 25 à 2 000 m^3/h [162],

- Un ratio DBO₅/sulfates de 0,8 à 1 kg DBO₅/kg SO₄ éliminé. Le procédé nécessite un donneur d'électrons pour la réaction en milieu anaérobie. Pour cela une source de carbone organique doit être disponible. Il peut s'agir de gaz hydrogène ou généralement de carbone présent dans l'eau à traiter. Si cette source n'est pas disponible, le projet n'est généralement pas viable économiquement.

La première unité industrielle mise en œuvre par Paques date de 1992. Aujourd'hui, douze unités sont en fonctionnement (Tableau 28) dont celle de Lenzing AG (Autriche) qui traite 15 tonnes SO₄/jour présents dans les eaux usées d'une usine de viscosse.

Tableau 28 : Références de Paques pour le procédé SULFATEQ™ [155]

Sulfates	Donneur d'électrons		
	Ethanol ou autre alcool	Gas hydrogen	Résidus organiques
Na ₂ SO ₄	Nyrstar Budel Zink Raffinerie de zind 1992 10 t/j SO ₄ Emmtec 1 Production de fibres 1996 1,7 t/j SO ₄ Emmtec 2 Production de fibres 2002 1,7 t/j SO ₄	Kennecott Copper Eau souterraine Usine pilote	Lenzing AG Production de viscosse 2004 15 t/j SO ₄ – 2,2 t/j Zn
CaSO ₄	Angle coal Mine de charbon 2003 7,2 t/j SO ₄ Henan Yuguang Fonderie de plomb 2009 2,8 t/j SO ₄	FMI Sierrita mine Effluents miniers 2008 0,8 t/j SO ₄	Hulshof Tannerie 2004 0,8 t/j SO ₄ Ecco Tannerie 2010 0,8 t/j SO ₄
ZnSO ₄		Nyrstar Budel Zink 2 Raffinerie de zinc 1999 10 t/j SO ₄	
SO ₂			Yixing Centrale électrique au charbon 2006 26 t/j SO ₄

3.4.1.4. Performances

La concentration en sulfates atteignable en sortie de traitement est généralement en deçà de 300 à 500 mg/L. Les sulfates étant remplacés par des carbonates, il n'y a pas de réduction significative de la salinité de l'effluent traité. Un abattement de 99% du carbone organique biodégradable peut être obtenu selon le ratio DBO/sulfates de l'effluent à traiter.

Des essais laboratoire, à minima, peuvent être réalisés pour s'assurer de l'absence de toxiques dans l'effluent à traiter. Des essais pilote permettent d'évaluer les performances du système en particulier dans le cas d'effluents complexes.

3.4.1.5. Données économiques

Une estimation budgétaire a été réalisée par Paques pour le traitement d'un effluent sulfaté dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 29 [155].

Tableau 29 : Caractéristiques d'un effluent sulfaté pour évaluation budgétaire

Paramètres	Résultats
Débit (m ³ /j)	360
pH	7,8
MES (mg/L)	830
Hydrocarbures (mg/L)	300
DBO ₅ (mg/L)	25 000
DCO (mg/L)	55 000
Chlorures (mg/L)	800
Sulfates (mg/L)	23 000
Sodium (mg/L)	22 500

Le coût d'investissement matériel pour une unité SULFATEQ™ est estimé entre 3 et 5 millions d'euros. Ce prix intègre le matériel lié au process : cuves en acier inoxydable ou acier revêtu, commandes, électricité, tuyauterie et dosage des produits chimiques. Il n'intègre pas les coûts de génie civil, d'installation et de mise en service.

Les coûts de fonctionnement sont liés aux consommations :

- de carbone organique considérées comme nulles dans ce cas,
- d'éléments nutritifs pour la biomasse bactérienne : 95 000 €/an,
- électriques. L'unité nécessite dans ce cas une puissance totale de 180 kW dont 90 kW pour le ventilateur de recirculation du gaz strippé, 75 kW pour l'aération du réacteur aérobie et 15 kW pour le restant dont les pompes. La consommation électrique s'élève ainsi en première approximation à 12 kWh/m³ entrant soit 0,5 kWh/kg SO₄ à traiter.

En considérant un coût du kWh de 0,1 €, le coût du traitement de cet effluent s'élève à 2 €/m³ (énergie et produits chimiques). Le coût opérateur et l'élimination des boues n'apparaissent pas dans cette évaluation.

3.4.1.6. Synthèse

Désulfatation biologique	
Points clés	Traitement des sulfates dans une gamme de 1 à 25 g/L sulfates. La salinité maximale en entrée d'une unité existante s'élève à 46 g/L.
Maturité	TRL 8-9 12 unités
Prétraitement	Elimination des huiles et des matières en suspension
Produits chimiques	Un donneur d'électrons est nécessaire au traitement : gaz hydrogène ou carbone organique (ratio DBO ₅ /sulfates de 0,8 à 1 kg DBO ₅ /kg SO ₄ éliminé) Nutriments pour la biomasse bactérienne Acide/soude si neutralisation nécessaire
Impact environnemental	Possible valorisation des sulfures métalliques
Avantages	Diminution de la production de boues par rapport à une désulfatation physico-chimique
Inconvénients et facteurs limitants	Nécessite une source de carbone biodégradable Essais laboratoire/pilote potentiellement nécessaires Peu d'unités industrielles
Fournisseurs	Paques (Pays Bas)

3.4.2. Déionisation capacitive

3.4.2.1. Principe

Le procédé de déionisation capacitive (CDI) original a été développé et breveté aux Etats-Unis par le laboratoire Lawrence Livermore National à la fin des années 1980 [81]. Les ions sont éliminés de l'effluent en appliquant une différence de potentiel électrique entre deux électrodes poreuses (Figure 44).

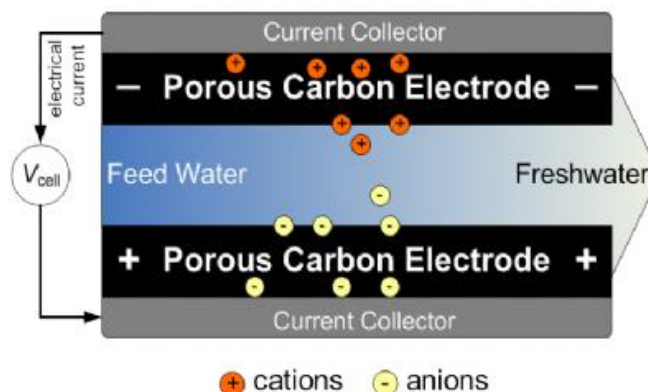


Figure 44 : Schéma de principe de la déionisation capacitive [163]

Les cations sont adsorbés dans l'électrode négativement polarisée, alors que les anions sont adsorbés dans l'électrode positivement polarisée. Lorsque les électrodes sont saturées, le champ électrique est arrêté et les ions adsorbés dans les électrodes sont libérés et quittent le process. Cette étape génère un flux concentré.

La technologie CDI est compétitive par rapport aux procédés d'OI pour de faibles concentrations en sels (< 3 g/L) en raison du coût élevé des modules de CDI pour les concentrations élevées [39].

La CDI n'est pas encore largement répandue à l'échelle industrielle. La connaissance du procédé sur le court et le long terme n'est pas bien établie (performances de traitement des installations à grande échelle, données économiques, problèmes d'encrassement/entartrage) [81].

En recouvrant les électrodes avec des membranes échangeuses d'ions, une variante de la déionisation capacitive est obtenue à savoir la déionisation capacitive par membrane (MCDI). Ceci permet de surmonter certains inconvénients de la CDI et en particulier les coûts élevés et la diminution de la fiabilité pour la rétention des ions [164].

La société Voltea a breveté cette technologie avec son procédé CapDI©. Il est utilisé pour déminéraliser des eaux présentant des concentrations modérées en sels (TDS < 4 g/L) [165].

3.4.2.2. Domaines d'application et mise en œuvre

Procédé CapDI© par Voltea

Voltea a installé des dizaines d'unités industrielles dans le monde. Un des retours d'expérience concerne l'industrie automobile qui est une grande consommatrice d'eau surtout pour le nettoyage des machines dédiées à la peinture des voitures. L'eau traitée par le procédé CapDI© est recyclée dans les circuits de l'usine pour les opérations de nettoyage.

La conductivité initiale de cette eau est d'environ 1 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et le but est de diminuer cette conductivité à 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. L'eau à traiter doit d'abord passer à travers filtre de 3 μm [166].

Les performances du traitement sont présentées ci-après.

Tableau 30 : Performances de traitement du procédé CapDI© appliquées au traitement d'eaux usées de l'industrie automobile [166]

Paramètres	Eau en entrée	Eau en sortie	Performances
pH	5,5	5,8	-
MES (mg/L)	2	< 1	-
Conductivité (µS/cm)	1 212	169	86%
Fluorures (ppm)	75,9	40,8	46%
Nitrites (ppm)	381	43,5	89%
Nitrates (ppm)	355	39,2	89%
Dureté totale (ppm)	2,6	0,343	87%
Fer (ppm)	0,5	0,013	97%
Cuivre (ppm)	0,3	0,022	93%
Sodium (ppm)	84,7	16,4	81%
Aluminium (ppm)	20,4	13,5	34%
Zinc (ppm)	185	16,7	91%

CapDI© peut être également utilisé pour traiter l'eau des tours de refroidissement. En effet, les ions présents naturellement dans cette eau causent des problèmes de corrosion et d'entartrage. Ici, le procédé de Voltea peut être utilisé en prétraitement d'eau permettant ainsi de consommer moins de produits chimiques et de réutiliser l'eau jusqu'à 15 fois [167].

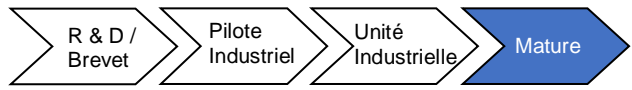
3.4.2.3. Performances

La CDI ne permet pas d'obtenir des taux de conversion équivalents à ceux obtenus par les procédés classiques à membrane. Ces taux sont de l'ordre de 80% [39]. Voltea annonce des taux supérieurs à 80% pour l'automobile, ces taux pourraient atteindre 95% pour d'autres types d'eaux. Les performances de traitement sont aussi plus faibles que l'OI et l'évapo-concentration sur l'élimination des sels. De plus, ce procédé ne peut pas éliminer les molécules non chargées (bore, silice, composés organiques non polaires, pathogènes) [81] [39].

3.4.2.4. Données économiques

La consommation d'énergie dépend de la quantité de sel éliminée [39]. Elle est comprise entre 1,1 kWh/m³ (effluent à 2,5 g/L de TDS) et 4,8 kWh/m³ (effluent à TDS 6 g/L de TDS) [168]. Voltea affirme que les coûts de fonctionnement de sa technologie CapDI© sont deux ou trois fois plus faibles que ceux d'osmose inverse du fait de l'absence de pression d'eau élevée. Le coût d'investissement serait équivalent à celui de l'OI jusqu'à une capacité d'environ 2 000 à 3 000 m³/j [169].

3.4.2.5. Synthèse

Déionisation capacitive	
Points clés	Coût compétitif pour les eaux faiblement concentrées en sels (TDS <3 g / L) et applicables jusqu'à une concentration de 6 g/L [39] Commercialement disponible : Voltea a installé des dizaines d'unités dans le monde Nouvelle technologie avec peu de retour d'expérience à grande échelle
Maturité	
Prétraitement	Préfiltration à 5 µm [170]
Produits chimiques	Aucun produit chimique nécessaire
Impact environnemental	Nécessite moins d'énergie que l'EDR, l'OI et l'évapo-concentration [81] CDI utilise la régénération électrostatique et nécessite peu ou pas de produits chimiques pour le contrôle de l'encrassement et de l'entartrage des électrodes [81] Moins sensible à l'entartrage que l'OI La silice n'est pas un paramètre limitant au contraire de la RO

Déionisation capacitive	
Avantages	Haut niveau de flexibilité, robustesse, fiabilité Faible niveau de surveillance, de contrôle et de main-d'œuvre qualifiée [39]. La technologie fonctionne à pression et température ambiante.
Inconvénients et facteurs limitants	Limité sur la concentration en sel de l'effluent à traiter Performances plus faibles que l'OI et l'évapo-concentration L'adsorption du carbone organique total (TOC) sur le matériau de l'aérogel pendant la régénération lorsque la cellule n'est pas sous-tension pourrait entraîner l'encrassement des électrodes si la matière organique obstrue les pores du matériau [81] Longue période d'arrêt pendant le nettoyage des électrodes [81] La CDI n'est mise en œuvre industriellement que par un seul fournisseur
Fournisseurs	Voltea (Pays Bas), Aqua EWP LLC (Etats-Unis), Idropan (Italie)

4. Comparaison technico-économique et environnementale des procédés de traitement

4.1. Comparaison technico-économique des procédés de traitement

Pour établir les comparaisons des consommations énergétiques des différents procédés étudiés, les différentes énergies, électriques et thermiques, sont converties en énergie primaire.

Mis à part l'énergie électrique, le taux de conversion de toutes les autres énergies est de 1 (énergie primaire = énergie finale). Pour l'électricité, 1 kWh en énergie finale équivaut à 2,58 kWh en énergie primaire. En effet, le rendement de la transformation est souvent médiocre, de l'ordre de 35% dans une centrale thermique (gaz, charbon, nucléaire) [171]. Ce taux de conversion a été calculé en prenant en compte le rendement moyen de production d'électricité en France de 38,5%, d'où le coefficient 2,58.

Cela signifie qu'il faut en moyenne 2,58 kWh d'énergie primaire pour produire 1 kWh d'énergie finale électrique. Le Tableau 31 synthétise les données technico-économiques relatives aux procédés de traitement des effluents salins.

Tableau 31 : Comparaison technico-économique des procédés de traitement des effluents salins

Catégorie	Procédés	Maturité (TRL)	Domaine d'application			Prétraitement	Performances d'épuration	Avantages	Inconvénients	Consommation d'énergie primaire (kWhep)
			Capacité de traitement	Salinité limite en entrée de procédé	Limites / présence d'organiques					
Physico-chimique	Précipitation physico-chimique	TRL : 9	Large	2,5 à plus de 8 g/L de sulfates	Non	Non	Rendement > 80% 1,5 à 3 g/L en sulfates résiduels 15 à 30 mg/L de F- résiduel	Efficace Simple à mettre en œuvre Le traitement peut fonctionner ou être arrêté en fonction des besoins	Production de boues	Faible
	REI	TRL : 9	Large et modulable	10-600 mg/L de sels	30 mg/L DCO	Elimination des matières en suspension et de la matière organique	0,1 – 10 mg/L de sels	Faible consommation d'énergie	Production d'éluats de régénération à traiter	1,0 kWhep/m ³ pour une unité traitant 45 m ³ /h [39]
	Extraction liquide-liquide	Echelle pilote TRL : 4-5	Inconnue Une unité pilote de 24 m ³ /j	> 30 g/L sels	Peu de limites	Filtre à sable	Inconnues	Possibilité de séparer sélectivement certains sels Non limité par la présence d'organiques dans les effluents	Technologie en développement Possible présence de solvant dans l'eau traitée	< filtration membranaire, évaporation pour la gamme de salinité visée
Procédés membranaires	Nanofiltration	TRL : 9	Large	1 à 35 g/L en TDS [39] et < 10 g/L en sulfates (en absence de calcium)	Faible	Chaîne de prétraitement nécessaire pour prévenir l'entartrage et l'encrassement des membranes	50 – 700 mg/L en sulfates résiduels [172] Les taux de rejet en ions SO ₄ ²⁻ sont généralement compris entre 90 et 98 % [18] Taux de conversion de 75 à 90% [39]	Adaptée à l'adoucissement des eaux, meilleure résistance à l'encrassement	Faible performance sur les ions monovalents	Inférieure ou équivalente à l'osmose inverse

Catégorie	Procédés	Maturité (TRL)	Domaine d'application			Prétraitement	Performances d'épuration	Avantages	Inconvénients	Consommation d'énergie primaire (kWhep)
			Capacité de traitement	Salinité limite en entrée de procédé	Limites / présence d'organiques					
	Osmose Inverse	TRL : 9	Modulaire, pas de limite 10 à 20,000 m ³ /j par unité [59]	Entrée : de 0,5 à 47 g/L (TDS) [39] Rétentat : maximum de 80 g/L (TDS)	DCO : 10 mg/L COT: 3 mg/L [32]	Chaîne de prétraitement nécessaire pour prévenir l'entartrage et l'encrassement des membranes	Salinité du distillat: 200 -500 mg/L ⁶ [59] Taux de conversion 30-60% en eau de mer [39]	Faible consommation d'énergie	Salinité du distillat > à celle obtenue par évapo-concentration	4 – 21 kWhep/m ³ de distillat [45], dépendant de la salinité de l'eau et du procédé de récupération d'énergie
	Procédés d'osmose inverse à pH élevé	TRL : 8		Entrée : < 25 g/L (TDS) Au-dessus l'évapo-concentration est plus adaptée	20 à 200 mg/L COT sur les systèmes Opus [®] existants	Inclus dans le process	Elimination de silice et de bore à pH élevé. Récupération d'eau de 90 à 99%	Performances élevées	Production de boues, complexité de la filière avec des coûts de fonctionnement élevés	Dépendant de la qualité d'eau à traiter 11,6 kWhep/m ³ de perméat pour HERO [™] avec 94 % de taux de conversion [57]
	Membranes haute pression	TRL : 9	La plus grande unité mise en service pour le système DTRO traite 130 m ³ /h.	Rétentat : limite de 120 (AquaR2RO [™]) à 160 g/L (DT-RO) (TDS)	DCO < 2 g/L Turbidité < 10 NTU [61]	Adoucissement et filtration si besoin	Comparables à l'osmose inverse (SWRO)	Possibilité de traiter des eaux plus chargées en sels et organiques qu'une osmose classique		10,3 – 15,5 kWhep/m ³ de distillat (65 bars) et 40 à 52 kWhep/m ³ de distillat (120 bars) [63]
	VSEP	TRL : 9	Pas de limitation, la plus grande unité traite 3 785 m ³ /j	Rétentat : maximum de 100 g/L (TDS)	Peu de limites	Filtration pour éliminer les matières en suspension	Taux de conversion de 70 – 90% [39] ou moins selon la salinité en entrée Elimination des sels : 90%	Efficace pour le traitement d'eaux chargées en sels et matières organiques		Très dépendant de la taille du système et de la salinité en entrée 7,7 à 20,6 kWhep/m ³ de perméat
	Electrodialyse et Electrolyse inverse (ED/EDR)	TRL : 9	2 à 145 000 m ³ /j [173]	Entrée : 1 à 5 g/L de sels avec un maximum de 12 g/L	DCO < 50 mg/L COT < 15 mg/L	Filtration, neutralisation et injection d'antitartre [39].	Elimination des sels : 50-94 % [40]	Limité par la salinité des eaux à traiter	Plus tolérant à la présence d'organique et de silice que l'OI	2,6-25,8 kWhep/m ³ dépendant de la salinité

⁶ Désalement d'eau de mer

Catégorie	Procédés	Maturité (TRL)	Domaine d'application			Prétraitement	Performances d'épuration	Avantages	Inconvénients	Consommation d'énergie primaire (kWhep)
			Capacité de traitement	Salinité limite en entrée de procédé	Limites / présence d'organiques					
					Turbidité < 2 NTU [67]		Flux de rétentat : 10-20% de l'entrée [40]			2,6-3,1 kWhep/m ³ pour éliminer 1 kg de sels [40] ⁷
	Electrodialyse par métathèse (EDM)	Echelle pilote TRL : 4-5		Entrée : < 6 g/L TDS (plus économique qu'un traitement thermique) et au maximum 15 g/L [79]		Dépendant de l'effluent à traiter, en présence de silice à des concentrations significatives, un traitement peut être mis en œuvre [72]	Taux de conversion dépendant de la salinité en entrée : 76% (TDS 27,7 g/L) à 95 – 99% (TDS < 1,5 g/L) [78].	Possibilité de valoriser des sels	Plus onéreux que les procédés thermiques pour une concentration en TDS en entrée > 15 g/L [79]	4,9 kWhep/m ³ de perméat (TDS 1 g/L) à 54 kWhep/m ³ de perméat (TDS 17,5 g/L) [79]
	Osmose directe (OD)	TRL : 7 (4 unités)	Système modulaire	0,5 à 130 voire 150 g/L (TDS) en entrée et limité à 280 g/L dans le rétentat	Plus robuste que l'OI Jusqu'à 3 g/L de DCO	Dans certains cas, adoucissement, filtration (100 µm) et acidification	Performances similaires à la NF (>90%TDS)	Limites élevées en sels et en organique	Encore en développement, peut nécessiter un post-traitement du distillat par OI	Energie thermique 50 kWh _{th} /m ³ de distillat + Energie électrique 0,9 kWhe/m ³ de distillat soit 52,3 kWhep/m ³ perméat [86]
	Distillation membranaire	TRL : 7 (10 unités)	Système modulaire	Entrée : jusqu'à 220 g/L de sels (NaCl) ou 80% de saturation [100]	Bonne résistance Hydrocarbures et tensioactifs < 100 ppm [100]	Filtration 20 µm Et ajustement du pH si nécessaire pour que les carbonates soient en solution [100]	Salinité : 2 à 10 mg/L [39] Taux de conversion de 50% pour une salinité entrante de 125 g/L et 70% pour une salinité de 80 g/L [100]	Limites élevées en TDS pour l'eau à traiter, performances indépendantes de la qualité de l'eau	Consommation d'énergie élevée, technologie encore en développement	Energie thermique 175–350 kWh _{th} /m ³ de distillat + Energie électrique 0,75–1,75 kWhe/m ³ de distillat Pour le procédé Memsys d'après (Camacho et al, 2013) [107] et Memsys soit 177 à 355 kWhep/m ³ de perméat

⁷ Based on treating reclaimed water with a TDS concentration in the range from 1 to 2.5 g/L.

Catégorie	Procédés	Maturité (TRL)	Domaine d'application			Prétraitement	Performances d'épuration	Avantages	Inconvénients	Consommation d'énergie primaire (kWhep)
			Capacité de traitement	Salinité limite en entrée de procédé	Limites / présence d'organiques					
Procédés thermiques	Evaporation naturelle accélérée WAIV	TRL : 7 (4 unités)	Système modulaire 15 – 20 m ³ évaporé/j pour la plus grande unité	Entrée : 20 à 120 g/L (TDS)	COT < 1 g/L COV < 20 mg/L	Neutralisation Filtration	Pas de récupération d'eau	Faibles coût d'investissement et de fonctionnement	Limité aux faibles flux à traiter et dépendant des conditions météorologiques Pas de récupération d'eau Emission potentielle de volatils si présence dans l'effluent traité	0,8 – 1,3 kWhep/m ³ évaporé (pompage)
	Evaporation naturelle accélérée Nucléos	TRL : 9	< 30 m ³ /j	Entrée : 0 à 150 g/L de sels	DCO < 20 g/L DBO/DCO < 0,3	Dégrillage et aération stockage amont				36 kWhep/m ³ évaporé (pompage) pour une unité de 12 m ³ /j
	Humidification-déshumidification de TMW	TRL : 8-9 (Une vingtaine d'unités)	1 à 100 m ³ /j	Entrée : 0 à 180 g/L	Peu hormis la présence de composés volatils	Filtration (filtre à déroulement de média, filtre poche) ou autres selon la qualité de l'effluent en particulier si présence d'huile	Pertes d'eau lors du processus (5-15%) pouvant être supprimées avec la mise en place d'une PAC	Faibles coûts d'investissement, peu complexe Bonne résistance à la corrosion Bonne qualité d'eau	Limité en gamme de débit à traiter Consommations d'énergie élevée par rapport aux membranes Emission potentielle de volatils si présence dans l'effluent traité	140 à 360 kWhep/m ³ (dépendant de la source d'énergie électrique ou chaleur) effluent entrant pouvant être abaissé à 129 kWhep/m ³ effluent avec une PAC
	Evapo-concentration	TRL : 9	8 – 2500 m ³ /j CMV 0,7 -24 m ³ /j (distillat) PAC Evalue@ [125]	Entrée : 10-100 g/L de sels en domaine privilégié et au	Pas ou peu de limitation	Filtration 0,5 – 2 mm	Salinité du distillat : 1-30 mg/L ⁸	Performances élevées	Consommation élevée d'énergie	40-150 kWhep/m ³ distillat pour la CMV

⁸ Dessalement d'eau de mer

Catégorie	Procédés	Maturité (TRL)	Domaine d'application			Prétraitement	Performances d'épuration	Avantages	Inconvénients	Consommation d'énergie primaire (kWhep)
			Capacité de traitement	Salinité limite en entrée de procédé	Limites / présence d'organiques					
				maximum 150 g/L de sels Limite de 300 g/L (TDS) dans le concentrat			(qualité supérieure à l'OI) [59]			250 à 400 kWhep/t distillat pour la PAC [125]
	Cristallisation	TRL : 9	11-270 m³/j [135] Les cristalliseurs alimentés en vapeur sont plus économiques pour des débits de 11 – 33 m³/j [135]	200 à 300 g/L de sels en domaine privilégié. Possible entre 60 g/L [138] et au maximum 650 g/L [139]	Pas ou peu de limitation	Élimination des matières en suspension (décantation, filtration)	Dégradation de la qualité de l'eau avec l'augmentation du taux de récupération d'eau < 100 mg/L de sels (TDS)	Possibilité d'atteindre un résidu solide 10-15% d'humidité	Coût énergétique	135 à 206 kWhep/m³ entrant dépendant de la technologie
	Dyvar	TRL : 6-7 (1 unité de 36 m³/j)	Pas de limitation système modulaire 50 L/h à plusieurs dizaines de m³/h	Entrée : 30 à 300 g/L (TDS)	Résistant à la présence d'organiques	Limité Dé-moussage	< 100 mg/L de sels (TDS) Taux de récupération d'eau élevés	Performances élevées Possibilité d'atteindre un résidu solide 15-20% d'humidité	Consommation élevée d'énergie	130 kWhep/m³
	Congélation	TRL : 5 Echelle laboratoire/pilote	Une installation industrielle de 150 m³/j (HybridIce™)	Plus adapté à des salinités élevées incompatibles avec l'OI	Non limité	Aucun	Inconnu	Pas de limite sur la qualité d'eau à traiter et potentiellement de faibles consommations d'énergie Production d'un résidu possible selon conditions	Technologie en cours de développement	Inconnue
	Précipitation en conditions super-critique	TRL : 5 Echelle laboratoire/pilote						Production d'un résidu possible		125 kWhep/m³ (entrant)

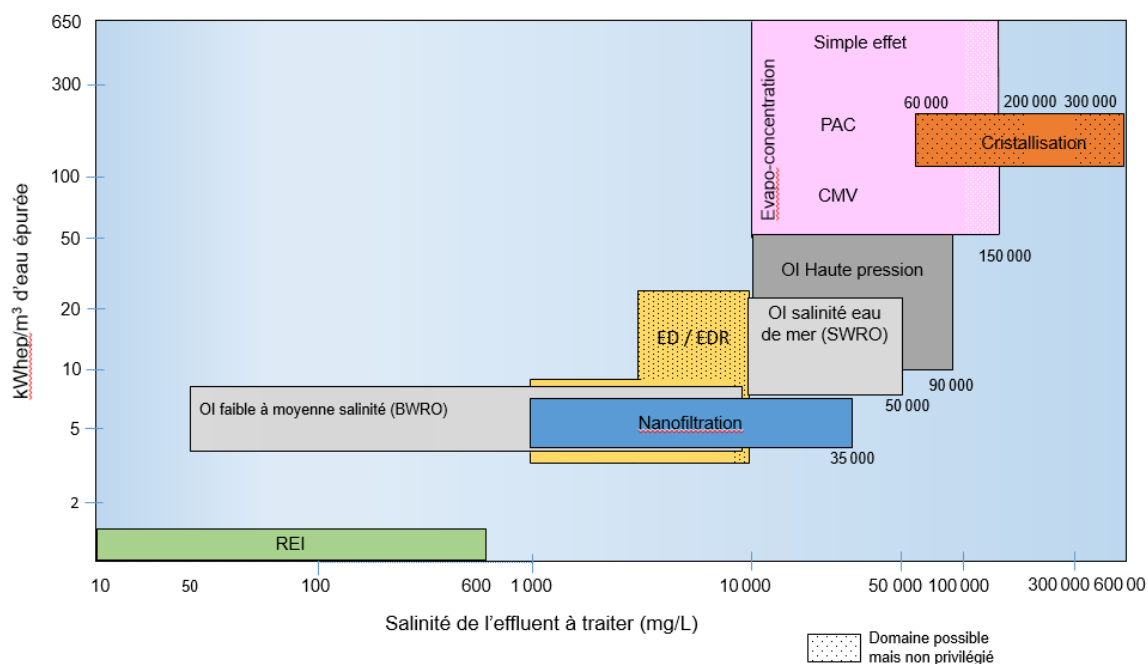
Catégorie	Procédés	Maturité (TRL)	Domaine d'application			Prétraitement	Performances d'épuration	Avantages	Inconvénients	Consommation d'énergie primaire (kWhep)
			Capacité de traitement	Salinité limite en entrée de procédé	Limites / présence d'organiques					
Autres	Désulfatation biologique	TRL : 8-9 (12 unités industrielles)	36 tonnes sulfate/jour pour la plus importante unité 25 à 2 000 m ³ /h	1-25 g/L de sulfates 46 g/L de sels (TDS) = valeur maximale sur les unités existantes	Organiques nécessaires 0,8 – 1 kg DBO ₅ /kg de SO ₄ éliminé	Ajustement pH	< 300 – 500 mg/L de sulfates	SULFATEQ™ est intéressant sur le plan économique lorsque de la DBO est disponible ou lorsque le coût de l'éthanol est faible.	Pas d'abaissement de la salinité : les sulfates sont remplacés par des carbonates	31 kWhep/m ³ entrant (23 g/L de sulfates et débit de 360 m ³ /j)
	Déionisation capacitive	TRL : 8-9 (>12 unité industrielles)	Unités modulaires entre 0,2 et 34,6 m ³ /h [174]	Entrée : 0 à 4 g/L (TDS) [165] et au maximum 5 g/L (TDS) [175]	COT < 15 mg/L DCO < 50 mg/L ⁹ Turbidité < 4 NTU [170]	Préfiltration à 5 µm [170]	25-95 % d'élimination de la salinité avec une récupération d'eau de 40-95% [174]	Fonctionne à pression et température ambiante	limité en salinité en entrée	2,8 kWhep/m ³ entrant (avec 2,5 g/L sels) et 12,4 kWhep/m ³ entrée (avec 6 g/L sels) [168]

La connaissance de la salinité de l'effluent à traiter permet d'estimer le taux de concentration qu'il sera possible d'atteindre en fonction des technologies mises en œuvre. Pour l'évapo-concentration par exemple, une concentration maximale de 300 g/L (TDS) peut être obtenue au niveau du concentrat. Le taux de concentration théorique atteignable sera ainsi de 10 pour un effluent présentant une concentration de 30 g/L de TDS. Ce taux sera augmenté à 30 pour un effluent moins concentré présentant une concentration de 10 g/L de TDS.

⁹ < 100 mg/L intermittent

Les principaux critères techniques permettant de choisir entre une technologie membranaire ou thermique sont le débit et la concentration en sels (exprimée en TDS) des effluents à traiter.

La Figure 45 permet d'illustrer les domaines d'applicabilité des principaux procédés existants pour le traitement des effluents selon leur salinité. Les consommations énergétiques exprimées en kWhep/m³ d'eau épurée sont représentées graphiquement à titre indicatif.



REI : Résines échangeuses d'ions

BWRO : Brackish Water Reverse Osmosis

ED / EDR : Electrodialyse et Electrodialyse Reverse

OI : Osmose Inverse

PAC : Pompe A chaleur

CMV : Compression Mécanique de Vapeur

SWRO : Sea Water Reverse Osmosis

Figure 45 : Domaine d'applicabilité des procédés éprouvés pour le traitement des effluents salins en fonction de la salinité de l'effluent à traiter

Les technologies membranaires telles que l'osmose inverse sont limitées par les pressions applicables. La salinité des effluents à traiter doit être au maximum de l'ordre de 40 à 50 g/L. Des procédés d'osmose Inverse fonctionnant avec des hautes pressions (à l'exemple du procédé DT-RO) peuvent toutefois traiter des effluents présentant des salinités plus élevées jusqu'à 90 g/L environ.

(Tillberg, 2004) propose, de plus, des seuils de débits à traiter orientant le choix des technologies pour la mise en œuvre d'un rejet zéro liquide sur site [128] :

- < 55 m³/j = sécheur ou cristalliseur
- 55 – 270 m³/j : cristalliseur
- 270 – 550 m³/j
 - Effluent non saturé en sels: combinaison de technologies : OI/EDR/cristalliseur,
 - Effluent saturé en sels: combinaison évaporateur/cristalliseur
- 550 – 2 700 m³/j : soit une combinaison OI/cristalliseur ou évaporateur/ cristalliseur
- 2 700 – 5 400 m³/j : combinaison OI/évaporateur et cristalliseur.

La réduction du volume d'effluents à traiter via une filtration membranaire avant évaporation est en général le schéma de traitement recommandé. Les évaporateurs ont des coûts d'investissement et de fonctionnement élevés en raison de leur consommation énergétique. Ils sont par conséquent généralement mis en œuvre pour le traitement d'effluents concentrés générés en faible volume. La mise en place d'une filière membranaire pour réduire le volume d'effluents à traiter permet de réduire les coûts d'investissement et de fonctionnement [137].

Un arbre de choix simplifié pour le traitement des effluents salins est présenté en Figure 46.

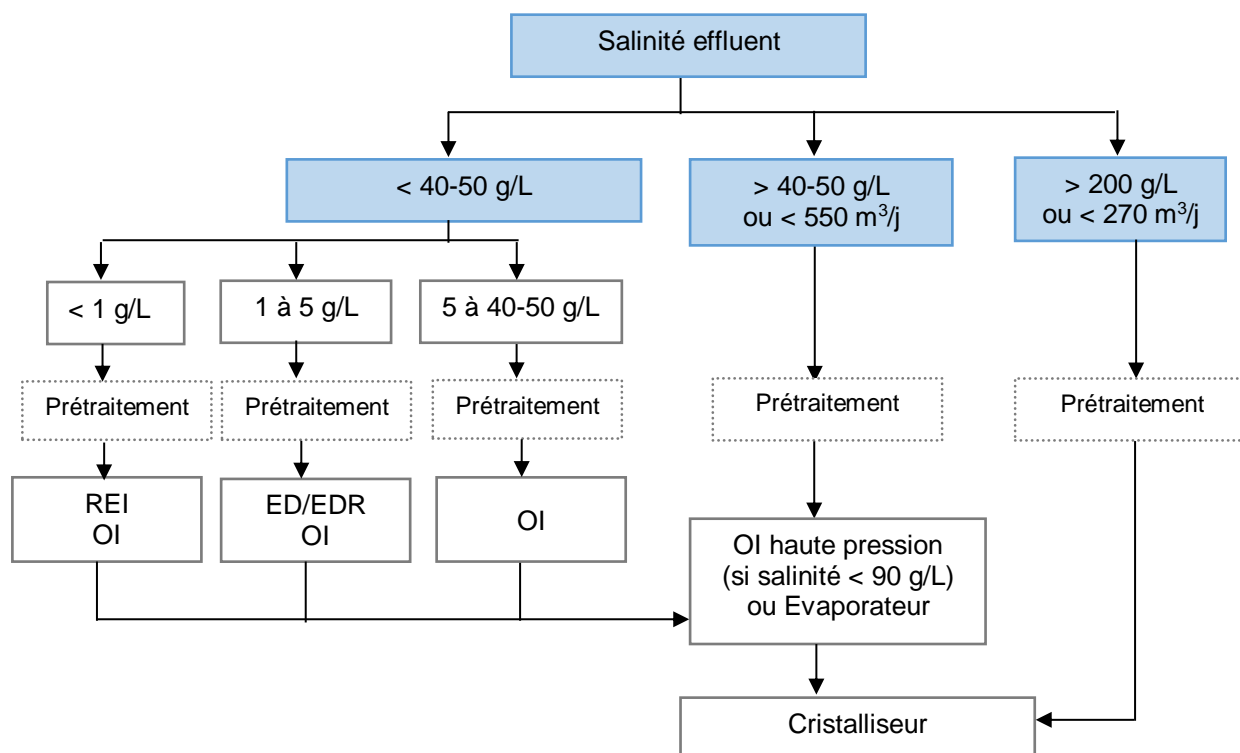


Figure 46 : Arbre de choix pour le traitement d'effluents salins

Des prétraitements sont généralement nécessaires dans toutes les configurations pour prévenir l'entartrage ou l'encrassement des procédés.

Les coûts d'investissement liés à ces procédés sont présentés dans le Tableau 32. Ces coûts sont indicatifs et dépendent de nombreux critères et notamment du débit et de la nature des effluents à traiter (salinité, présence d'organique, caractère corrosif ou entartrant).

Tableau 32 : Comparatif économique des procédés intégrés à l'arbre de choix

Procédés	Investissement		Consommation d'énergie primaire (kWhep)
	Coût matériel (€/m ³ entrant/j)	Coûts d'installation (hors bâtiment, génie civil)	
REI	400 à 600 €/m ³ /j Et jusqu'à 2 000 €/m ³ /j pour des débits < 10 m ³ /h	10 % du coût matériel (skid)	1,0 kWhep/m ³ entrant
ED/EDR	200 à 600 €/m ³ /j (peu de données disponibles)	25 à 30% du coût matériel (peu de données disponibles)	2,6-25,8 kWhep/m ³ dépendant de la salinité
OI	1 000 à 1 500 €/m ³ /j (500 à 1 000 m ³ /j) < 1 600 €/m ³ /j (300 - 400 m ³ /j) 7 000 €/m ³ /j (< 10 m ³ /j)	25 à 30% du coût matériel	4 – 21 kWhep/m ³ perméat
OI Haute pression	2 000 à 3 500 €/m ³ /j (>100 m ³ /j) (peu de données disponibles)	25 à 30% du coût matériel (peu de données disponibles)	10,3 – 15,5 kWhep/m ³ perméat (65 bars) et 40 à 52 kWh/m ³ perméat (120 bars) [63]
Evaporateur	5 000 €/m ³ /j (500 à 1 000 m ³ /j) 10 500 €/m ³ /j (> 15 m ³ /j) 14 000 €/m ³ /j (< 10 m ³ /j) 20 000 – 50 000 €/m ³ /j (< 5 m ³ /j)	10 à 100% du coût matériel selon la complexité du projet Pour les faibles capacités (< 5 m ³ /j) les coûts d'installation s'élèvent à 10 – 50% du coût matériel	40-150 kWhep/m ³ de distillat pour la CMV 250 à 400 kWhep/t de distillat pour la PAC [125]
Cristalliseur	> 14 000 €/m ³ /j (350 m ³ /j)	50 à 100% du coût matériel	135 à 206 kWhep/m ³ entrant dépendant de la technologie

Les coûts d'investissement des membranes d'OI sont liés à la capacité de traitement passant de 7 000 €/m³/j pour les faibles capacités (< 10 m³/j) à 1 600 €/m³/j pour les débits supérieurs à 300 m³/j. A ces budgets, il faut intégrer environ 25 à 30% pour des frais de montage, de mise en route ...

La filtration membranaire par osmose opérant sur des effluents à forte salinité (SWRO) présente des coûts d'investissement supérieurs généralement de 50% aux coûts de la filtration sur faible salinité (BWRO). Une unité de SWRO présentera ainsi un coût de 1 500 €/m³/j contre 1 000 €/m³/j en BWRO. Pour les évaporateurs, selon la complexité du projet, les coûts annexes au matériel peuvent s'élever de 10% du coût de l'évaporateur (< 10 m³/j) jusqu'à 100% pour des projets complexes avec des capacités élevées (> 100 m³/j).

Le choix du procédé à appliquer dépend du débit et de la concentration en sels de l'effluent. Les consommations d'énergie élevées des évaporateurs nécessitent de réduire au maximum les débits à traiter. Pour ce faire, les technologies membranaires en amont sont particulièrement indiquées si la qualité de l'effluent le permet. Pour augmenter la durée de vie des installations et limiter les coûts de maintenance, des prétraitements doivent aussi être utilisés.

Les résidus salins générés par les procédés de concentration (évaporateur, filtration membranaire) sont généralement éliminés en centres de traitement où ils sont incinérés. Les coûts de traitement s'élèvent alors à 150 – 250 €/tonne hors coût de transport.

L'incinération pourrait être envisagée comme un procédé dédié au traitement des effluents salins très chargés en hydrocarbures. Cette matière pourrait présenter un pouvoir calorifique suffisant pour la combustion soit dans une unité collective soit dans un incinérateur propre au producteur pour des volumes importants d'effluents générés. Mais il est à noter que la plupart des effluents salins incinérés n'ont pas de pouvoir calorifique car ce sont des déchets aqueux contenant de la matière organique soluble. En présence d'hydrocarbures, l'effluent salin subira une séparation physico-chimique.

Dans certains cas, la concentration des effluents est poussée jusqu'à la production d'un sel qui est soit valorisé soit stocké en installation de stockage ou mine de sel.

4.2. Bilan environnemental de filières génériques de traitement

Le rejet d'effluents salins est plus ou moins impactant sur le milieu récepteur en fonction des flux de sels rejetés et de la sensibilité du milieu (cf annexe § 10.2). La désalinisation des effluents évite ou limite ces impacts. Associée à une réutilisation de l'eau épurée et/ou à une valorisation des sels obtenus, elle permet de plus une économie de ressources naturelles.

La volonté de valoriser les sels obtenus par les procédés de concentration/cristallisation nécessite généralement la mise en place de traitements complémentaires à l'exemple de procédés de purification et de séchage des sels. Ces procédés sont plus ou moins consommateurs d'énergie et de produits chimiques ce qui peut pénaliser le bénéfice environnemental global de la désalinisation.

Ce volet vise à faire le bilan environnemental global de filières génériques afin d'évaluer et de comparer leurs impacts selon qu'elles permettent de réutiliser ou non des matières premières (sels et eau).

Il s'agit ainsi de répondre aux deux questions suivantes :

- La désalinisation poussée d'un effluent présente-t-elle un bilan environnemental positif par rapport à un rejet de sels dans le milieu naturel (en l'absence de composés organiques ou toxiques) ?
- Y a-t-il un intérêt environnemental à pousser la filière de désalinisation jusqu'à la production d'un sel ?

Une évaluation des impacts environnementaux à l'échelle locale ou régionale peut se faire selon différentes approches telles que l'analyse de risque, l'étude d'impact environnemental et l'analyse des flux d'une substance. Les principales méthodologies et outils d'évaluation des impacts environnementaux sont listés dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Principales méthodologies et outils d'évaluation des impacts environnementaux [176]

Outil	Contenu / caractéristiques	Objet	Echelle	Effets considérés
ACV	Analyse de cycle de vie : Evalue les impacts environnementaux multicritère sur l'ensemble du cycle de vie	Produit, service ou procédé	Globale ou régionale (cycle de vie)	Effets environnementaux multiples
Bilan Carbone	Comptabilise les Emissions de gaz à effet de serre (= ACV monocritère)	Produit, service, procédé, activité	Globale ou régionale (cycle de vie)	(GES) : Changement climatique
ASCV	Analyse Sociale du cycle de vie : évalue les incidences sociales et socio-économiques du cycle de vie d'un produit à l'aide des données génériques et spécifiques au site (ex : recensement, selon les étapes, des différences de salaire des travailleurs ou des conditions de travail problématiques)	Produit, service ou processus	Globale régionale, ou locale (cycle de vie)	Effets sociaux multiples
ACCV	Analyse de coût en cycle de vie Détermine les flux financiers sur tout le cycle de vie du produit (les flux de référence et l'unité fonctionnelle sont identiques à ceux de l'ACV)	Produit, service ou processus	Globale ou régionale (cycle de vie)	Coûts liés aux aspects environnementaux
ADCV	Analyse de durabilité du cycle de vie Propose l'intégration de l'ACV, de l'ASCV et de l'ACCV	Produit, service ou processus	Globale ou régionale (cycle de vie)	Effets multiples
AFS	Analyse des flux d'une substance Focalise sur le transfert d'une seule substance (par exemple, mercure) ou d'un groupe de substances (par exemple, les composés azotés) vers divers milieux (air, eau et sol) ;	Substance polluante	Globale ou régionale (cycle de la substance)	Pas d'effet : substance unique

Outil	Contenu / caractéristiques	Objet	Echelle	Effets considérés
EIE	Etude d'impact environnemental Vise l'évaluation d'un site spécifique ou d'un projet dans un lieu précis. Les outils de type EIE sont très souvent intégrés dans les législations nationales ;	Nouvelle activité	Locale	Effets locaux (variables selon l'étude)
AR	Analyse de risque Evalue la toxicité humaine et l'écotoxicité (y compris si les concentrations de substances sont inférieures à des concentrations de non-effet, considérées comme sûres)	Installation ou produit chimique	Régionale ou locale	Toxicité
AFM	Analyse de flux de matière Comptabilise les flux de matière (papier, plastique, verre, béton, etc.) ou des composées techniques dans une région donnée.	Matériau, matière première	Nationale ou régionale	-

Afin de répondre aux questions posées, une méthodologie de type « analyse de Cycle de Vie » (ACV) a été utilisée.

Même si l'ACV présente certaines lacunes (cf §7.3 : non prise en compte exhaustive des paramètres locaux, de la conséquence dose/effet, des impacts des sels sur la biodiversité des milieux.....) , elle a l'avantage, par rapport aux méthodologies précitées, de comptabiliser l'ensemble des impacts environnementaux sur le cycle de vie du procédé utilisé / du produit fabriqué. Elle bénéficie par ailleurs d'une reconnaissance mondiale des agences de l'environnement (US EPA, ADEME, l'UNEP SETAC, la Commission européenne etc).

4.2.1. Analyse de Cycle de Vie

4.2.1.1. Principe de l'ACV [177]

L'Analyse de Cycle de Vie est un outil d'aide à la décision dans divers domaines, comme par exemple l'écoconception des produits et des procédés, le choix d'un produit ou d'un procédé, le suivi/contrôle d'un produit ou d'un procédé et les propositions de réglementations.

C'est une méthode d'évaluation environnementale multicritère et multi-étapes d'un procédé ou système. Il s'agit de faire un bilan des flux de matière et d'énergie afin de quantifier les impacts environnementaux potentiels sur l'ensemble du cycle de vie du sujet étudié.

L'ACV est normalisée par les normes ISO 14040 à 14044. Ces normes cadrent l'évaluation selon 4 étapes : Objectifs, Inventaire, Analyse des impacts et Interprétations.

Dans le cas de notre analyse, l'évaluation ne sera pas réalisée selon ces normes car l'objectif n'est pas de réaliser une ACV normalisée.

4.2.1.2. Objectifs et champ de l'étude

L'objectif de cette évaluation est de comparer les impacts environnementaux de différentes filières de désalinisation permettant ou pas de produire un sel valorisable. Le choix des procédés étudiés s'est fait en fonction de leur pertinence et des données disponibles.

Les ACV ont été réalisées sur des filières génériques dédiées au traitement de deux effluents salins :

- un effluent, d'une industrie chimique, présentant une concentration élevée en sels : **61 g/L de sels essentiellement composée de sulfate de sodium**. Un traitement thermique innovant est comparé à un procédé thermique classique de type évapo-cristallisation à compression mécanique de vapeur avec ou sans prétraitement. La filière avec prétraitement produit un sel valorisable.
- un effluent, généré par une industrie pétrochimique, faiblement concentré en sels : **7,5 g/L**. Cet effluent est aujourd'hui traité par une filière de traitement physico-chimique classique. Le bilan environnemental de cette filière est réalisé afin d'évaluer quels sont les postes les plus impactant : consommation de produits chimiques, d'énergie ou production de boues salées.

Le périmètre de l'étude comprend la phase de traitement de l'effluent salin et la fin de vie de l'eau traitée et des sels obtenus. Les phases de construction et de démantèlement de la station de traitement ainsi que la maintenance ne sont pas pris en compte. En effet, il a été plusieurs fois reporté que les phases de construction, de démantèlement et de maintenance ont des impacts mineurs comparés à l'étape de fonctionnement de différentes filières [178, 179].

La quantification des impacts nécessaire à la comparaison des différentes filières nécessite de définir une unité fonctionnelle. Cette unité est la quantité de référence à laquelle sont rapportés tous les flux. Il peut s'agir d'une unité de service, de produit ou temps. Ici, l'unité fonctionnelle choisie correspond au **traitement d'1 m³ d'effluent salin**.

La modélisation des impacts est réalisée en utilisant la base de données *Ecoinvent v3.3* sous *Simapro 8.1*. Dans cette base, les données sélectionnées sont prioritairement des données « marché » correspondant à la France (FR) ou globales (GLO) dans les cas où les données par pays ne sont pas disponibles.

La transformation des données de l'inventaire en impacts environnementaux potentiels est effectuée avec la méthode de calcul *ReCiPe Midpoint*.

Cette méthode *midpoint* permet de caractériser les flux inventoriés (entrant et sortant) en indicateurs d'impacts potentiels contrairement à une méthode *endpoint* qui quantifie les dommages potentiels [180].

8 types d'impacts environnementaux ont été évalués. Ils ont été sélectionnés en fonction de leur pertinence et de leur représentativité de chacune des catégories environnementales (air, eau, sol, ressources, santé). Les catégories d'impacts sélectionnées apparaissent en gras dans le Tableau 34, elles sont décrites en annexe §10.3.

Tableau 34 : Catégories d'impacts de la méthode ReCiPe

Catégorie	Catégorie d'impact
<i>Air</i>	Changement climatique (kg CO₂ eq) Epuisement de l'ozone (kg CFC-11 eq) Oxydation photochimique (kg NMVOC) Particules (kg PM10 eq)
<i>Eau</i>	Eutrophisation de l'eau douce (kg P eq) Eutrophisation des eaux marines (kg N eq) Ecotoxicité des eaux douces (kg 1,4-DB eq) Ecotoxicité des eaux marines (kg 1,4-DB eq)
<i>Sol</i>	Acidification terrestre (kg SO₂ eq) Ecotoxicité terrestre (kg 1,4-DB eq) Occupation de terres agricoles (m ² a) Occupation de terres urbaines (m ² a) Transformation de terres naturelles (m²)
<i>Ressources</i>	Epuisement des ressources en eau (m ³) Epuisement des métaux (kg Fe eq) Epuisement des fossiles (kg oil eq)
<i>Santé</i>	Toxicité humaine (kg 1,4-DB eq) Radiations ionisantes (kg Bq U235 eq)

Les catégories d'impact de la méthode ReCiPe n'intègrent pas d'impact environnementaux liés aux rejets de sels dans le milieu naturel. L'impact des rejets de sels sur le milieu naturel est pourtant reconnu (Annexe 2). Cette lacune de la méthode pénalise l'évaluation globale des impacts environnementaux des filières étudiées. C'est pourquoi, une catégorie d'impact supplémentaire « **Sels rejetés** » a été rajoutée spécifiquement pour cette étude. Elle résulte de la somme des rejets en sels (Na₂SO₄, NaCl et sels indéterminés) dans l'eau.

4.2.1.3. Inventaire

Scénarii

Le traitement de deux effluents salins est évalué selon quatre filières analysées avec différents scénarii. Ces scénarii varient en fonction du devenir de l'eau traitée (réutilisation, rejet) et des sels (Installation de Stockage des Déchets ou mine de sel).

Les 4 filières sont :

1. Evapo-cristalliseur
2. Evapo-cristalliseur avec prétraitement
3. Dyvar
4. Traitement physico-chimique

Les deux effluents étudiés présentent des salinités différentes :

- L'effluent 1 est une eau d'une salinité de 61 g/L de Na₂SO₄. L'eau traitée présente une salinité inférieure à 0,25 g/L.
- L'effluent 2 présente une salinité de 7,5 g/L qui est réduite à 2,8 g/L en sortie de filière physico-chimique.

Le premier effluent correspond aux filières 1, 2 et 3 et le second est traité via la filière 4.

Les différents scénarii sont détaillés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Scénarii des analyses ACV

Effluent	Filières	Eau	Sel / Boues	Référence scénario
1	1 (Evapo-cristalliseur)	Réutilisation	ISD	1-1
		Réutilisation	Mine	1-2
		Rejet	ISD	1-3
		Rejet	Mine	1-4
	2 (Evapo-cristalliseur avec prétraitement)	Réutilisation	Valorisation	2-1
		Rejet	Valorisation	2-2
	3 (Dyvar)	Réutilisation	ISD	3-1
		Réutilisation	Mine	3-2
		Rejet	ISD	3-3
		Rejet	Mine	3-4
2	4 (Traitement physico-chimique)	Rejet	Stockage de la boue	4

Données et hypothèses générales

Les données utilisées ont été fournies par des fournisseurs de technologies :

- SaltTech (Procédé Dyvar),
- GE Power (évapo-cristalliseur avec ou sans prétraitement),
- France Evaporation (sécheur de sels).

L'exploitant de la station d'épuration physico-chimique a fourni les données correspondant à l'effluent 2.

Les données manquantes sont issues d'une recherche bibliographique et de calculs.

NB : Pour une filière donnée, les intrants sont identiques pour chaque scénario. Les sorties changent en fonction de la fin de vie de l'eau et des sels.

Hypothèse pour le transport

Pour le transport, trois localisations ont été utilisées comme hypothèse de travail :

- L'usine générant l'effluent 1 et sa station de traitement sont positionnés dans une zone industrielle de Lyon,
- L'usine pour la valorisation du sel se trouve à 55 km du site générant l'effluent 1,
- L'installation de stockage des déchets est celle de Bellegarde (30),
- La mine de sel est à Zedlitz en Allemagne.

Les véhicules utilisés pour le transport des résidus sont des camions de plus de 32 tonnes. Les distances considérées sont donc de 270 km pour l'ISD, 1 000 km pour la mine et 55 km pour l'usine de valorisation.

Processus utilisés pour modéliser la fin de vie des produits : stockage des sels en ISD, stockage des sels en mine de sel, valorisation des sels

- *ISD*

Pour les scénarios de fin de vie par ISD (Installation de Stockage de Déchets), le cas utilisé est celui de l'enfouissement en Suisse de résidus de sels issus de mines de potasse. Sont intégrés dans le processus l'énergie liée au fonctionnement du centre, les infrastructures et des fuites vers l'eau (court terme) et transfert vers les sols possibles sur du long terme.¹⁰

Pour l'enfouissement, les sels solubles non calciques doivent être stabilisés avant stockage pour limiter la fraction soluble. Les proportions de ciment entrant dans les formulations de stabilisation des sels sodiques sont généralement de 30 à 40 % par rapport au sel introduit dans le mélange. Le processus « enfouissement » utilisé est donc complété par la fabrication de ciment correspondant à 35% de ciment par rapport au poids de sel sec à stabiliser. Il est admis que malgré cette stabilisation, une partie du sel se retrouvera dans le milieu sur une longue échéance. La quantité de sel transférée au milieu est calculée à partir du processus « enfouissement » sans stabilisation. Cette hypothèse, valable pour des sels de type NaCl, constitue un scénario « majorant » pour des sels de type sulfate de sodium (le SO₄, étant fixé par les liants hydrauliques lors de la stabilisation sous forme d'ettringite, par exemple, très peu soluble). Compte tenu de l'absence de données plus précises, les quantités de sels rejetées dans le milieu sur du long terme sont donc surestimées (impact maximal représenté).

- *Mines de sels*

D'après les informations contenues dans la Base Ecoinvent V3¹¹, le stockage en ancienne mine de sel utilisé dans les modélisations correspond à celui de Herfa Neurode en Allemagne mais est applicable aux autres sites allemand (Heilbronn, Zielitz, and Borth) ou français (Wittelsheim).

Ce type de stockage est approprié pour différents types de déchets dangereux (hors nucléaire, inflammable, explosif ou infectieux) et garantit, d'après les opérateurs, une absence de fuite et un stockage à long terme. Ce processus inclut notamment :

- un empilement de fûts en acier doublés, récipients en acier ou big bags,
- des murs de brique de compartiment entre les déchets dissemblables, et entre les casiers de dépôts
- un remplissage de gravier et d'argile après fermeture

- *Valorisation des sels : répartition des impacts dans le cas de la valorisation de coproduits*

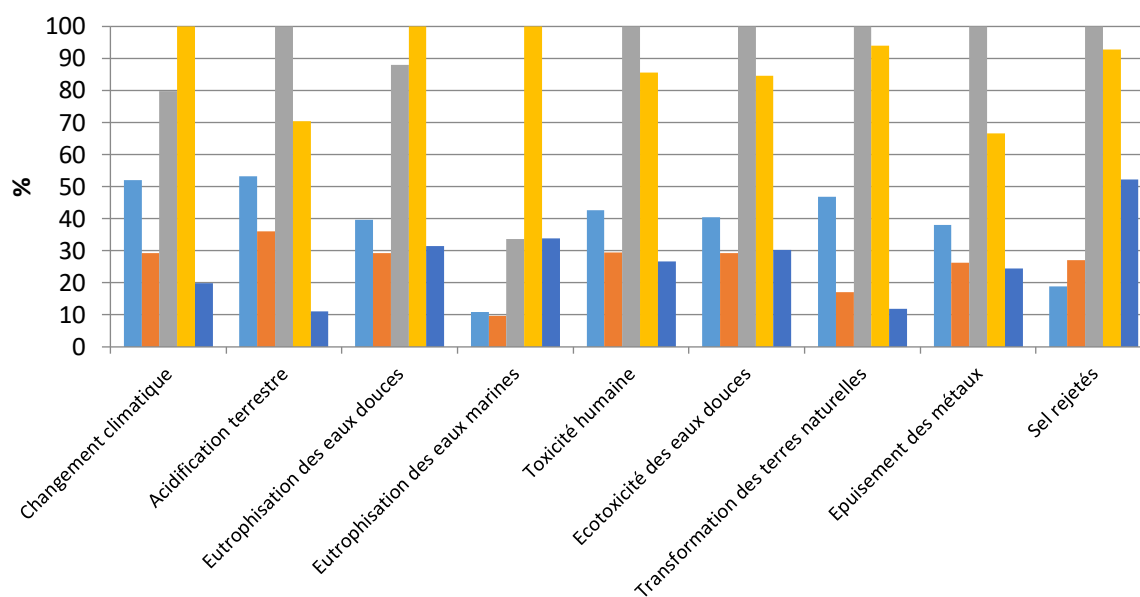
L'impact environnemental associé à un produit/service unique correspond à l'ensemble des impacts générés lors du procédé de fabrication. Lorsque différents coproduits/services valorisables sont générés, plusieurs méthodes, appelées méthodes d'allocation, sont utilisées pour répartir les impacts entre le produit/service principal et les coproduits. Dans ce cas, les normes ACV (ISO 14040 et 14044), préconisent dans l'ordre suivant de :

- 1) Répartir les émissions en fonction des processus distincts (produit et coproduits pris séparément) ; ou
- 2) Evaluer les impacts évités de l'ensemble de la filière (valorisation produit et coproduit) ; ou
- 3) Allouer les impacts par allocation massique des coproduits ; ou
- 4) Allouer des impacts par allocation économique des coproduits.

Dans le cas de la fabrication de sels prêts à être commercialisé (Na₂SO₄ pour les scénarii 2.1 et 2.2), la méthode choisie ici consiste à évaluer les impacts évités en soustrayant les impacts liés à la production de Na₂SO₄. La fabrication de sulfate de sodium peut se faire de différentes façons, entraînant des impacts qui peuvent varier significativement selon les voies de productions (cf. Figure 47).

¹⁰ Processus Ecoinvent “Salt tailing from potash mine {CH} | treatment of, residual material landfill | Alloc”

¹¹ Processus Ecoinvent « treatment of hazardous waste, underground deposit DE”



Comparaison de processus, méthode: ReCiPe Midpoint (H) - pour RECORD V1.12 / Europe Recipe H / Caractérisation

- Na2SO4 (via la production de silice activée)
- Na2SO4 (lixiviation de spodumène avec H2SO4)
- Na2SO4 (process de Mannheim)
- Na2SO4 (Moyenne marché mondial)
- Na2SO4 (origine de sources naturelles)

Résultats donnés en % : le procédé le plus impactant dans sa catégorie est implémenté par défaut à 100%.

Figure 47 : Exemple de différences d'impacts liés à la fabrication de sulfate de sodium

Les impacts évités sélectionnés dans cette étude sont ceux correspondant à la fabrication de Na₂SO₄ (moyenne du marché mondial), incluant une combinaison représentative des voies de production représentés dans la Figure 47) ou complémentaires (ex : fabrication de Na₂SO₄ issu de l'industrie textile : viscose, coton, ...).

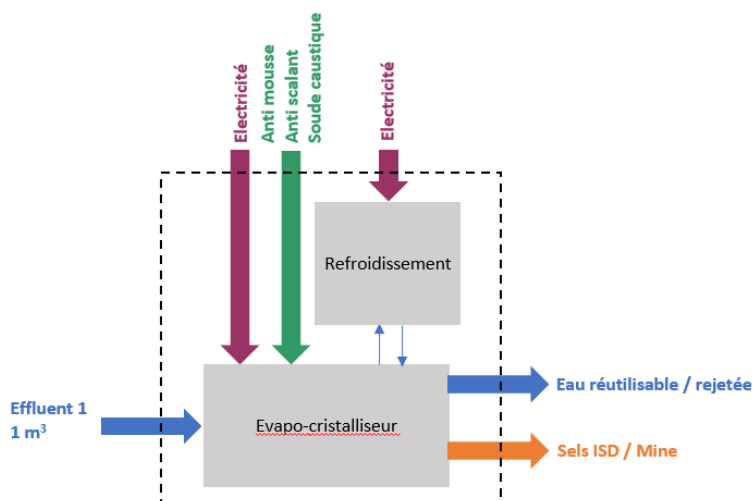
4.2.1.4. Résultats

Présentation des données et analyse des filières

Pour une filière donnée, les scénarii sont comparés afin d'identifier quels processus ont le plus d'impacts sur l'environnement et quelle est l'influence de la fin de vie du sel et de l'eau traitée. Les graphiques correspondants à cette analyse sont présentés ci-après pour chaque filière étudiée.

Filière 1 Evapo-cristalliseur

Flux entrants et sortants



		Entrées (/m ³ d'effluent entrant)		Référence
Evapo-cristalliseur	Electricité		33 kWh	Fournisseur
	Anti mousse		0,056 kg	Fournisseur
	Anti scalant		0,056 kg	Fournisseur
	Soude caustique		0,33 kg	Fournisseur
Refroidissement	Electricité		0,33 kWh	Calcul
Transport	Enfouissement		23,8 tkm	Hypothèse
	Mine		67 tkm	Hypothèse

		Sorties (/m ³ d'effluent entrant)		Référence	
Scénario 1-1	Eau traitée		Réutilisée	Fournisseur	
	Enfouissement	88,3 kg	Déchets pour traitement	Fournisseur	
Scénario 1-2	Eau traitée		Réutilisée	Fournisseur	
	Mine	67,0 kg	Déchets pour traitement	Fournisseur	
Scénario 1-3	Eau traitée	Eau	0,94 m ³	Emissions vers l'eau	Fournisseur
		Na ₂ SO ₄	0,094 kg		Fournisseur
	Enfouissement	88,3 kg	Déchets pour traitement	Fournisseur	
Scénario 1-4	Eau traitée	Eau	0,94 m ³	Emissions vers l'eau	Fournisseur
		Na ₂ SO ₄	0,094 kg		Fournisseur
	Mine	67,0 kg	Déchets pour traitement	Fournisseur	

Commentaires

Pour 1 m³ d'effluent en entrée (unité fonctionnelle), le procédé génère 0,94 m³ d'eau traitée avec une salinité de 100 mg/L (soit 0,094 kg sels) et 60,9 kg de sulfate de sodium sec soit 67 kg de sels à 9% d'humidité.

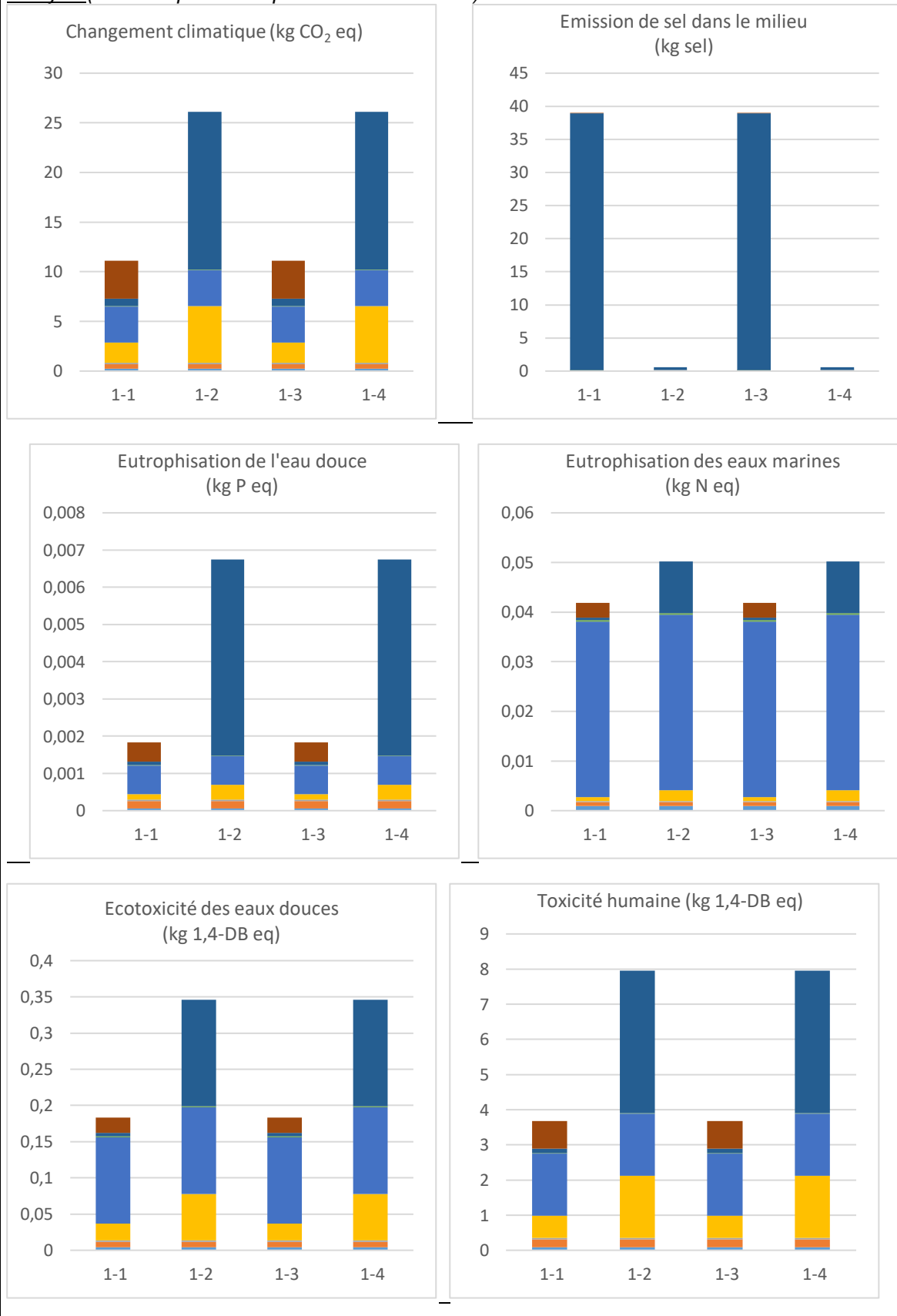
Le poids de déchets salins enfouis intègre le ciment nécessaire à la stabilisation soit 21,3 kg de ciment/unité fonctionnelle, correspondant à 35% de ciment par rapport au poids de sel sec à stabiliser.

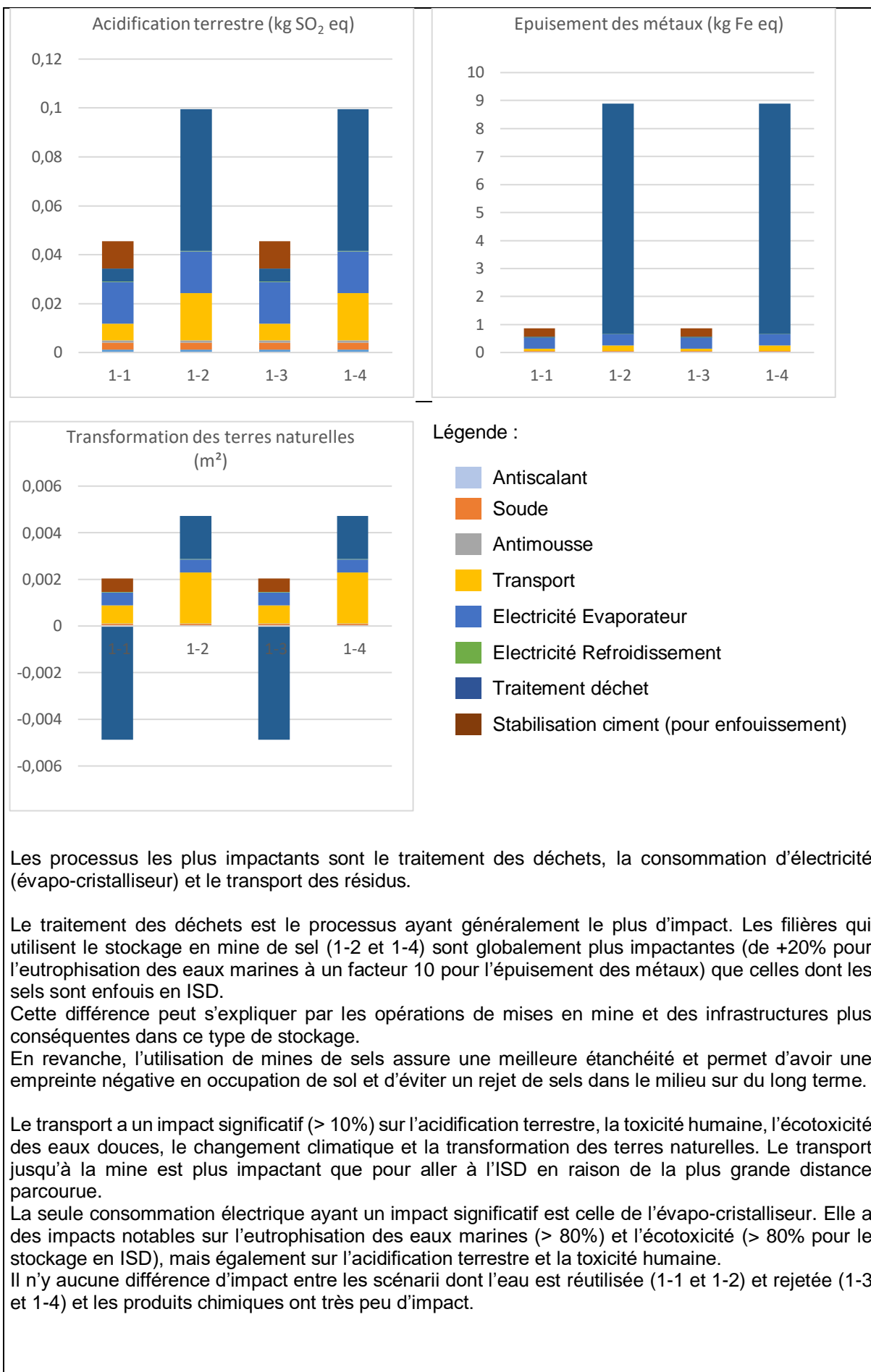
Hypothèses

- Lorsque l'eau traitée est réutilisée par l'usine, elle ne sort pas du site. Par conséquent, elle n'apparaît pas dans les flux sortants.
- L'eau du système de refroidissement (en circuit fermé) évaporée et purgée est négligeable comparé aux quantités d'eaux traitées par une telle installation.

- L'antiscalant est l'EDTA (seul disponible dans la base de données).
- L'antimousse est le silicone (seul disponible dans la base de données).
- Dans les scénarii d'enfouissement, la fabrication du ciment est comptabilisée (mais pas son transport car il est fabriqué sur le site d'enfouissement).

Analyse (résultats présentés par unité fonctionnelle)

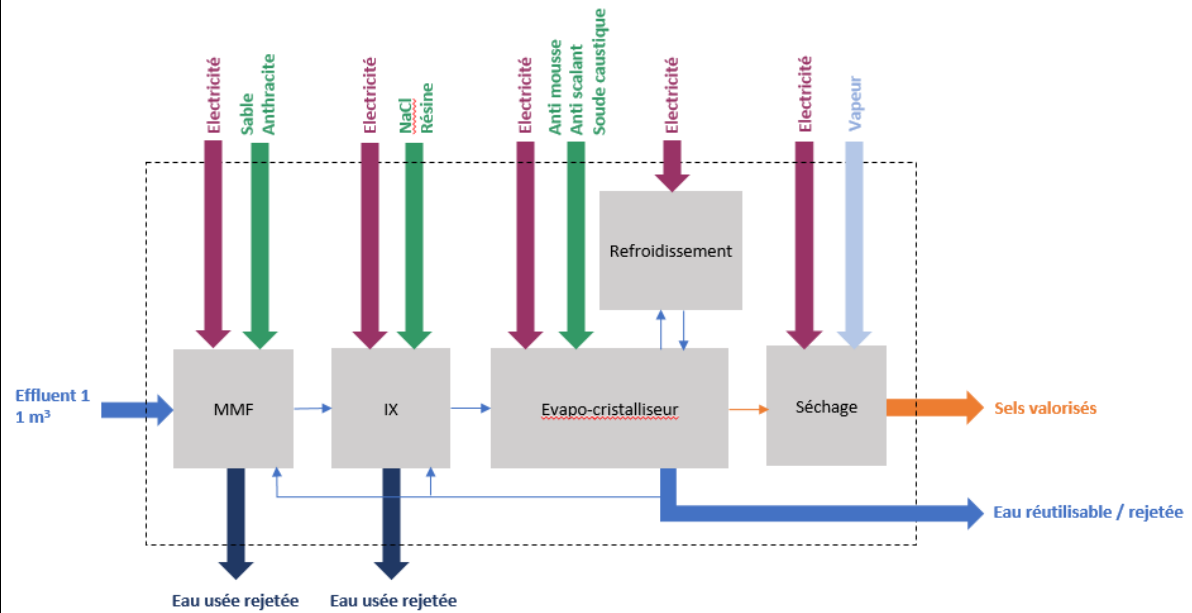




Filière 2

Evapo-cristalliseur avec prétraitement

Flux entrants et sortants



MMF : Filtre Multi Media (multimedia filter)

IX : Echangeur d'ion (ion exchange)

	Entrées (/m ³ d'effluent entrant)		Référence
Prétraitement : Filtre multimédia et résine échangeuse d'ions	Electricité	0,031 kWh	[181]
	Anthracite	0,00087 kg	Calcul
	Sable	0,00096 kg	Calcul
	Electricité	0,047 kWh	[182]
	NaCl	0,52 kg	Calcul
	Résine cation fort	0,087 g	Calcul
Evapo-cristalliseur	Electricité	33 kWh	Fournisseur
	Anti mousse	0,056 kg	Fournisseur
	Anti scalant	0,056 kg	Fournisseur
	Soude caustique	0,33 kg	Fournisseur
Refroidissement	Electricité	0,33 kWh	Calcul
Séchage	Electricité	0,99 kWh	Fournisseur
	Vapeur	12 kg	Fournisseur
Transport	Valorisation	3,3 tkm	Hypothèse

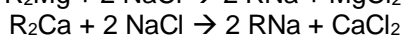
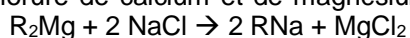
	Sorties (/m ³ d'effluent entrant)		Référence
Scénario 2-1 Réutilisation eau traitée	Eau	0,07 m ³	Fournisseur
	MES	0,1 kg	Fournisseur
	Na ₂ SO ₄	0,007 kg	Fournisseur
	MgCl ₂	69 g	Calcul
	CaCl ₂ *	194 g	Calcul
	NaCl	763 g	Calcul
Scénario 2-2 Rejet eau traitée	Eau	0,94 m ³	Fournisseur
	MES	0,1 kg	
	Na ₂ SO ₄	0,094 kg	Fournisseur
	MgCl ₂	69 g	Calcul
	CaCl ₂ *	194 g	Calcul
	NaCl	763 g	Calcul

* Sous forme ionique

Commentaires

Ici, l'évapo-cristalliseur est précédé d'un prétraitement composé d'un filtre à sable multimédia et d'une résine échangeuse d'ions. Le filtre sert à éliminer les MES et la résine permet d'éliminer le calcium et le magnésium (adoucissement) dans l'objectif de produire des sels épurés et de préserver les équipements.

Les eaux usées produites par ce prétraitement correspondent aux eaux de lavage du filtre et de régénération de la résine. Elles sont donc composées des MES éliminées, de l'excès de NaCl ayant servi à la régénération et du chlorure de calcium et de magnésium qui résultent des réactions de régénération :



L'eau utilisée pour ce lavage est de l'eau traitée qui est recirculée.

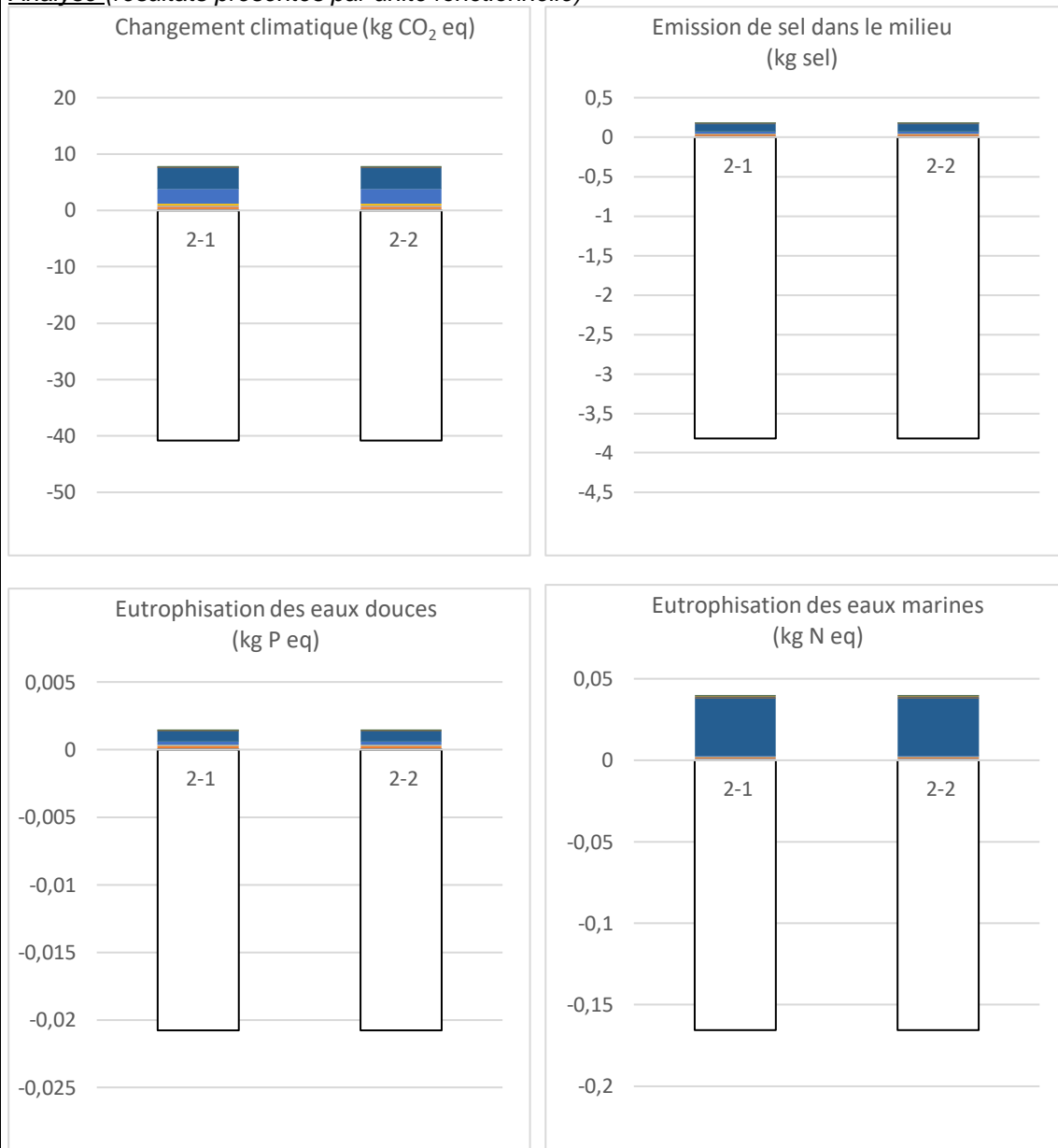
Un séchage des sels est également inclus dans la filière. Il permet d'obtenir du sulfate de sodium sec valorisable.

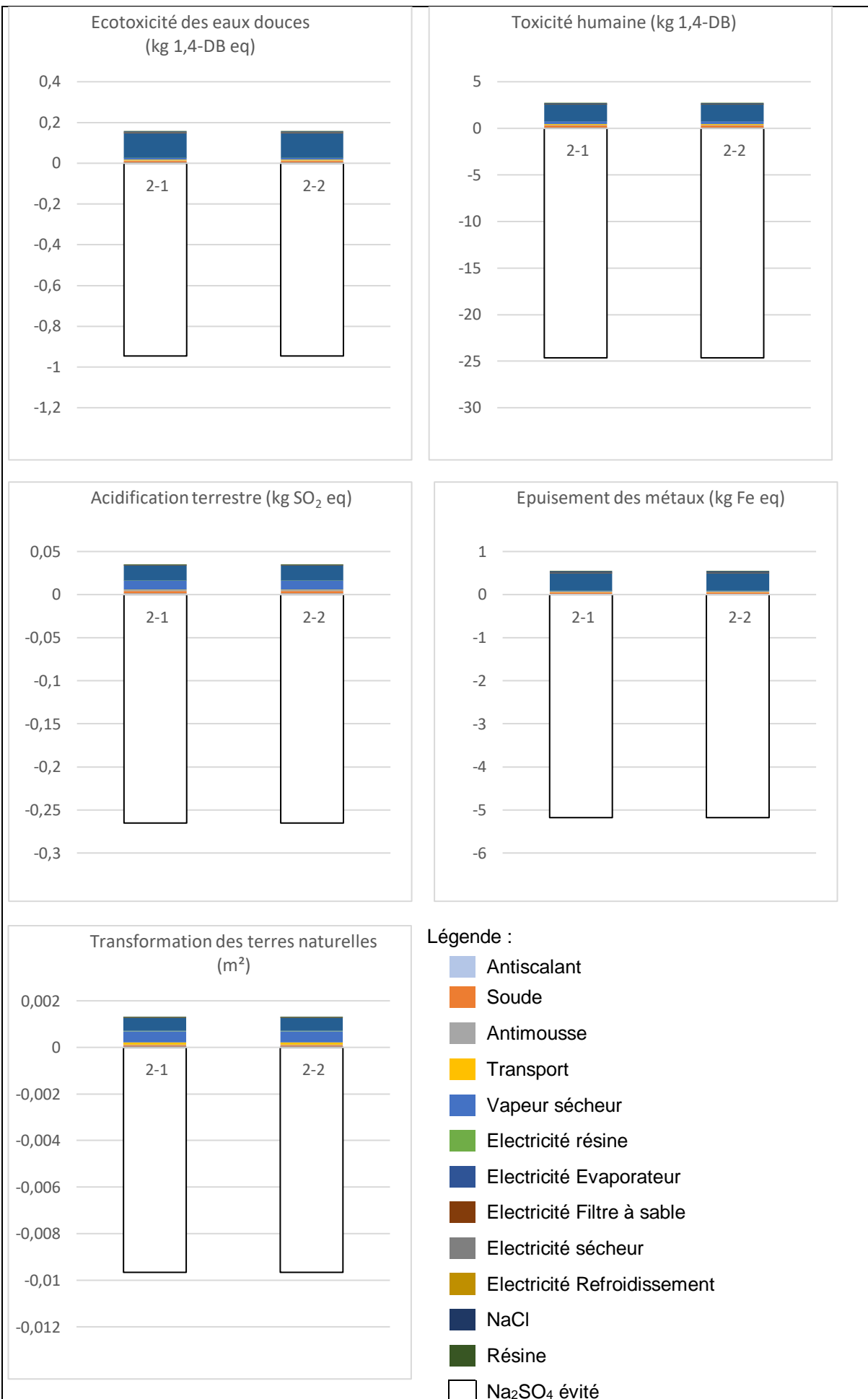
Pour 1 m³ d'effluent en entrée (unité fonctionnelle), le procédé génère 0,94 m³ d'eau traitée avec une salinité de 100 mg/L (soit 0,094 kg) et 60,9 kg de sulfate de sodium sec (< 0,05% d'humidité). De ces 0,94 m³, 0,07 m³ sont utilisés pour le lavage du filtre à sable et de la résine. Il y a donc 0,87 m³ d'eau traitée qui est soit réutilisée sur le site (scénario 2-1) soit rejetée dans le milieu (scénario 2-2).

Hypothèses

- Le filtre à sable multi media élimine 100% des MES présentes dans l'effluent en entrée.
- La durée de vie des media filtrants et de la résine échangeuse d'ions est de 10 ans.
- Lorsque l'eau traitée est réutilisée par l'usine, elle ne sort pas du site. Par conséquent, seules les eaux de lavage du prétraitement apparaissent dans les flux sortants.
- L'eau du système de refroidissement (en circuit fermé) évaporée et purgée est négligeable comparé aux quantités d'eaux traitées par une telle installation.
- L'antiscalant est l'EDTA (seul disponible dans la base de données).
- L'antimousse est le silicone (seul disponible dans la base de données).
- Le sel en sortie de filière est directement valorisable économiquement. Il permet potentiellement de remplacer du Na₂SO₄ commercial. Les impacts sont comptabilisés comme « évités » (cf. § 4.2.1.3).

Analyse (résultats présentés par unité fonctionnelle)





Les processus les plus impactants sont la consommation d'électricité (évapo-cristalliseur) et de vapeur (sécheur). Pour la consommation d'électricité de l'évapo-cristalliseur, l'impact est élevé pour toutes les catégories étudiées (jusqu'à 89% pour l'eutrophisation des eaux marines). La vapeur du sécheur est impactante sur la transformation des terres naturelles (37% des impacts), le changement climatique (35%), l'acidification terrestre (31%), l'eutrophisation des eaux douces (19%) et la toxicité humaine (12%). Les processus de combustion de ressources fossiles pour la production de chaleur sont la cause principale de ces impacts.

Le transport a ici peu d'impact car la distance est faible comparativement aux filières dont les sels ne sont pas valorisés. Comme pour la filière 1, il n'y aucune différence d'impact significative entre les scénarii dont l'eau est réutilisée (2-1) et rejetée (2-2).

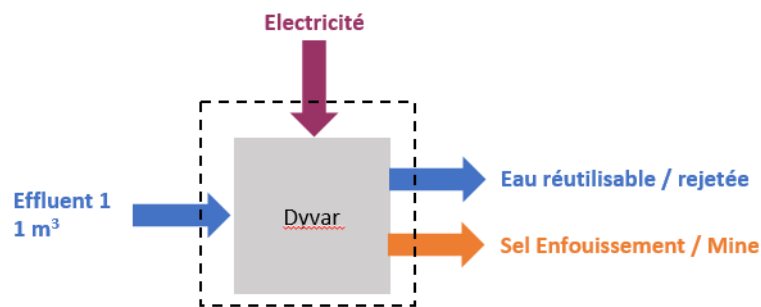
Les produits chimiques ont ici aussi très peu d'impact excepté la soude qui représente entre 5 et 15% des impacts (excepté pour l'eutrophisation marine où sa part est de 2%). Les autres consommables comme la résine, le sable et l'antracite n'ont aucun impact.

A noter que la valorisation du Na₂SO₄ obtenu, permet à la filière de générer moins d'impact qu'une filière classique de fabrication de sulfate de sodium (sélectionnée en Figure 47). Les gains sont affichés en négatif sur les graphiques précédents. Ces émissions évitées, en valeur absolue, représentent 4 fois les émissions brutes de la filière « 2 » pour l'eutrophisation marine, 5 fois pour le changement climatique, 10 fois pour la déplétion de métaux et jusqu'à 21 fois pour le rejet de sels dans l'environnement.

Filière 3

Dyvar

Flux entrants et sortants



		Entrées (/m ³ d'effluent entrant)		Référence
Dyvar	Electricité		47 kWh	Fournisseur
	Transport	Enfouissement	26 tkm	Hypothèse
		Mine	75 tkm	Hypothèse

		Sorties (/m ³ d'effluent entrant)		Référence
Scénario 3-1	Eau traitée		Réutilisée	Fournisseur
	Enfouissement	96,3 kg	Déchets pour traitement	Fournisseur
Scénario 3-2	Eau traitée		Réutilisée	Fournisseur
	Mine	75,0 kg	Déchets pour traitement	Fournisseur
Scénario 3-3	Eau traitée	Eau	0,93 m ³	Emissions vers l'eau
		Na ₂ SO ₄	0,23 kg	
	Enfouissement	96,3 kg	Déchets pour traitement	Fournisseur
Scénario 3-4	Eau traitée	Eau	0,93 m ³	Emissions vers l'eau
		Na ₂ SO ₄	0,23 kg	
	Mine	75,0 kg	Déchets pour traitement	Fournisseur

Commentaires

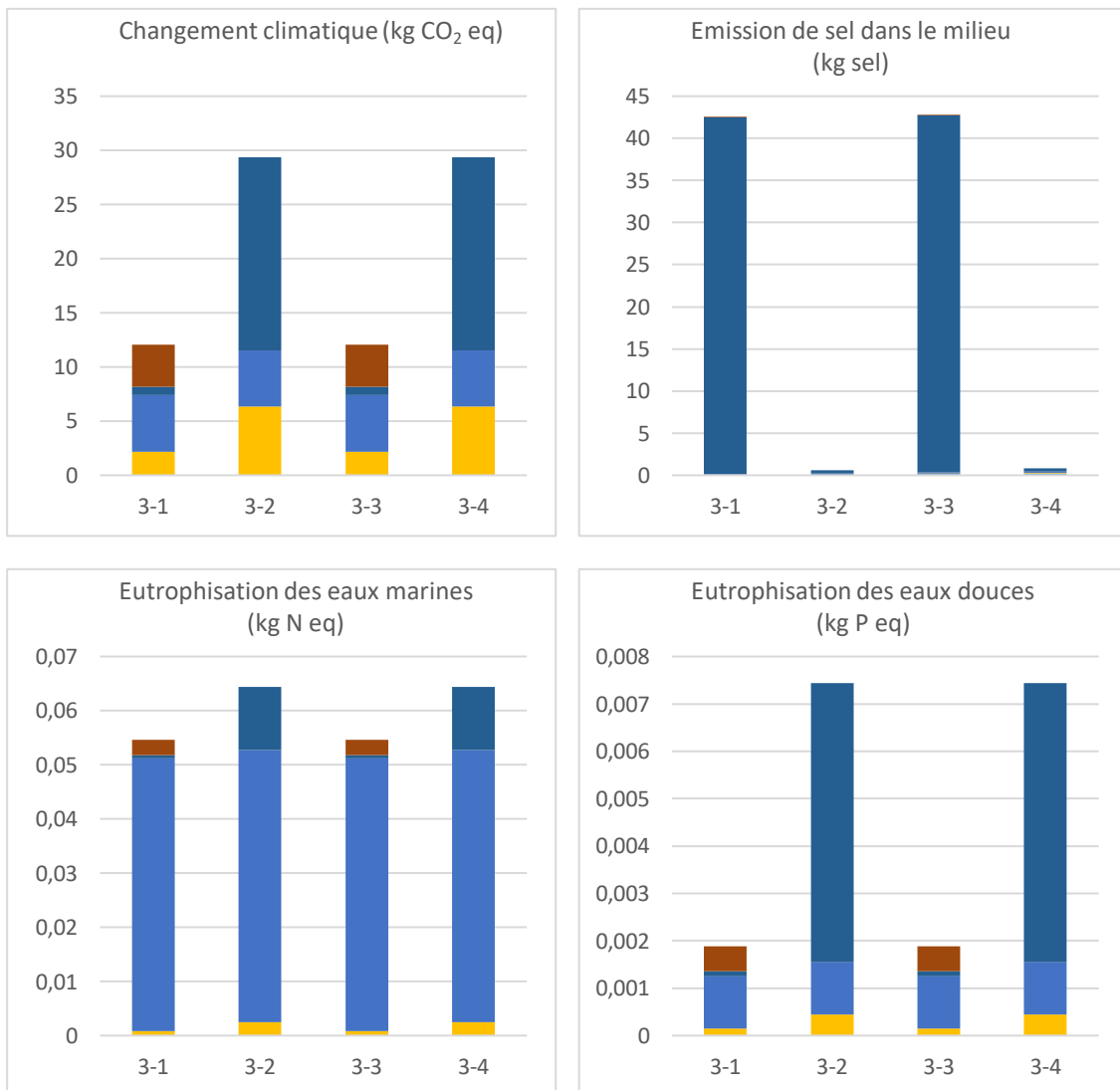
Pour 1 m³ d'effluent en entrée (unité fonctionnelle), le procédé génère 0,93 m³ d'eau traitée avec une salinité de 250 mg/L (soit 0,23 kg sels) et 60,8 kg de sulfate de sodium sec soit 75 kg de sel humide (~ 20 % d'eau).

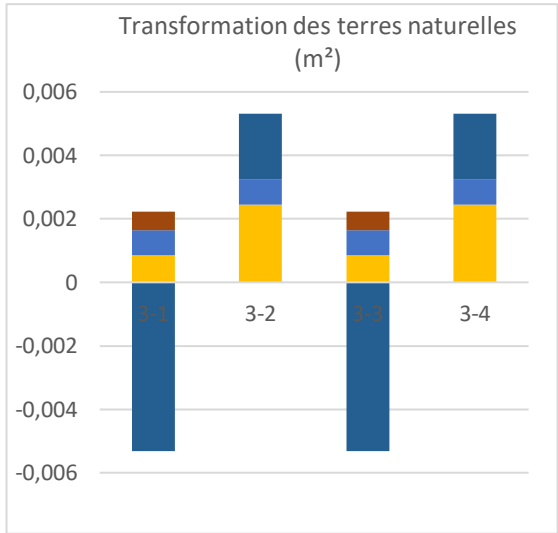
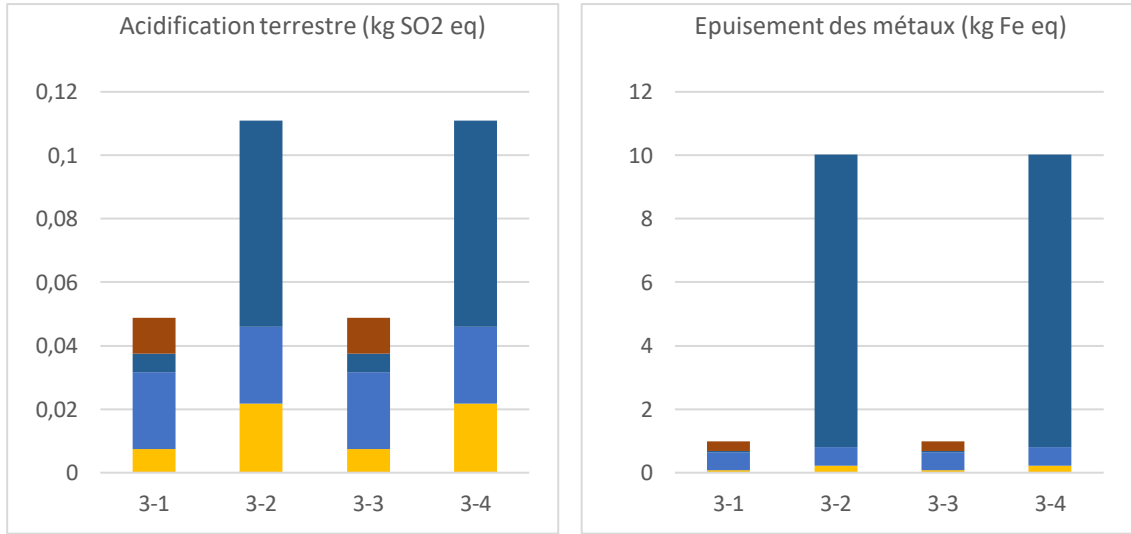
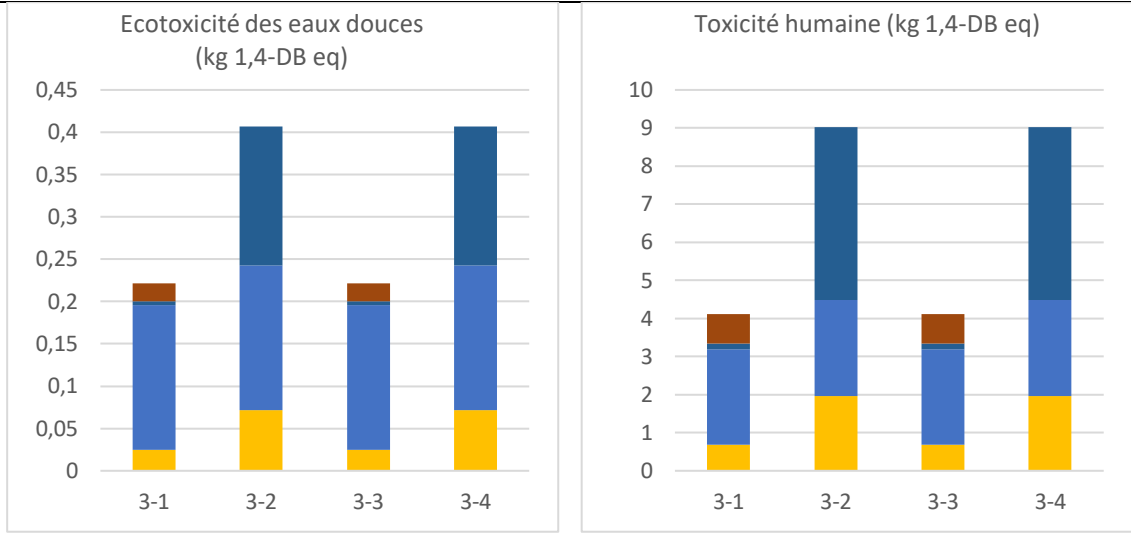
Pour l'enfouissement, les sels doivent être stabilisés avec du ciment (21,3 kg) dans une formulation qui contient 35% de ciment par rapport au poids de sel sec à stabiliser.

Hypothèses

- Lorsque l'eau traitée est réutilisée par l'usine, elle ne sort pas du site. Par conséquent, elle n'apparaît pas dans les flux sortants.

Analyse (résultats présentés par unité fonctionnelle)





Légende :

- Transport
- Electricité
- Traitement déchet
- Stabilisation ciment (pour enfouissement)

Ici, les mêmes impacts que pour la filière 1 sont observés :

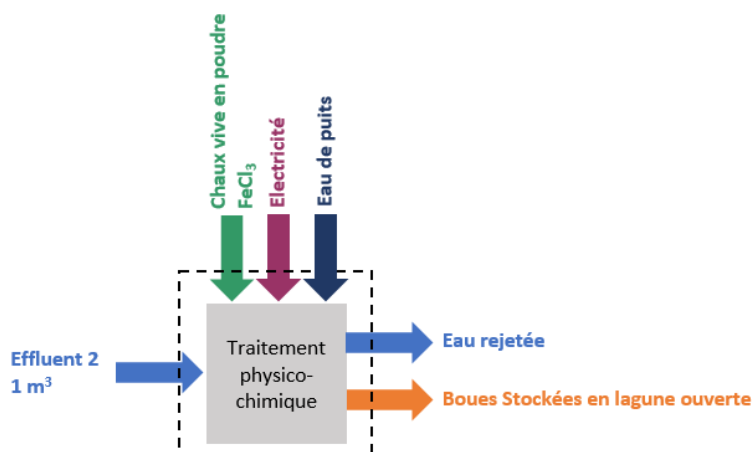
- Excepté pour l'eutrophisation des eaux marines, le traitement des déchets est la phase la plus impactante et varie en fonction du scénario.
- Les filières qui utilisent le stockage en mine de sel (3-2 et 3-4) sont généralement plus impactantes (de +18% pour l'eutrophisation des eaux marines à un facteur 10 pour l'épuisement des métaux) que celles dont les sels sont enfouis en ISD notamment à cause des infrastructures.

En revanche l'utilisation de mines de sels est clairement bénéfiques dans les catégories « transformation des terres naturelles » et « émissions de sels dans le milieu » grâce respectivement à une occupation en surface minime et à une étanchéité avérée sur du long terme.

- Le transport a un impact significatif (> 15%) sur le changement climatique, l'acidification terrestre, la toxicité humaine, l'écotoxicité des eaux douces, et la transformation des terres naturelles. Cet impact est plus important pour le stockage en mine en raison de la distance à parcourir.
- La seule consommation électrique ayant un impact prépondérant est celle de l'évapo-cristalliseur sur l'eutrophisation des eaux marines (> 80%) et l'écotoxicité (> 75% dans le cas d'un stockage du sel en ISD), mais également sur l'acidification terrestre et la toxicité humaine.
- Il n'y aucune différence d'impact entre les scénarii dont l'eau est réutilisée (1-1 et 1-2) et rejetée (1-3 et 1-4) et les produits chimiques ont très peu d'impact.

Filière 4

Traitement physico-chimique



		Entrées (/m ³ d'effluent entrant)		Référence
Physico-chimique	Electricité		2,7 kWh	<i>Exploitant</i>
	Eau Puits		0,08 m ³	<i>Exploitant</i>
	Chaux Vive en poudre CaO pur		3,9 kg	<i>Exploitant</i>
	FeCl ₃ 40%		7,4 kg	<i>Exploitant</i>
	Boue		50 000 m ² a	<i>Exploitant</i>

		Sorties (/m ³ d'effluent entrant)			Référence
Scénario 4	Eau traitée	Eau	0,91 m ³	Emissions vers l'eau	<i>Exploitant</i>
		Na ₂ SO ₄	2,8 kg		<i>Exploitant</i>

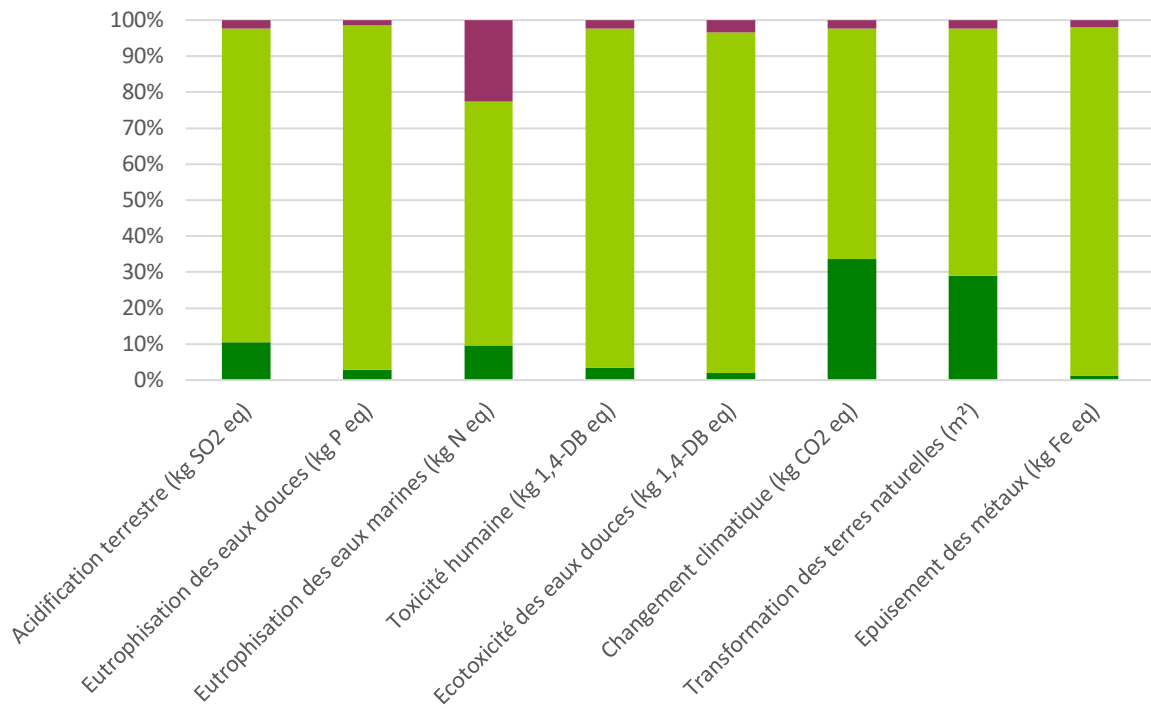
Commentaires

Pour 1 m³ d'effluent en entrée (unité fonctionnelle), le procédé génère 0,91 m³ d'eau traitée avec une salinité de 2,8 g/L (soit 2,8 kg) et 71 kg de boue humide à environ 15% de matière sèche.

Hypothèses

- Le seul impact lié au stockage de la boue est l'espace utilisé pour ce stockage. En effet, son stockage (géo-membrane et couche de gypse) est considéré comme étanche.

Analyse



Légende :

■ Electricité ■ Eau de puits ■ Chlorure ferrique ■ Chaux

Pour cette filière, l'utilisation de chlorure ferrique pour le traitement physico-chimique a un impact majoritaire sur tous les aspects environnementaux (de 70% jusqu'à plus de 90%). L'électricité et la chaux ont peu d'impact (maximum 20% pour l'électricité et 30% pour la chaux) et l'eau de puits n'en a aucun.

Les impacts du chlorure ferrique sont principalement dus aux processus d'incinération de déchets et d'extraction de matières premières dans des mines.

4.2.1.5. Comparaison des filières de traitement de l'effluent 1

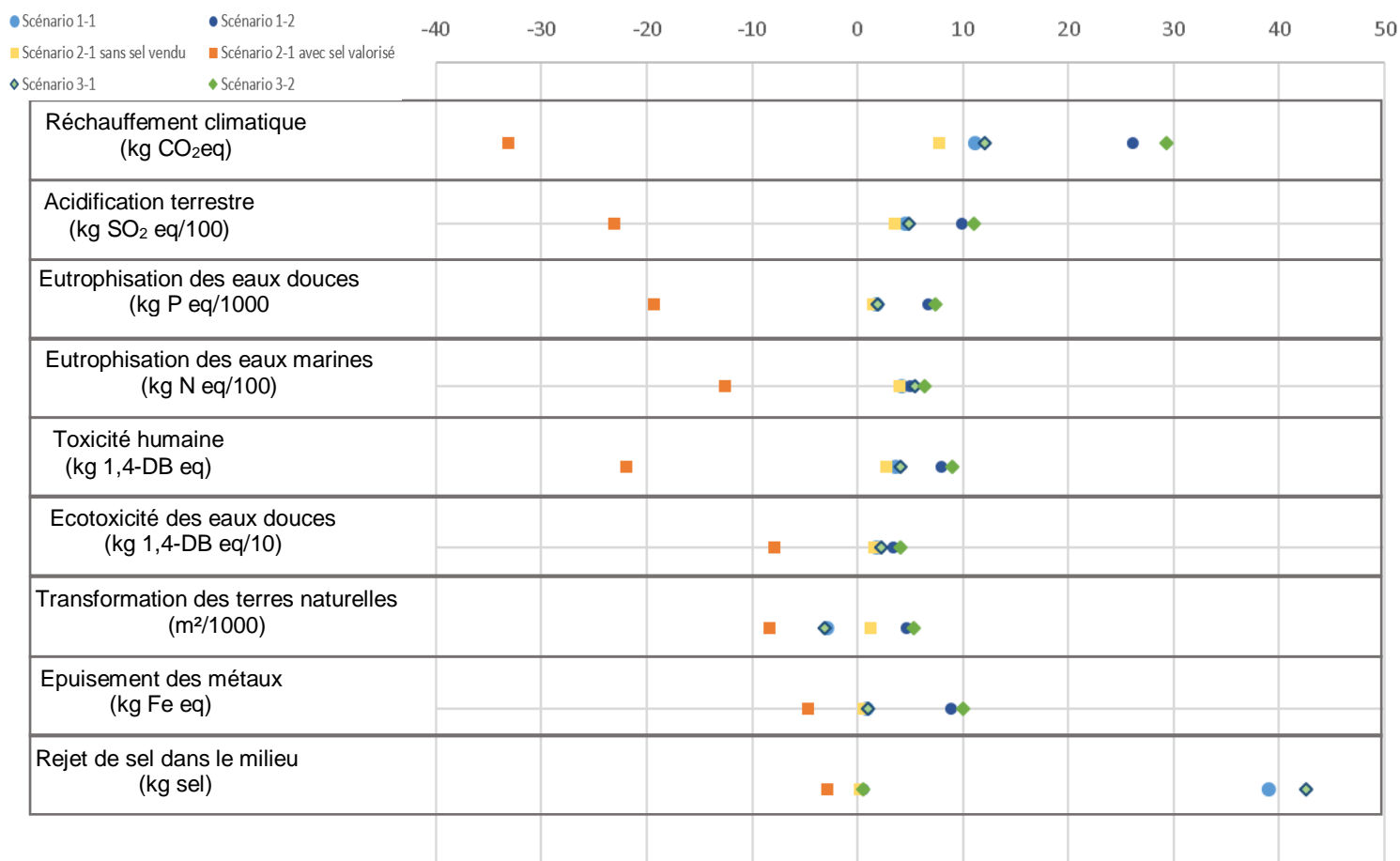
Pour faciliter l'interprétation des résultats de l'ACV, un comparatif des impacts est réalisé pour les filières de traitement de l'effluent 1.

Les impacts environnementaux de différentes filières ont été comparés :

- Scénario 1-1 : un évapo-cristalliseur traitant 1 m³ d'effluent salin dont l'eau traitée est réutilisée sur le site industriel et les sels sont enfouis en ISD. Ce scénario est celui le plus souvent retrouvé actuellement dans les industries.
- Scénario 1-2 : Evapocristalliseur dont l'eau produite est réutilisée sur le site et les sels sont stockés en mine,
- Scénario 2-1 « sans sel vendu » : Evapocristalliseur avec prétraitement dont l'eau produite est réutilisée sur le site mais sans valorisation des sels obtenus. Il s'agit ici des impacts environnementaux « bruts » de la filière sans soustraction des impacts évités liés à la production de sels valorisables,
- Scénario 2-1 « avec sel valorisable » : Evapocristalliseur avec prétraitement dont l'eau produite est réutilisée sur le site et les sels sont valorisés. Les impacts de ce scénario sont nets et correspondent aux impacts générés par la filière auxquels sont soustrait les impacts évités liés à la fabrication de Na₂SO₄,
- Scénario 3-1 : DyVar dont l'eau produite est réutilisée sur le site et les sels sont stockés en ISD,
- Scénario 3-2 : DyVar dont l'eau produite est réutilisée sur le site et les sels sont stockés en mine,

Le Tableau 36 permet de synthétiser les résultats de l'évaluation environnementale obtenus pour différents scénarii.

Tableau 36 : Différences d'impacts environnementaux sur les procédés étudiés



Dans tous les cas, si l'on comptabilise les impacts évités liés à la valorisation du Na₂SO₄ généré (scénario 2-1 avec sel valorisé), les impacts environnementaux sont « négatifs ». En d'autres termes, désaliniser de l'eau et complexifier la filière pour aller jusqu'à obtenir du sulfate de sodium ayant une valeur marchande, génère moins d'impact que produire la même quantité de Na₂SO₄ par les voies classiques (correspondant à une moyenne de production mondiale).

Dans le cas du réchauffement climatique par exemple, les différents scénarios étudiés aboutissent à un poids carbone, pour traiter un m³ d'effluent salin (à 61 g/L de sels essentiellement composée de sulfate de sodium), allant de 7 à 30 kgCO₂e/m³ eau traitée (respectivement pour les scénarii « 2-1 sans sel vendu » et « 3-1 »). Pour la même quantité de sulfate de sodium produite (moyenne mondiale), ce poids carbone est de 40,8 kgCO₂e.

En termes de rejet de sels dans le milieu, les filières avec enfouissement en ISD (scénario 1-1 et 3-1) sont moins efficaces sur du très long terme que le stockage en mine.

En revanche, pour les autres impacts, les scénarios avec stockage en mine (1-2 et 3-2) sont plus impactants que le scénario de référence (1-1), souvent d'un facteur 2. En effet, il a été vu lors de l'analyse de chaque procédé que le stockage en mine avait globalement plus d'impacts que le stockage en ISD.

Le scénario 3-1 n'a pas beaucoup plus d'impacts que le scénario 1-1. Les 2 technologies d'évaporation se valent donc. Il est possible d'expliquer cela par le fait que DyVar n'utilise pas de produits chimiques mais consomme plus d'énergie que l'évapo-cristalliseur à compression de vapeur.

Le scénario 2-1 a moins d'impacts que le scénario de référence (1-1) à l'exception de la transformation des terres naturelles. Le prétraitement a donc un intérêt environnemental bien que les eaux de lavage soient directement rejetées dans le milieu. Il faut noter que ces eaux sont généralement envoyées dans une station d'épuration pour être retraitées.

4.2.2. Conclusion

Les impacts environnementaux étudiés¹² des filières de traitement sont principalement imputables à la consommation énergétique et à la fin de vie des sels.

L'implication de la consommation énergétique est confirmée par d'autres ACV réalisées sur diverses technologies de traitement. Ces références bibliographiques comparent différents procédés tels que le traitement biologique et les bioréacteurs à membranes [178], l'osmose inverse avec pré et post traitement [179], l'osmose inverse et le procédé Memstill® [183], etc.

Toutes ces références arrivent à la même conclusion : l'origine de l'électricité et la quantité consommée représentent un impact majeur. Il est donc possible de considérer que l'électricité a un impact prépondérant quelle que soit la technologie.

Dans les cas où les sels produits ne sont pas valorisables, les filières qui utilisent le stockage en mine de sel sont globalement plus impactantes (eutrophisation des eaux marines et épuisement des métaux) que celles dont les sels sont enfouis en ISD. Cette différence peut s'expliquer par les opérations de mises en mine et des infrastructures plus conséquentes dans ce type de stockage. En revanche, l'utilisation de mines de sels assure une meilleure étanchéité et permet d'avoir une empreinte négative en occupation de sol de surface et d'éviter un rejet de sels dans le milieu sur du long terme.

Le transport de ces déchets a également un impact non négligeable, et ce, plus à cause des longues distances que de la quantité de déchet à transporter.

Pour la filière 2, la vapeur consommée par le sécheur a un impact environnemental important en raison des processus de production de chaleur, à partir de gaz naturel par exemple, pris en compte par la base de données. Néanmoins, le prétraitement de l'effluent et le post traitement des sels reste avantageux d'un point de vue environnemental en raison de la valorisation des sels.

L'impact du traitement physico-chimique étudié est dû au chlorure ferrique utilisé et non à la production de boues. Celles-ci sont en effet stockées sur place dans des conditions adaptées à la protection des milieux. L'étude a montré que la valorisation des résidus permet de limiter très nettement les impacts environnementaux. Plusieurs secteurs d'activités peuvent valoriser les sels comme présenté dans le § 5.

¹² Notons que la méthode ReCiPe ne prend pas en compte les impacts des sels rejetés sur la biodiversité et les milieux récepteurs, qui peuvent être non négligeables.

5. Valorisation des sels

Les sels générés par les filières de traitement des effluents peuvent être :

- réutilisés en interne sur le site producteur,
- valorisés en externe,
- dirigés vers des filières de stockage (mines de sels, installation de stockage) en absence de voies de valorisation.

Pour chacune de ces options, une qualité requise sera nécessaire avec des exigences sur les concentrations en sels et leur pureté. Dans tous les cas, le point limitant pour la valorisation ou la réutilisation des sels sera non seulement le type de sel, mais aussi les « impuretés » présentes (matière organique, métaux lourds, autres sels, matières en suspension) [1].

Les sels peuvent alors faire l'objet de traitements de purification pour répondre aux critères d'acceptation. Il existe peu de procédés de purification mais certains retours d'expérience sont présentés ci-après.

5.1. Procédés de séparation et purification des sels

5.1.1. RESOLEST [184] [185] [186]

Une enquête de l'ADEME en 2012 montre que les REFIOM sont dirigés à 21,8% dans des mines de sel en Allemagne en tant que remblais et traités à 4,3% via les procédés NEUTREC (RESOLEST) et HYDROPALE. Les 70% restants correspondent à la part enfouie en installation de stockage de déchets dangereux [187].

RESOLEST, filiale des groupes SOLVAY et SUEZ, est en fonctionnement depuis mai 2002. Cette structure, implantée sur la Zone des Sables à Rosières-aux-salines en Meurthe et Moselle (54) valorise des résidus salés issus en particulier du traitement des fumées.

La capacité autorisée de l'installation est de 50 000 tonnes par an pour les résidus de traitement de fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) et de 15 000 tonnes par an provenant du traitement des fumées de l'industrie et des sels industriels.

Deux procédés de valorisation sont mis en œuvre, il s'agit des procédés RESOLEST® et RESOGYPSE®.

RESOLEST®

Les résidus contenant des produits sodiques résiduels sont mis en solution (Figure 48) et subissent un traitement physico-chimique pour précipiter les métaux et dissoudre les sels.

Les fractions solubles et insolubles sont ensuite séparées par filtre-pressé.

Les insolubles stabilisés par des additifs constituent des déchets ultimes et sont envoyés en installation de stockage de déchets dangereux.

La saumure qui contient la fraction soluble sous forme de NaCl principalement est ensuite épurée en 3 étapes :

- Un filtre à sable pour éliminer les MES résiduelles,
- Un filtre à charbon actif qui retient les éventuelles matières organiques,
- Des résines échangeuses d'ions qui éliminent les dernières traces de métaux lourds.

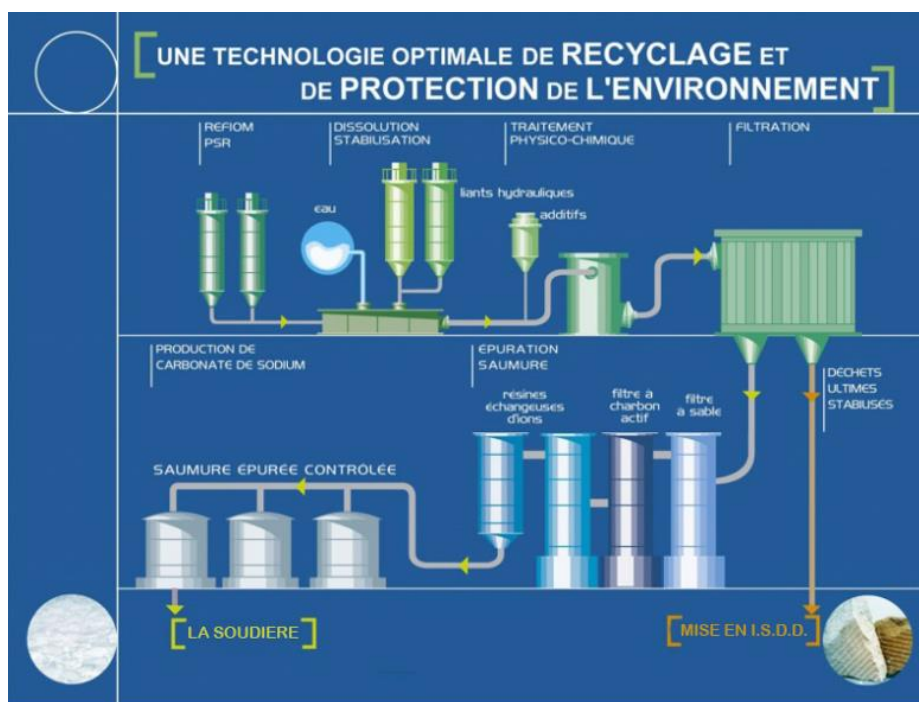


Figure 48 : Procédé de valorisation des résidus d'épuration des fumées [184]

Après épuration, la saumure concentrée en sel à 300 g/L environ, doit respecter des critères de qualité listés dans l'arrêté préfectoral d'autorisation d'exploiter de Resolest (Tableau 37).

Tableau 37 : Paramètres de contrôle de la saumure avant envoi vers les soudières [188]

Composé	Teneur	Normes à appliquer
Aluminium total	< 2,5 mg/kg	FD T 90 119, ISO 11885, ASTM 8,57,79
Arsenic total	< 0,5 mg/kg	NF EN ISO 11969, FD T 90 119, NF EN 26595, ISO 11885
Calcium total	< 12 mg/kg	
Cadmium total	< 0,1 mg/kg	FD T 90 112, FD T 90 119, ISO 11885
Chrome hexavalent	< 0,2 mg/kg	
Chrome total	< 0,2 mg/kg	NF EN 1233, FD T 90 112, FD T 90 119, ISO 11885
Cuivre total	< 0,15 mg/kg	NF T 90 022, FD T 90 112, FD T 90 119, ISO 11885
Fer total	< 0,15 mg/kg	NF T 90 017 et NF T 90 112, ISO 11885
Mercure total	< 0,02 mg/kg	NF T 30 131, NF T 30 113, NF EN 1483
Magnésium total	< 2,4 mg/kg	
Nickel total	< 0,2 mg/kg	FD T 90 112, FD T 90 119, ISO 11885
Plomb total	< 0,9 mg/kg	NF T 90 027 et NF T 90 112, FD T 90 119, ISO 11885
Etain total	< 0,4 mg/kg	FD T 90 119, ISO 11885
Zinc total	< 0,3 mg/kg	FD T 90 119, ISO 11885
Carbone organique total	< 25 mg/kg	NF EN 1484

Après contrôle de sa qualité, elle est dirigée vers Solvay via un pipeline de 4 km. Elle sert à la production de carbonate de sodium principalement utilisé pour l'industrie du verre : 700 000 tonnes de saumures ont ainsi été valorisées depuis 2003 [189].

Ce procédé est mis en œuvre en Italie dans l'unité SOLVAL® de Rosignano, filiale à 100% de SOLVAY. Elle traite les produits sodiques résiduels de plusieurs usines italiennes de valorisation énergétique des déchets. La saumure purifiée est recyclée en production de carbonate de sodium.

RESOGYPSE®

Pour les usines devant neutraliser les oxydes de soufre (SOx) à l'exemple des centrales thermiques, producteurs de céramiques, incinérateurs de boues d'épuration des eaux résiduaires, producteurs de métaux ferreux ou non ferreux), le résidu de traitement des fumées est majoritairement composé de sulfate de sodium.

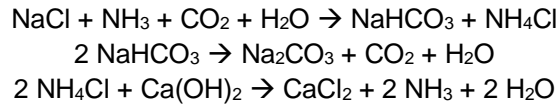
Afin de permettre le recyclage de ces résidus, SOLVAir® a développé le procédé RESOGYPSE® mis en œuvre sur l'unité RESOLEST.

La réaction mise en jeu est la suivante : $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{NaCl}$

Ce procédé présente l'avantage de transformer des résidus en deux matières recyclables : le sulfate de calcium, ou gypse, et le chlorure de sodium. Une tonne de résidu de désulfuration traitée selon ce procédé génère 0,75 tonne de gypse et 5,5 tonnes de saumure [186].

5.1.2. Procédé Solvay

La saumure produite par le procédé RESOLEST est utilisée dans le procédé Solvay pour la production de carbonate de sodium selon les réactions suivantes :



Formule générale : $2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$

L'ammoniaque nécessaire est recyclé en boucle pendant la réaction ce qui permet une économie de matière première [190].

Ce procédé génère des saumures résiduelles contenant du NaCl, CaCl₂ et du Ca(OH)₂ en excès. Ces rejets sont actuellement décantés dans des digues et le surnageant concentré en sels (100 g Cl/L, pH 11 à 12) est rejeté au milieu naturel dans le respect des arrêtés d'autorisation d'exploiter.

Depuis 2005, Solvay étudie des solutions de valorisation de ces saumures résiduelles. Le projet *DECALCO* (Piégeage et valorisation de DEChets ALcalins par passivation au CO₂ industriel) a ainsi été conduit sur ce sujet de 2005 à 2008. Il a été réalisé en collaboration avec le groupe industriel Solvay, le laboratoire Environnement Minéralurgie de Nancy et le BRGM d'Orléans.

Le procédé testé consiste en une carbonatation suivie d'une flottation pour consommer la chaux en excès et produire du carbonate de calcium épuré en sulfate pouvant être valorisé dans diverses applications [191] (Figure 49).

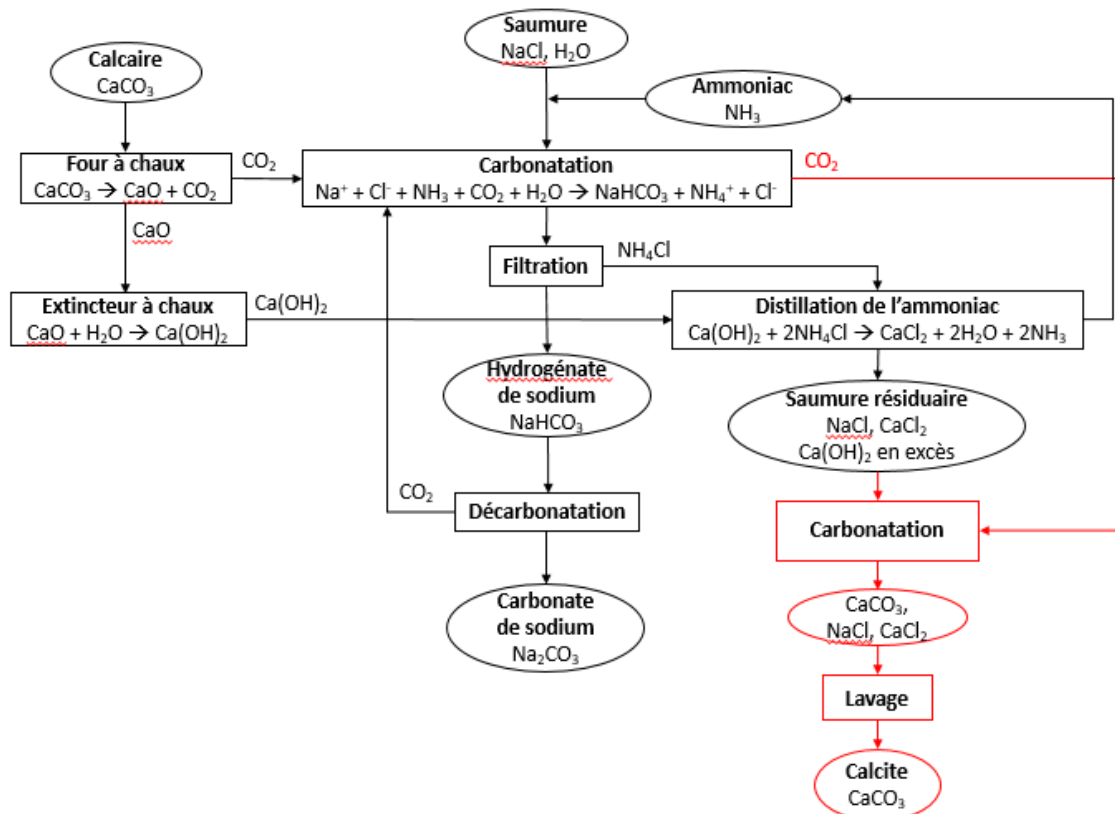


Figure 49 : Procédé Solvay (en noir) et procédé Decalco (en rouge) [191]

Les essais ont d'abord été conduits en France à l'usine Solvay de Dombasle sur un pilote d'une capacité de 1,1 m³/h de saumure résiduaire. Celle-ci est injectée par le haut de la colonne de carbonatation et un mélange de CO₂ 100% et d'air pour simuler un gaz industriel à 15% (40 L/h) est mélangé à la saumure par le bas. Ce mélange est ensuite évacué en pied de colonne puis envoyé vers une colonne de flottation. L'injection en bas de cette colonne d'un mélange d'air et d'un additif permet la flottation des sulfates en tête de colonne et la récupération en bas de colonne de boues de CaCO₃ à 20% de matières sèches. Ces boues sont récupérées, lavées et filtrées pour obtenir le carbonate de calcium [191].

Un pilote pouvant traiter 10 m³/h a été mis en place par Solvay en 2009 pour tester le procédé à plus grande échelle [191] et étudier les voies de valorisation de ce carbonate de calcium.

Plusieurs thèses sur l'étude des voies de valorisation du carbonate de calcium généré ont été réalisées:

- utilisation pour la fabrication des bétons (Université Paul Sabatier),
- désulfuration des fumées d'incinération (Laboratoire Environnement Minéralurgie de Nancy remplacé par le LIEC et GéoRessources depuis 2013),
- élimination de l'hydrogène sulfuré des gaz (Ecole des Mines d'Albi).

Ces différentes recherches ont montré que le carbonate de calcium généré par le procédé est réactif et répond aux objectifs d'utilisation. Il pourrait ainsi être valorisé dans les secteurs étudiés.

Des essais ont ensuite été réalisés en Espagne de 2010 à 2013 sur des effluents plus hétérogènes pour confirmer la robustesse de ce procédé Décalco à l'ensemble des souduères européennes du groupe Solvay. Les saumures résiduelles sont prétraitées via une batterie de 7 hydrocyclones pour en extraire les matières sèches de plus grandes dimensions (> 80 µm) avant d'être carbonatées. Ce prétraitement permet ainsi d'extraire environ 70 000 t/an de matières sèches (40% de chaux, 40% de calcaire et 20% de matériaux inertes) des saumures. Leur valorisation est à l'étude dans plusieurs types d'industries (verreries, cimenteries, etc).

Après cet hydrocyclonage, l'effluent est carbonaté au CO₂ pour diminuer son pH avant rejet vers la mer. Le procédé Décalco est ainsi pour partie mis en œuvre sur ce site. Seules les ultimes étapes de flottation/lavage sont absentes.

5.1.3. Purification du gypse par précipitation des hydroxydes [192]

Lorsque les sulfates sont précipités sous forme de gypse, les métaux présents dans l'eau précipitent sous forme d'hydroxydes métalliques notamment de fer. Le produit final est donc un gypse rouge qui est difficilement commercialisable.

Un procédé de précipitation de ces hydroxydes métalliques a été développé au début des années 2000 par SARP industries (Brevet WO2001081255 A1). Ces derniers sont précipités par un ajout d'hydroxyde d'ammonium puis les sulfates précipitent sous forme de gypse en ajoutant de la chaux (Figure 50).

Les hydroxydes et le gypse sont récupérés séparément par filtration (filtre presse) puis séchage des boues.

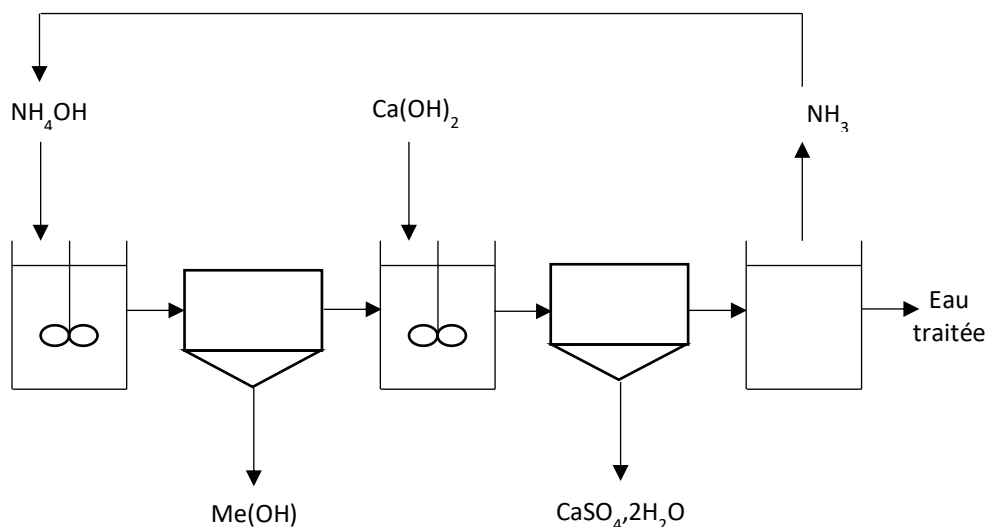


Figure 50 : Diagramme du procédé [192]

L'effluent traité est neutralisé puis rejeté dans le milieu ou réutilisé sur le site. L'azote sous forme ammoniacale en raison des conditions de pH peut être récupéré (stripping, distillation) et renvoyé en tête de procédé.

Les métaux précipités représentent 30% de la masse de produit formé. Plusieurs voies de valorisation ont été étudiées mais elles ne sont pas concluantes. Par exemple, les hydroxydes métalliques ne peuvent pas être utilisés en métallurgie car leur teneur en fer n'est pas assez significative.

Le gypse obtenu (70% de la masse) est de très bonne qualité. Il peut donc être réutilisé dans tous les domaines employant cette matière (plâtre, ciment, enduit, etc) sauf en pharmacie et agroalimentaire. Il est aussi possible de le mélanger à d'autres gypses pour améliorer sa qualité.

Des essais ont été réalisés en laboratoire et à l'échelle de pilotes avec des volumes d'eau de 150 à 200L. Des performances de traitement élevées (Tableau 38) ont été obtenues à partir d'un effluent principalement composé de sulfate de fer.

Tableau 38 : Performances de traitement des métaux [192]

Métal	Rendement d'abattement des métaux
Fe	> 99,99%
Al	> 99,99%
V	> 99,90%
Cr	> 99,90%
Zn	> 90,00%
Mn	> 90,00%

Après filtration sous atmosphère contrôlée, 200 kg de gypse sont obtenus, avec une teneur en eau de 34% et 7% d'impuretés (Tableau 39).

Tableau 39 : Composition des gâteaux de filtration [192]

Paramètres	Gâteau d'hydroxydes métalliques (g/kg MS)		Gâteau de gypse (g/kg MS)	
Al(OH) ₃	55,9	± 3%	1,0	± 6%
CaSO ₄ ·2H ₂ O	-		936	± 1%
Cr(OH) ₃	5,7	± 7%	-	
Fe(OH) ₃	607	± 6%	0,8	± 12%
Mn(OH) ₂	16,9	± 12%	0,7	± 10%
Sels (Ca, Mg, Na, Cl, etc)	37,2	± 20%	50,3	± 3%
SiO ₂	12,2	± 5%	10,1	± 2%
SO ₄ (NH ₄) ₂	204	± 8%	-	
V ₂ O ₄	12,0	± 5%	-	
Zn(OH) ₂	1,5	± 30%	-	

Malgré les bonnes performances de traitement de ce procédé, ce brevet n'a pas à ce jour été exploité à l'échelle industrielle.

5.1.4. Cendres volantes [193]

L'usine *Noah As* située sur l'île de Langøya en Norvège réceptionne :

- 270 000 tonnes/an de cendres volantes (mélangées à de l'eau) provenant de l'incinération des déchets de toute la Scandinavie,
- de l'acide sulfurique usé en provenance de la société Kronos Titan (fabrication du dioxyde de titane).

En mélangeant ces deux résidus, *Noah As* neutralise l'acide sulfurique par précipitation du gypse et des hydroxydes métalliques. La saumure issue de ce traitement est filtrée sur sable et charbon actif puis rejetée dans le fjord d'Oslo.

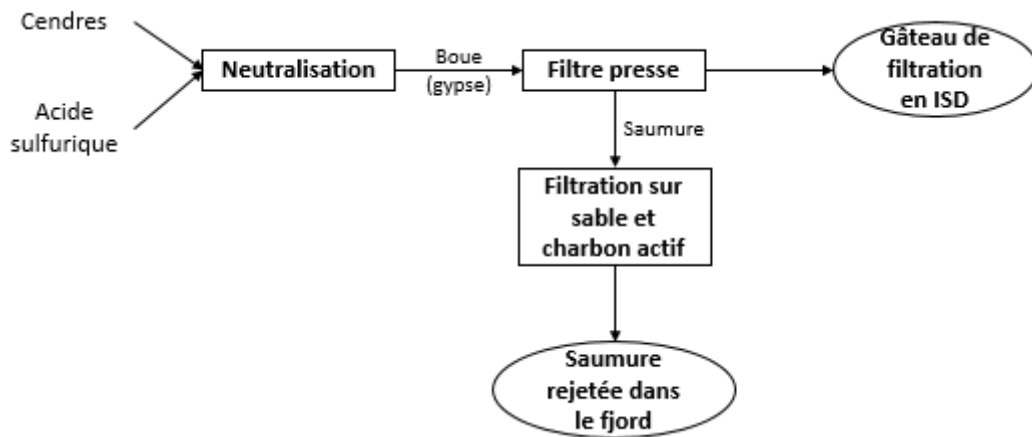


Figure 51 : Neutralisation de l'acide sulfurique avec des cendres d'incinération [194]

Noah As étudie la possibilité de valoriser les sels (NaCl, KCl, CaCl₂, etc) encore présents dans cette saumure. Cette valorisation se ferait dans une nouvelle unité installée à Brévik où se trouve également une cimenterie produisant de la chaleur qui n'est pas réutilisée. L'objectif serait d'évaporer l'eau de la saumure pour récupérer les sels en utilisant cette chaleur. Les sels pourraient ensuite être valorisés en fondant routier.

5.1.5. SAUMURE+® [195]

La société Tecsel a développé le procédé SAUMURE+® qui permet de régénérer les rejets d'adoucisseurs d'eau (Figure 52).

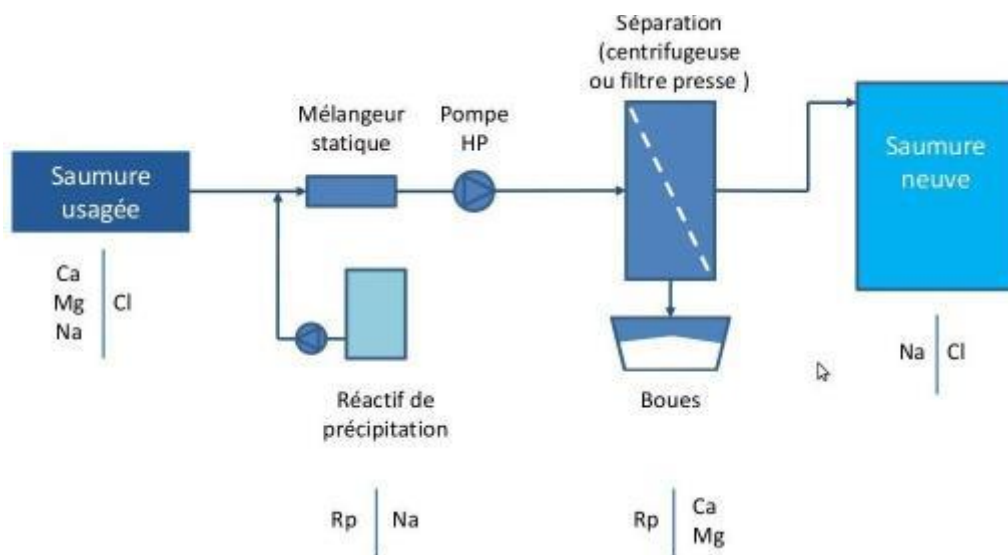


Figure 52 : Procédé SAUMURE+® [195]

La saumure usagée est traitée par précipitation du calcium et du magnésium qui sont récupérés par centrifugation ou filtre presse. La saumure « neuve » obtenue peut être réutilisée pour régénérer la résine des adoucisseurs et les boues produites sont stockées en installation de stockage des déchets dangereux.

Deux brevets ont été déposés mais aucune réalisation industrielle n'a été réalisée à ce jour.

5.1.6. SAL-PROC™

L'entreprise *Geo-Processors Pty Ltd* est une entreprise américaine ayant développé un procédé de valorisation de différents sels : SAL-PROC™.

Le procédé (Figure 53) a été développé pour :

- réduire le volume d'eau à traiter, la salinité et éliminer les métaux et matières organiques au niveau d'un prétraitement ou post traitement,
- valoriser des sels habituellement enfouis [196].

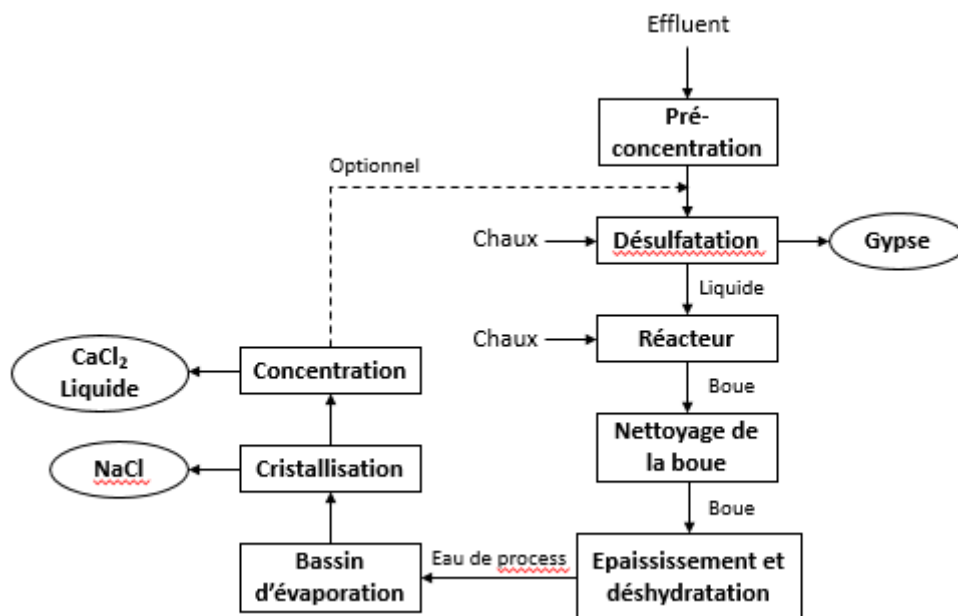


Figure 53 : Principe du Procédé SAL-PROC™ [69]

Cette technologie permet l'extraction sélective de sels purifiés qui peuvent être récupérés sous forme cristalline, liquide ou de boues. Les sels pouvant être récupérés sont le gypse, l'hydroxyde de magnésium, le carbonate de calcium, le chlorure de sodium et les sulfates de sodium et de potassium.

Cette technologie serait adaptée aux installations ayant des capacités de traitement comprises entre 820 et 8 000 m³/jour avec une concentration en TDS comprise entre 7,5 et 82 g/L. Lorsqu'il est combiné à l'osmose inverse, le procédé est appelé *ROSP* [69].

SAL-PROC™ a notamment été testé pour dessaler le lac Tutchewop qui recevait 64 000 tonnes de sels par jour. Il a permis de récupérer du Mg(OH)₂, NaCl, un mélange de gypse et de Mg(OH)₂ et une solution de CaCl₂.

Le procédé *ROSP* a été testé pour le traitement d'un effluent issu de l'extraction de gaz de houille de veines de charbon. Du CaCO₃, Na₂SO₄ et NaCl ont pu être récupérés.

Ces essais ont démontré la viabilité économique du procédé mais aucune application industrielle n'a été reportée à ce jour [69].

Des procédés de purification des sels existent, ils sont toutefois peu mis en œuvre industriellement à l'exception du procédé *RESOLEST®*. Des freins existent, le principal étant de trouver des voies de valorisation économiquement acceptables pour les sels produits. Certains secteurs d'activité utilisent aujourd'hui des sels recyclés, ils sont développés ci-après.

5.2. Voies de valorisation des sels

Une fois les sels purifiés, ils peuvent être utilisés en tant que matière première dans différents secteurs d'activité. Ils remplacent certains matériaux principalement issus de carrières, de mines ou fabriqués par des industries. Les différentes applications sont présentées dans cette partie en fonction du domaine industriel concerné.

5.2.1. *Fondant routier*

L'hiver, la France consomme 0,5 à 2 millions de tonnes de sels en tant que fondant routier. Le sel utilisé provient à 99% des mines ou des marais salants alors que certains sels industriels pourraient être aussi employés [197].

Le chlorure de sodium est le sel le plus utilisé pour le salage des routes de par sa disponibilité, ses critères économiques et sa viabilité pour la santé et les équipements.

Le salage des routes en France est réglementé via des normes. Ces normes précisent quels sels peuvent être utilisés et quels sont leurs critères d'acceptabilité.

La norme **NF P 98-180** « *Chlorure de sodium solide utilisé comme fondant routier* » de juillet 2003 impose que les chlorures de sodium utilisés soient de **première intention** et d'origine naturelle. Cela signifie que ces sels doivent être produits seulement par extraction de sel gemme ou par cristallisation de saumure obtenue après dissolution de sel gemme ou concentration d'eau de mer.

Certaines spécifications de la norme **NF XP 98-181** « *Fondants, solides ou liquides, pour le service hivernal des routes et voiries d'usages spécifiques* » couvrent **les sels de seconde intention**. Par conséquent, les sels issus des effluents industriels, par exemple, peuvent être utilisés par les gestionnaires de réseaux comme fondants routiers s'ils respectent certaines spécifications de cette norme expérimentale.

Ces deux normes précisent également les critères auxquels les sels doivent répondre :

- NF P 98-180 → Granularité, teneur en chlorures, pourcentage en eau, teneur en antiagglomérant et teneur en sulfates solubles [198],
- NF XP 98-181 → Niveau d'adhérence sur revêtements, contenu en métaux lourds et hydrocarbures, pH, teneur en sulfates solubles, valeur du point éclair, biodégradabilité, pourcentage d'insolubles dans l'eau, pouvoir fondant à -10°C sur la glace, caractère corrosif [199].

Le Centre d'études et d'expertise sur les risques, l'environnement, la mobilité et l'aménagement (CEREMA), établissement public rattaché au ministère de l'environnement et des transports, a été contacté sur ce sujet. Il précise dans sa note de septembre 2015 que les normes **NF P 98-180** et **NF XP 98-181** ne sont pas obligatoires au sens de la réglementation. Toutefois, il est précisé que ces normes sont mentionnées de manière systématique dans les appels d'offre de fondants routiers émis par les gestionnaires des réseaux routiers.

En parallèle, le CEREMA indique que les normes **NF P 98-180** et **NF XP 98-181** seront normalement abrogées et remplacées à partir du printemps 2017 par deux normes : la norme **NF EN 16 811-1** relative au chlorure de sodium d'origine naturelle et **de seconde intention** et la norme **NF EN 16 811-2** relative au chlorure de calcium.

En complément, la norme **TS 16 811-3** « *Winter maintenance equipment - De-icing agents - Part 3 : Other solid and liquid de-icing agents - Requirements and test methods* » d'octobre 2015 s'applique déjà pour tous les autres fondants et additifs qu'ils soient solides ou liquides et qui ne seront pas couverts par les deux nouvelles normes.

Ces trois normes mentionneront des paramètres supplémentaires pour prendre en compte des considérations environnementales (teneur en métaux lourds...) des fondants routiers. Comme les précédentes, ces nouvelles normes ne seront pas obligatoires au sens de la réglementation mais seulement utilisées de manière systématique dans les prochains appels d'offre pour la fourniture de fondants routiers émis par les gestionnaires (privés ou publics) des routes.

Les sels de seconde intention, issus des effluents industriels par exemple, peuvent être utilisés aujourd'hui comme demain comme fondants routiers à condition de respecter les normes de références précitées. Le CEREMA conseille aux détenteurs de sels de seconde intention de réaliser un contrôle de conformité préalable par rapport aux exigences des normes ne serait-ce que pour pouvoir répondre de manière plus large aux appels d'offre des gestionnaires routiers.

5.2.2. Industrie chimique (NaCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3)

L'industrie chimique est un important consommateur de sel, notamment de chlorure de sodium, sulfate de sodium et carbonate de sodium. Les produits chimiques pouvant être fabriqués à partir de ces sels sont développés ci-après.

5.2.2.1. Chlorure de sodium [200, 201]

Le chlorure de sodium est principalement utilisé pour la production de soude, de chlore et d'hydrogène par électrolyse.

Il existe trois différents procédés d'électrolyse :

- Electrolyse avec cathode en mercure (interdiction à partir de décembre 2019),
- Electrolyse avec diaphragme percolant,
- Electrolyse à membrane.

Solvay valorise du chlorure de sodium dans son procédé de fabrication de carbonate de sodium. Une partie de ce chlorure de sodium est issue du traitement de REFIOM par le procédé Resolest présenté en 5.1.2.

5.2.2.2. Sulfate de sodium [202]

Le sulfate de sodium est un constituant des lessives en poudre à hauteur de 16 à 45%. Il y joue un rôle de fluidifiant et d'antimottant. Ce sel pourrait potentiellement être du sel de deuxième intention à condition que les critères d'acceptation puissent être respectés au regard des potentiels impacts sur la santé humaine. Aucun retour d'expérience sur l'utilisation de sel recyclé n'a été identifié pour ce secteur d'activité.

5.2.2.3. Carbonate de sodium

Dans l'industrie, le carbonate de sodium est utilisé pour la fabrication de produits chimiques (phosphates alcalins, chromates, nitrites, sulfites, oxalates, silicate de sodium, peroxyde de sodium, dithionite de sodium) afin de régulariser le pH. Il sert aussi à la fabrication des savons (agent neutralisant), des détergents et des lessives en poudre [203]. De même que pour le sulfate de sodium, aucun retour d'expérience sur l'utilisation de sel recyclé n'a été identifié pour ce secteur d'activité.

5.2.3. Matériaux de construction (gypse et CaCO_3)

Le secteur du bâtiment utilise du gypse et du carbonate de calcium pour la fabrication des matériaux de construction. Ces deux produits proviennent de gisements naturels mais certains procédés industriels en produisent de grandes quantités.

5.2.3.1. Gypse

Le sulfate de calcium, ou gypse (CaSO_4), est naturellement présent dans les roches sédimentaires ou synthétisé industriellement. Le gypse synthétique est un sous-produit issu de diverses industries comme la désulfuration des gaz de combustion des centrales thermiques ou encore les industries des engrais phosphatés. Il pose principalement des problèmes de pureté et d'humidité [202]. Le Tableau 40 décrit les différents gypses générés par l'activité industrielle.

Tableau 40 : Présentation des différents types de gypses [15]

Type de gypse	Origine	Caractéristiques
Phosphogypse	Fabrication d'acide phosphorique	Forme pulvérulente + agrégats Granulométrie d'un sable humide très fin
Sulfogypse	Désulfuration des gaz de combustion	Cendres calciques et sulfo-calciques Inerte et non dangereux Matériau fin de faible densité
Titanogypse	Fabrication de dioxyde de titane	Matériau léger ocre Granulométrie d'un sable très fin Homogène Teneur en eau 22% Faible perméabilité
Fluogypse	Fabrication d'acide fluorhydrique	
Borogypse	Fabrication d'acide borique	

Les principales voies de réutilisation du gypse sont présentées ci-après pour la fabrication de ciment et de plâtre et en valorisation comme remblais.

Ciment

Les cimenteries valorisent différentes catégories de déchets pour la production d'énergie ou de matière.

Pour la fabrication du ciment, les matières broyées sont chauffées à haute température (1 450°C). Les matières sont sélectionnées pour leur composition en calcaire, silice, alumine et oxyde de fer. Elles sont ensuite mélangées à du gypse pour fabriquer le ciment [204, 205].

Certaines matières peuvent être valorisées dans le cru (aluminium, silice, fer, chaux, terres polluées) ou dans le clinker (laitiers de hauts fourneaux, cendres de centrales thermiques, gypse synthétique).

Concernant le gypse synthétique, il s'agit du sulfogypse, du fluogypse et du phosphogypse (après déphosphoration). Il peut être utilisé en remplacement de la matière première jusqu'à 75% [15, 206].

Par exemple, la cimenterie Lafarge de Laval est autorisée, selon l'arrêté préfectoral du 23 juin 2015, à utiliser du sulfogypse de 2^e génération dans son clinker. L'arrêté précise que la cimenterie peut valoriser jusqu'à 75 000 t/an de déchets dans le cru et 250 000 t/an dans le clinker [207].

Les critères d'admission du gypse en cimenterie sont les suivants [208] :

- SO₃ > 35%
- Taux d'humidité libre < 25%
- Granulométrie < 50 mm
- Absence totale de corps étrangers
- Hg < 10 mg/kg
- Hg + Cd + Ti < 100 mg/kg
- As + Ni + Co + Se + Te + Cr + Pb + Sb + Sn + V < 10 000 mg/kg
- Chrome < 100 mg/kg
- Zinc < 0,5%

Plâtre

Pour fabriquer du plâtre, le gypse de synthèse peut être cuit à différentes températures pour être déshydraté et former de nouveaux produits qu'il faudra mélanger pour obtenir du plâtre [15] :

- 150°C → Hémihydrate de calcium (CaSO₄, ½ H₂O),
- 290°C → Anhydrite (CaSO₄),
- 700°C → Anhydrite peu réactive à l'eau.

Il est possible de fabriquer des panneaux de contreplaqués, des plaques et des carreaux de plâtre avec ces matières. Les gypses utilisés sont le désulfogypse, le fluorogypse, le borogypse et le titanogypse pour les panneaux, le désulfogypse pour les plaques et le phosphogypse pour les carreaux [15].

Les principales contraintes d'acceptation des gypses synthétiques sont la présence d'impuretés, la couleur et l'odeur. Le phosphogypse, par exemple, nécessite un prétraitement pour retirer les impuretés (filtration, cyclonage, flottation, neutralisation) et le sécher ce qui augmente son coût d'utilisation. Certains pays arrivent à le valoriser dans l'industrie du plâtre (Japon et Belgique) mais cette solution n'est pas rentable dans les autres pays [202]. Sa valorisation dans ce domaine a donc été abandonnée au fil des années.

Le plâtre présent sur le marché est toujours blanc ce qui ajoute une contrainte pour des plâtres issus de la transformation de gypses colorés. De plus, si le plâtre est destiné à une utilisation dans un espace clos, il ne doit pas avoir d'odeur. Il faudra donc procéder à un blanchiment et à une désodorisation [209, 15].

Le désulfogypse est produit par les systèmes de désulfuration des fumées dans les centrales thermiques. Il est valorisé en plâtrerie dans certains pays d'Europe mais, de par la forte présence des centrales nucléaires, ce marché existe moins en France [209].

Remblais

Le gypse est classé par la norme NF P 11-300 en tant que matériau rocheux de type R₅₁ (roche saline peu soluble dans l'eau). Son usage est similaire aux roches R₂ (calcaires rocheux) et R₃ (marnes, schistes, argiles) mais il faut prendre en compte leur caractère soluble. Les roches R₅₂, plus solubles que les R₅₁, ne sont pas utilisables en remblais. Il faut noter que ces roches ne sont pas valorisables en couche de forme, toujours à cause de la solubilité [210].

Le titanogypse généré par la neutralisation d'acide sulfurique pendant la production de dioxyde de titane peut être valorisé en remblais. Par exemple, les effluents acides de l'usine Cristal (anciennement Millenium Inorganics Chemicals) de Thann sont traités par Veolia Eau via une neutralisation à la chaux. Deux types de gypse sont ainsi formés :

- le gypse blanc valorisé dans une usine de fabrication du plâtre,
- le gypse rouge qui sert de matériaux de couverture directement sur le site pour limiter la percolation des eaux de pluies à travers les dépôts historiques du site. C'est ce gypse qui donne la couleur caractéristique des lieux. Les opérations de couverture sont prévues pour durer jusqu'en 2035 [211].

Une tonne de TiO₂ produit génère 2,4 tonnes de titanogypse, ce qui montre l'importance du gisement potentiellement valorisable. Pour cela, plusieurs contrôles sont nécessaires et en particulier :

- la teneur en eau et la granulométrie,
- l'analyse chimique et le test de lixiviation,
- le test d'écotoxicité [212, 15].

En parallèle de la production de gypse, la neutralisation des rejets acides de l'usine Cristal, produit également du gaz carbonique que l'entreprise valorise à l'usine PPC voisine, grande consommatrice de ce gaz. Les montants investis depuis 2000 pour la remédiation de l'Ochsenfeld (plaine alsacienne) et la valorisation du gypse s'élèvent à 40 millions d'euros, hors coûts d'exploitation [211].

Le phosphogypse n'est pas adapté à la valorisation en remblais routier. Des essais ont démontré des phénomènes de tassement, fissuration, fragmentation des grains, etc. Il est tout de même utilisable en tant que remblais pour les talus grâce à sa stabilité et son absence d'érosion [15].

De même, le sulfogypse ne peut pas être valorisé en remblais routier (stabilisation des sols pour sous-bassements de routes) en raison du coût de transport et de mise en œuvre élevé. Néanmoins le sulfogypse peut être réutilisé en remblai pour combler les carrières. Par exemple, la carrière de Dugny (55) est composée de 3 bassins de stockage de sulfogypse. Les deux premiers d'une capacité de 190 000 et 460 000 m³ sont déjà complets et le troisième bassin (1 500 000 m³) est toujours en cours d'exploitation [15, 213].

5.2.3.2. Carbonate de calcium

Du carbonate de calcium est produit lors de l'adoucissement des eaux potables.

Suez a, par exemple, développé le réacteur *Gyrazur*. Cette technologie est un lit fluidisé qui permet de décarbonater les eaux avec une forte dureté calcique. L'appareil est constitué de 3 cylindres (Figure 54):

- Chambre de mélange → Mélange des supports de cristallisation, de l'eau brute et de la chaux,
- Zone de réaction → Lieu de précipitation du carbonate de calcium et de décantation des supports de cristallisation,
- Zone de séparation → Collecte et évacuation de l'eau traitée.

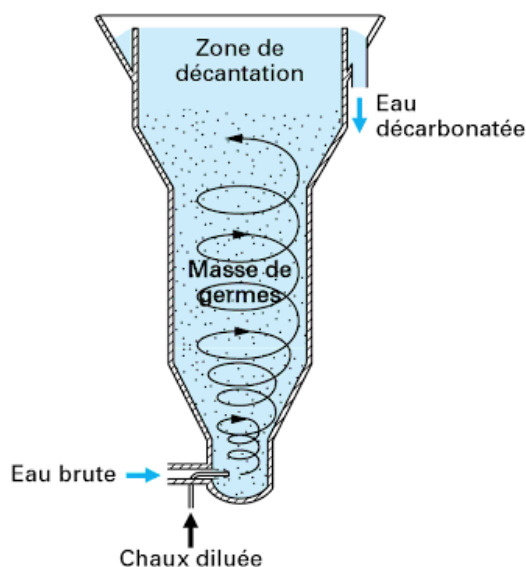


Figure 54 : Schéma du procédé Gyrazur [214]

Les supports de cristallisation sont des grains de sable dont la granulométrie est comprise entre 0,2 et 0,4 mm. Les débits de traitement peuvent être compris entre 50 et 2000 m³/h. Un apport régulier de sable doit être assuré afin de compenser les grains de sables précipités et évacués. Ces derniers peuvent être valorisés en remblais routier ou dans certaines industries. Par exemple, ceux produits dans l'usine de potabilisation de Chenchin Lake (Taiwan) sont recyclés dans l'industrie sidérurgique à hauteur de 34 tonnes par jour [215, 18].

Véolia a également développé son procédé, *Actina*TM, qui fonctionne sur le même principe que *Gyrazur*. De la soude ou de la chaux sont injectées à la base du réacteur dans un lit de sable. Ce sable fait office de germe de cristallisation et la précipitation du carbonate de calcium a lieu à sa surface. Les billes de carbonate de calcium formées (Photo 9) sont ensuite égouttées dans des bennes filtrantes ou des silos adaptés puis valorisées en remblais routier, sous-couche de tranchées de canalisations ou cimenterie [216].



Photo 8 : Billes de carbonate de calcium obtenu avec *Actina*TM [216]

Le carbonate de calcium est également produit par le procédé de décarbonatation électrique. L'eau passe dans une cuve d'électrolyse où le CaCO₃ se cristallise et se dépose au fond de la cuve. La poudre blanche obtenue est récupérée et valorisée en coproduit de remblais routier [215].

5.2.4. Production de verre (Na_2CO_3 et Na_2SO_4)

Dans l'industrie verrière, le carbonate de sodium sert d'apport d'oxyde de sodium. Ce dernier est le fondant qui transforme par réaction chimique la silice en silicate. Le carbonate de sodium est à la fois issu de la synthèse et des carrières. Il doit être très pur. Le chlore et le fluor sont particulièrement surveillés [217, 218, 219]. Les exigences de qualité liées à ce produit ne permettent pas d'utiliser du sel recyclé dont la qualité pourrait être insuffisante voire variable dans le temps.

Le sulfate de sodium joue le rôle d'oxydant dans la phase d'affinage du verre. Lors de la production du verre, le CO_2 , formé en grandes quantités, remonte à la surface du bain. Le sulfate de sodium est utilisé pour accélérer le phénomène selon les réactions suivantes :



En présence de carbone (réducteur) : $2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C} \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2 + \text{CO}_2$

Les bulles de SO_2 formées vont entraîner celles de CO_2 à la surface [217].

En France, le sulfate de sodium utilisé en verrerie est d'origine diverses. Il peut, selon sa qualité, être issu du traitement d'effluents salins. Ses caractéristiques doivent répondre à certaines exigences de qualité notamment sur les teneurs en métaux [220, 218, 219].

Ces exigences sont :

- Faible taux d'humidité <1%,
- Eléments insolubles < 100 ppm (refus à 500 ppm),
- Les éléments radioactifs et métaux lourds sont totalement exclus,
- Pas de particules millimétrique d'aluminium,
- N (NO_3), Fe, Mn, C, Cr, Mo, W, Ce << au %,
- NaCl < 0,1% (refus à 0,15%).

La composition du sulfate de sodium valorisé doit être stable dans le temps avec des proportions connues de Na_2O et SO_3 . La granulométrie est également un critère pris en compte mais les gammes d'acceptabilité sont assez larges [218, 219].

5.2.5. Papeterie (CaCO_3 et Na_2SO_4)

En papeterie, le carbonate de calcium est utilisé avec la pâte à papier lors du mélange. Pendant les étapes de couchage et de calandrage, il se répartit sur la surface du papier puis migre vers les parties externes de la feuille. Il permet ainsi d'obtenir un papier de bonne qualité avec un haut degré de brillance et une plus longue durée de conservation [221]. Ce sel doit être très blanc et pur. Il est donc plus difficile de valoriser le carbonate de calcium issu du traitement d'effluents salins pour cette utilisation [222].

Le sulfate de sodium est utilisé dans le procédé Kraft pour séparer la cellulose de la lignine. Les critères de pureté sont peu élevés, mais ce produit est déjà régénéré, recyclé et parfois excédentaire. Les usines achètent ce sulfate de sodium pour compléter l'alcalinité perdue dans le procédé et emporté par les fibres cellulosiques produites [222].

Cette voie de valorisation peut être étudiée pour les papeteries qui auraient un procédé déficitaire en sulfate de sodium.

5.2.6. Agriculture (gypse, struvite, CaCO_3)

5.2.6.1. Gypse

Les gypses synthétiques peuvent être valorisés, selon leur qualité, en amendement ou en engrais.

Amendement

Le gypse a plusieurs rôles dans le sol [15] :

- Amélioration de la structure des sols argileux en permettant aux argiles de former un réseau de micropores à son contact,
- Echange d'ions pour désaliniser les sols sodiques,

- Correction du pH des sols acides → Le pouvoir neutralisant du calcium est possible après dissolution du SO_4^{2-} qui est absorbé par les végétaux,
- Amélioration du drainage dans le sol,
- Rétention des métaux lourds (sulfogypse).

Dans le cas où des boues à base de gypse issues du traitement d'effluents sont épandues sur les sols agricoles, l'arrêté du 8 janvier 1998 s'applique. Cet arrêté mentionne les valeurs limites que les boues doivent respecter dans le cadre d'un épandage. Les éléments-traces métalliques (ETM) et les composés-traces organiques (CTO) sont en particulier contrôlés (Tableau 41).

Tableau 41 : Valeurs limites autorisées dans les boues pour les paramètres ETM et CTO selon l'arrêté du 8/01/1998.

Eléments		Valeurs limites en mg/kg de Matière Sèche (MS)
ETM	Cd	10
	Cr	1 000
	Cu	1 000
	Hg	10
	Ni	200
	Pb	800
	Zn	3 000
	Cr + Cu + Ni + Zn	4 000
CTO	Total des 7 principaux PCB	0,8
	Fluoranthène (HAP)	5
	Benzo-fluoranthène (HAP)	2,5
	Benzopyrène (HAP)	2

De plus, l'arrêté du 8 janvier 1998 fixe des critères d'innocuité du point de vue microbiologique, ainsi que des critères de qualité agronomique : MS, Matière organique, pH, azote total, azote ammoniacal, rapport C/N, phosphore total (en P_2O_5), potassium total (en K_2O), calcium total (en CaO), magnésium total (en MgO), oligo-éléments (B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn), etc.

Selon le Code de l'Environnement, un **plan d'épandage** doit être réalisé. Ce plan est composé:

- d'une étude préalable → caractéristiques des boues, du sol et les modalités techniques,
- d'une synthèse des activités d'épandage → parcelles, caractéristiques des boues, du sol, etc,
- d'un programme prévisionnel annuel → Description des parcelles réceptrices (caractéristiques et cultures),
- d'un bilan annuel de programme d'épandage → Suivi de la qualité des épandages (caractéristiques, origine, provenance) [223].

Le gypse peut potentiellement être valorisé comme amendement sous réserve qu'il respecte les réglementations précitées et que des sols agricoles, géographiquement proches du lieu de production, puissent accepter ces boues.

Engrais

Le gypse peut servir d'engrais soufré mais cette voie de valorisation est très peu utilisée car le soufre des engrais sur le marché est plus facile d'utilisation. C'est également un réactif pour fabriquer du sulfate d'ammonium [15].

5.2.6.2. Carbonate de calcium

Les techniques de décarbonatation de l'eau potable permettant la valorisation de carbonate de calcium en tant que matériau de construction sont présentées au §5.2.3.2 (*Gyrazur* et *Actina*).

Le carbonate de calcium peut aussi être valorisé, selon sa qualité, en tant qu'amendement calcaïque pour l'agriculture.

Lors de la décarbonatation en décanteur à recirculation de boue, le calcaire est précipité sous forme de carbonate de calcium à l'aide de chaux ou de soude. Après décantation, l'eau est récupérée en surface et filtrée. Une partie des boues est recirculée et l'autre est déshydratée. Ces boues de carbonate de calcium peuvent être utilisées en tant qu'amendement calcique ou compostées en mélange avec des boues de station d'épuration [215].

Dans le cas où ces boues sont épandues, elles sont soumises aux prescriptions liées à l'épandage selon l'arrêté du 8 janvier 1998 et le Code de l'Environnement résumées dans le §5.2.6.1.

5.2.6.3. Struvite

La struvite ($MgNH_4PO_4$) est un minéral riche en phosphore ce qui lui confère une valeur agricole. C'est en effet un engrais stable dont le pouvoir fertilisant est équivalent aux engrais TSP (superphosphate triple) et SSP (superphosphate simple), du commerce, et supérieur aux phosphates naturels [224].

Les caractéristiques chimiques de la struvite sont présentées dans le Tableau 42 :

Tableau 42 : Caractéristiques chimiques principales de la struvite [224]

N	P ₂ O ₅	K ₂ O	MgO	Eau libre	MO
5 %	25 %	0 %	17 %	10 %	10 %

Deux procédés de précipitation de la struvite (réaction Figure 55) sont commercialisés par Veolia et Naskeo environnement. Ces procédés permettent de déphosphater un effluent tout en récupérant un sel valorisable en agriculture.

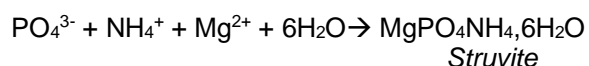


Figure 55 : Réaction de précipitation de la struvite

STRUVIA™ (Veolia)

Le procédé STRUVIA™ de Veolia est basé sur le principe de précipitation du phosphore sous forme de struvite. Les effluents phosphorés sont introduits dans un Turbomix (breveté par Veolia Water Technologies) où la struvite précipite grâce à l'augmentation du pH et à l'injection de sel de magnésium ($MgCl_2$). Le mélange est ensuite dirigé vers un décanteur lamellaire pour séparer la struvite. Celle-ci est égouttée et stockée avant son conditionnement et les effluents sont traités sur place ou en station d'épuration [225].

Cette technologie peut être installée dans les stations d'épuration municipales, des industries agroalimentaires ou de l'agrochimie ou encore dans des usines de méthanisation.

En 2013, une unité prototype a été installée sur la station d'épuration de Bruxelles Nord dans le cadre du projet européen P-rex. Ce projet a pour objectif d'évaluer les performances de différents procédés de récupération du phosphore dans les eaux usées. Le but final est de pouvoir diminuer les quantités de phosphore dans les rejets et d'obtenir des produits valorisables [226]. Les rendements d'élimination du phosphore pour le procédé STRUVIA™ étaient supérieurs à 85%. Au Japon, les distilleries de Hakusyu et de Kyoto utilisent ce procédé dans leurs stations de traitement d'eaux usées [227].

Naskeo [224]

Le procédé développé par *Naskeo environnement* est principalement destiné aux stations d'épurations pour diminuer la quantité de phosphore rejeté dans le milieu récepteur et réduire les consommations de matières (réactif) et d'énergie.

Le développement de ce procédé a débuté en 2007 en laboratoire puis un pilote à l'échelle industrielle a été mis en place à la station d'épuration de Castres en 2014. Cette station de 130 000 équivalent habitants était dans l'obligation d'améliorer ses performances de traitement du phosphore, la limite de rejet passant de 2 mg/L à 1 mg/L en 2017. Le procédé de déphosphatation biologique ne permettait pas d'atteindre cette nouvelle limite de rejet.

Le procédé Naskeo (Figure 56 et Tableau 43) fonctionne en continu sur les jus de déshydratation issus des filtres à bandes. De l'oxyde de magnésium, sous-produit de l'industrie du magnésium, est mélangé à l'effluent. L'augmentation du pH et la réaction entre le magnésium et les phosphates provoque leur précipitation. En sortie du réacteur, 85 à 90% du phosphore est abattu, produisant 35 tonnes de struvite par an.

Capacité de traitement nominale	
Débit moyen traité	90 m ³ /j
Phosphore récupéré	12 kg P/j
Production de struvite	90 kg/j
Abattement du phosphore	85%

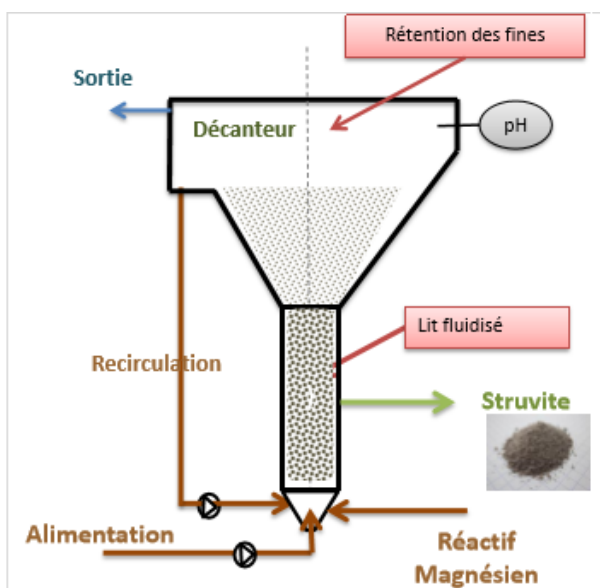


Tableau 43 : Capacité de traitement nominale

Figure 56 : Schéma du procédé de Naskeo de la Station de Castres

Ce procédé est encore à l'état d'innovation avec une seule référence de taille industrielle en France. Il est limité dans son développement par l'absence de normes européennes et françaises sur la valorisation de la struvite produite. Ce sel est actuellement stocké par la station d'épuration.

A terme, la struvite pourrait être valorisée en engrais. Des tests ont montré que les teneurs en éléments chimiques sont constantes au cours du temps ce qui démontre la stabilité du produit. De plus, elle apporte le phosphate nécessaire à la croissance des plantes et son évaluation écotoxicologique ne montre pas d'effets négatifs sur les milieux terrestre et aquatique.

5.2.7. Synthèse

La valorisation des sels est possible dans certaines industries mais encore difficile dans d'autres domaines. Les critères d'acceptabilité en vue de leur valorisation ainsi que la proximité géographique entre le site producteur et utilisateur représentent les contraintes les plus importantes.

Le Tableau 44 synthétise les différentes voies de valorisation possibles pour les sels issus du traitement des effluents salins. Les solutions qui apparaissent comme les plus avancées ont été développées précédemment.

Tableau 44 : Voies de valorisation des sels en fonction du secteur

	Fondant routier	Industrie chimique	Matériaux de construction	Production de verre	Papeterie	Agriculture	Métallurgie	Agro-alimentaire	Traitement de l'eau	Comblement des mines de sel
Chlorure de sodium	Matière première	Fabrication de NaOH, Cl ₂ et H ₂ Fabrication de Na ₂ CO ₃						Alimentation ¹³		
Chlorure de calcium	Matière première		Stabilisateur de béton ¹³			Remédiation des sols sodiques ¹³				
Sulfate de sodium		Lessive Détergent ¹⁴		Oxydant	Procédé Kraft	Remédiation des sols calcaires ¹⁴				
Carbonate de sodium		Savon Détergent Lessive		Fondant					Précipitation ¹⁴	
REFIOM										Matière première
Sulfate de calcium (Gypse)			Ciment Plâtre Remblai			Remédiation des sols sodiques ¹³			Revêtement des bassins d'évaporation ¹³ Déshydratation des boues	
Carbonate de calcium		Peinture ¹³ Caoutchouc ¹³ Encres ¹⁴ spéciales Mastic ¹⁴	Ciment Remblai		Brillance et conservation du papier	Amendement calcique			Produit de précipitation ¹³	
Struvite						Engrais				
Hydroxyde de		Retardateur de flamme					Matière première ¹⁴	Alimentation animale ¹⁴	Produit de précipitation ¹⁴	

¹³ [52]

¹⁴ [251]

	Fondant routier	Industrie chimique	Matériaux de construction	Production de verre	Papeterie	Agriculture	Métallurgie	Agro-alimentaire	Traitement de l'eau	Comblement des mines de sel
magnésium (Mg(OH)₂)		Neutralisant acide ¹⁴								
Soude caustique (NaOH)		Ajustement du pH ¹⁴								
Hypochlorite de sodium (NaOCl)		Désinfection ¹⁴							Chloration ¹⁴	
Chlorate de sodium (NaClO₄)		Fabrication de dérivés chimiques ¹⁴			Fabrication du dioxyde de chlore (blanchiment) ¹⁴					
Chlorure d'ammonium (NH₄Cl)						Fertilisant ¹⁴	Matière première ¹⁴			
Bicarbonate de sodium (NaHCO₃)		Retardateur de flamme Neutralisaton acides et bases ¹⁴						Alimentation ¹⁴		

Développé dans la partie 5.
Valorisation des sels

La valorisation des sels recyclés en alimentation ne concernera que des sels très purs issus de procédés ne mettant pas en œuvre de produits chimiques ou matériaux pouvant avoir un impact sur la santé animale ou humaine.

5.3. Stockage des sels non valorisables

Les sels ne pouvant pas être valorisés, parce qu'ils ne répondent pas aux critères requis ou parce que leur valorisation n'est pas encore possible, doivent être stockés dans des installations autorisées. Il s'agit des installations de stockage de déchets dangereux ou non dangereux ou des anciennes mines de sel.

5.3.1. Comblement des mines de sel

En Allemagne, les anciennes mines de sel sont utilisées pour le stockage des déchets. Il existe deux solutions : le stockage (1) et la valorisation (2). Le stockage concerne des déchets toxiques et solubles alors que la valorisation concerne des résidus d'épuration des fumées pour sécuriser les sous-sols [228, 229].

- (1) Les déchets stockés sont conditionnés dans des big bags, barils et containers en acier. Ils sont transportés dans les cavités et classés en fonction de leur composition (arsenic, mercure, furanes, etc) à 700 m de profondeur. Les déchets liquides, radioactifs, explosifs ou pouvant réagir avec la roche sont refusés. Chaque déchet arrivant sur le site est analysé en laboratoire pour évaluer son acceptabilité et sa destination. Des échantillons de déchets sont conservés sous terre ce qui permet de connaître les produits stockés.

Les compartiments sont séparés par des murs de briques (Photo 9), les déchets stockés peuvent toutefois être extraits de la mine si une solution de valorisation est trouvée [229].



Photo 9 : Stockage des déchets toxiques [229]

- (2) La valorisation des résidus d'épuration des fumées est une forme de stockage mais aussi une solution à la fragilisation des sous-sols exploités. Une partie du flux de déchets est utilisée pour fabriquer une saumure et l'autre fraction est conditionnée en big bags. Ces sacs sont disposés dans les cavités et la saumure sert à combler les espaces vides, comme illustré par la Photo 10 [228].

Il faut préciser que le Conseil d'Etat français considère depuis 2009 que l'utilisation de REFIOM en tant que remblais des mines de sel peut être considérée comme une opération de valorisation et non d'élimination (contentieux n°308711 – SIAVED) [187].



Photo 10 : Stockage des résidus d'épuration des fumées [228]

Les critères de non acceptabilité des déchets sont présentés dans le Tableau 45 pour les filières de stockage et de valorisation.

Tableau 45 : Déchets refusés en mine de sel [230] [231]

Stockage (1)	Valorisation (2)
Radioactifs > 5 Bq Liquides Infectieux Non identifiés ou nouveaux (issus de recherches) Pneus Odorants Biodégradables Pouvant réagir avec la roche, augmenter de volume, former des gaz ou des matières auto-inflammables Explosifs ou inflammables	Contenant des grumeaux, gros morceaux, matières à angles vifs Corps étrangers Dégageant des gaz explosifs ou toxiques Formant des poussières Température > 80°C

Le prix du stockage (1) dépend de plusieurs variables notamment le tonnage, le type de déchet (nature, humidité...) et son conditionnement (citerne, baril, etc). Il est estimé entre 200 et 250 €/t [232].

Pour la solution de valorisation (2), le prix peut être inférieur selon la qualité du résidu. Il est généralement de l'ordre de 85 €/t. Ce prix n'est défini qu'après analyse préalable de l'échantillon.

5.3.2. Installation de stockage de déchets dangereux (ISDD)

Les sels doivent être stabilisés avant leur stockage en ISDD afin de minimiser la dissolution des sels dans le temps.

Les sels peu solubles (sulfate de calcium, fluorure de calcium, phosphate de calcium) peuvent être enfouis sans stabilisation à condition qu'ils ne contiennent pas de polluants. Ils pourraient même être stockés en installation de stockage de déchets non dangereux.

Les sels de calcium solubles et les sels solubles non calciques (ex. NaCl) doivent être stabilisés [233].

Les coûts de traitement pour des sels sans stabilisation sont de 180 à 200 €/t contre 250 à 300 €/t pour un stockage avec stabilisation [233].

Il existe plusieurs procédés de stabilisation dépendant du liant utilisé [234] :

- Liant hydraulique (chaux, ciment, réactifs pouzzolaniques, silicates, argile, charbon, etc) → Le déchet est incorporé avec le liant, de l'eau et parfois des adjuvants. La préparation est ensuite disposée sous forme de couches ou de blocs.
- Liant organique (bitume, thermoplastique) → Ce liant est utilisé pour les déchets nucléaires et dangereux. Le déchet doit d'abord être séché puis mélangé dans la matrice chauffée. Le mélange est homogénéisé, conditionné et refroidi.

La vitrification est un autre procédé plus récent qui fait appel à de la fusion électrique, par induction, torche à plasma ou oxycombustion. Une matrice vitreuse est obtenue par fusion à très haute température mais c'est un procédé énergivore et délicat à utiliser [234].

Les déchets salins non valorisables sont enfouis en mine de sel ou en ISDD. Le comblement des mines de sel est une solution qui permet à la fois de stocker les déchets définitivement ou non et de consolider les sous-sol. Le stockage en ISDD est la solution ultime.

6. Retours d'expériences

Les procédés de traitement développés dans ce rapport sont appliqués dans divers secteurs industriels. Ce chapitre présente quelques exemples de filières de traitement des effluents salins afin d'illustrer l'enchaînement des procédés de traitement pour épurer un effluent et potentiellement valoriser des sels.

6.1. Centrale thermique à charbon de Changxing [235, 236, 95]

Le groupe Huaneng a conçu une centrale thermique à Changxing dans la province chinoise de Zhejiang. La centrale dispose d'une station d'épuration qui traite les eaux d'épuration des gaz et les purges de la tour de refroidissement. Les contraintes réglementaires applicables sont très strictes tant du côté des prélèvements d'eau que des rejets. La station d'épuration, installée en 2015 par la société Oasys, a ainsi été basée sur le principe du zéro rejet liquide (ZLD) en réutilisant l'eau recyclée pour alimenter la chaudière. Elle intègre notamment un procédé d'osmose directe dit FO MBC (membrane brine concentrator) selon la filière présentée en Figure 57.

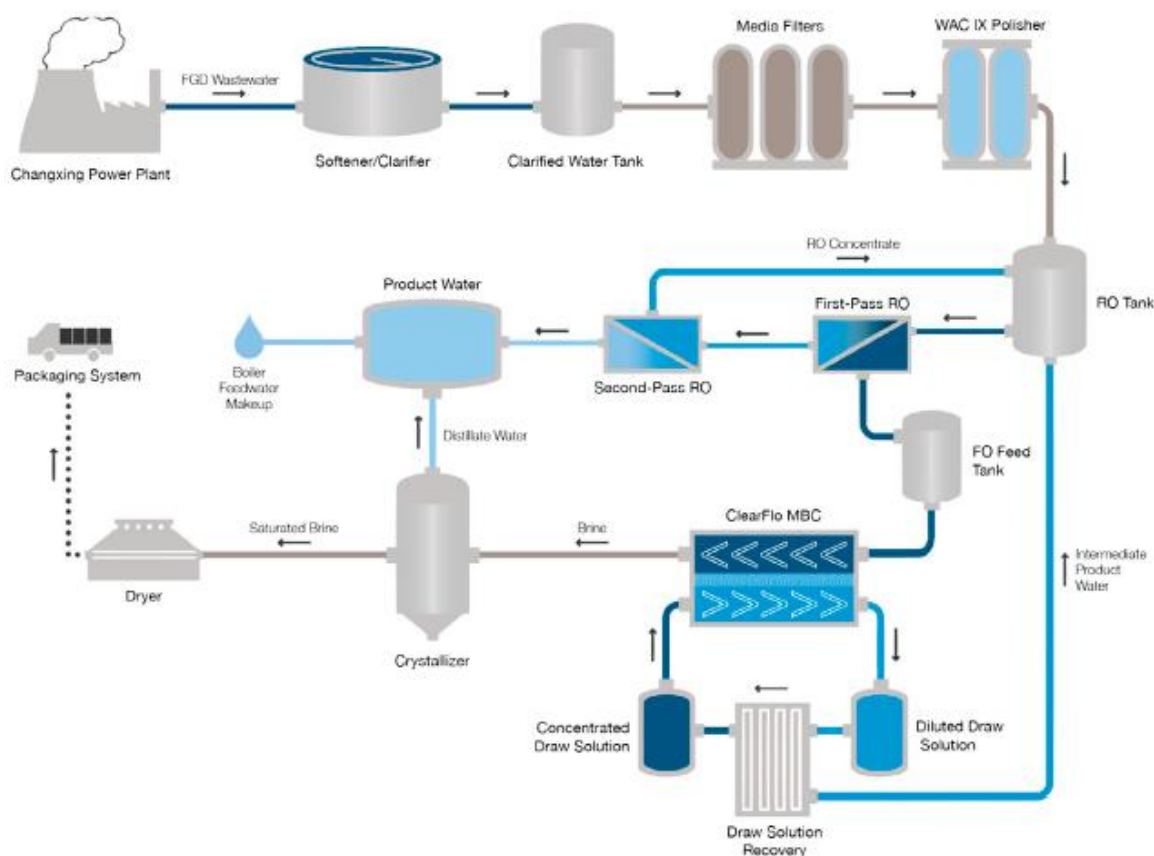


Figure 57 : Schéma de l'installation de traitement des eaux usées de la centrale thermique de Changxing

Différentes étapes de traitement se succèdent jusqu'à l'obtention d'un sel :

- Prétraitement
 - Adoucissement pour éviter l'entartrage,
 - Filtration sur filtre multimedia,
 - Décarbonatation avec une résine échangeuse de cations faibles.
- Traitement par osmose inverse pour pré concentrer l'eau et purifier celle en sortie du procédé FO MBC,
- Concentration par FO MBC.

Le traitement par l'osmose inverse à une et deux passes permet de récupérer entre 75 et 85% d'eau épurée qui peut être réutilisée. Le retentât est pré-concentré par le procédé d'osmose directe avant un cristalliseur. Celui-ci traite un flux de 2,5 m³/h à un pH de 8 à 8,5 et permet d'obtenir un résidu à 220 000 mg/L, ou plus, de solides totaux dissous (TDS).

Un système de centrifugation et séchage à l'air élimine l'eau résiduelle (à moins de 0,5%) et produit des cristaux à plus de 95% de NaCl et de Na₂SO₄. Ces sels sont mis en sacs et vendus aux industries chimiques de la région.

Le procédé FO MBC dont le schéma de principe est présenté en Figure 58 intègre d'une part l'osmose directe et d'autre part le système de régénération de l'agent osmotique (draw solution) par évaporation.

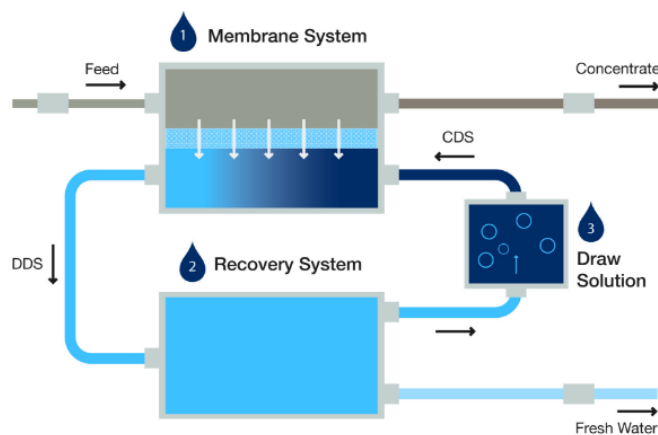


Figure 58 : Principe du procédé MBC™ [237]

DDS : Diluted Draw Solution

CDS : Concentrated Draw Solution

La consommation d'énergie du MBC™ dépend principalement du procédé de récupération de l'agent osmotique. L'agent osmotique utilisé étant le carbamate d'ammonium (électrolyte majeur de NH₃ et CO₂ dans la solution), il faut chauffer la solution entre 45 et 65°C au-dessus de sa température d'entrée pour évaporer l'agent osmotique et ainsi récupérer l'eau dessalée. L'agent osmotique est ensuite récupéré et recyclé par recondensation du NH₃ et du CO₂. Pour le cas de Changxing, la vapeur sert d'énergie pour l'étape d'évaporation. L'étape de refroidissement est réalisée à l'eau. Le besoin global en énergie est de 90 kWh_{th}/m³ d'eau à traiter.

Les performances de l'installation pour la première année de fonctionnement sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 46 : Performances de l'installation de traitement des eaux

Paramètre	Effluent	Entrée OI	Entrée OD	Entrée Cristalliseur	Eau traitée
pH	9,4-10,2	9,5-11,0	9,5-11,6	9,5-9,8	9,9-10,9
Na (mg/L)	1 400-2 000	3 460-6 800	14 000-21 000	57 000-85 000	8,7-19,2
Ca (mg/L)	60-600	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 0,05
Mg (mg/L)	150-650	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 0,05
SiO ₂ (mg/L)	10-80	5-37	26-137	200-300	< 0,10
Cl (mg/L)	1 700-3 000	2 600-4 800	8 000-16 000	37 000-59 000	5,5-15,2
SO ₄ (mg/L)	1 500-3 500	1 500-3 500	8 000-15 000	33 000-45 000	0,3-1,1
HCO ₃ (mg/L)	40-120	210-620	1 000-3 300	7 300-20 800	3,0-10,1
CO ₃ (mg/L)	15-45	390-805	2 000-4 200	1 300-6 200	5,5-11,0
Conductivity (mS/cm)	9,0-13,9	11,9-14,8	47-65	128-149	0,06-0,17
TDS (mg/L)	6 500-11 500	8 700-16 000	43 000-64 500	155 000-220 000	36-49

L'osmose inverse est utilisée pour affiner la qualité de l'eau en sortie d'osmose directe et éliminer les solutés non volatils (ex. alcalinité). L'eau traitée est ainsi de très bonne qualité avec une concentration en TDS inférieure à 100 mg/L.

Une synthèse de ce retour d'expérience est présentée ci-après.

Synthèse

Centrale thermique à charbon	
Localisation	Changxing (Chine)
Contexte	Fortes contraintes réglementaires applicables tant sur les prélèvements que sur les rejets
TDS _{effluent}	6 500 – 11 500 mg/L
TDS _{eau traitée}	< 100 mg/L
Procédés en jeu	Prétraitement, Osmose inverse à une et deux passes, Osmose directe, MBC, Cristalliseur
Performances	Station de type ZLD Elimination de la salinité dans l'eau traitée > 99% sur les sels (TDS) L'osmose inverse permet de récupérer 75 à 85% du flux La centrifugation produit des cristaux à plus de 95% de NaCl et de Na ₂ SO ₄ . Un sécheur élimine l'eau résiduelle.
Eau traitée	Alimentation de la chaudière de l'usine
Sels	Vente à des industries chimiques
Fournisseur	Oasys

6.2. Usine de teinture textile en Inde [238]

Les rejets polluants dans les rivières indiennes doivent être réduits pour améliorer la qualité de l'eau. Les industries générant des effluents polluants telles que les teintureries et les tanneries sont contraintes à installer des stations de type ZLD. La teinturerie de Arulpuram près de Tirupur en Inde a développé une filière de recyclage de toutes ses eaux de process supprimant les rejets dans la rivière Noyyal.

Les eaux usées de l'usine sont chargées en DCO, matières dissoutes (10 000 mg/L), colorants et éléments biologiques. La société Twic (Tamilnadu Water Investment Co, Ltd) a mis en place une station de recyclage de l'eau en 2008 sur le site de l'usine.

La station, d'une capacité de 5 500 m³/j, traite un flux de 3 750 m³/j correspondant aux rejets de 15 machines de teinture. L'eau usée subit, avant affinage, les étapes de prétraitement et traitement suivantes :

- Homogénéisation,
- Neutralisation,
- Traitement biologique par boues activées,
- Clarification,
- Ajout de NaClO et H₂SO₄,
- Filtration sur quartz, résine anions faibles puis cations faibles,
- Ultrafiltration,

L'effluent est ensuite traité par osmose inverse. Le rétentat est concentré par évaporation à CMV produisant une saumure et un condensat (eau traitée). La majorité de la saumure générée est traitée par résine échangeuse d'ions pour éliminer les colorants et diminuer sa dureté. L'excès de saumure est concentré dans un Evaporateur multiple-effets (MEE) puis dans un cristalliseur. Les sels obtenus sont centrifugés pour être réutilisés et la liqueur résiduelle est traitée dans un second évaporateur MEE. Le schéma complet de l'installation de traitement est présenté en Figure 59.

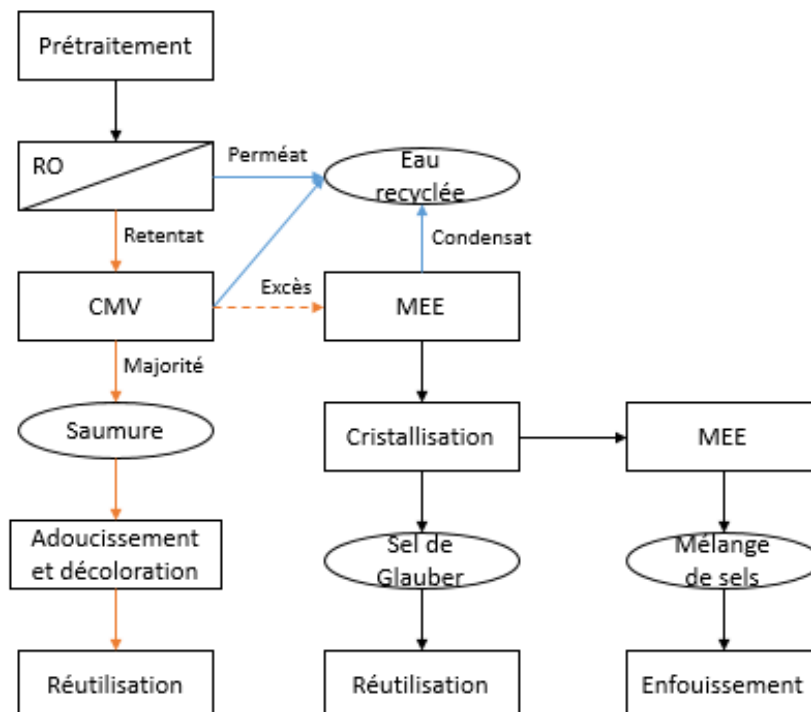


Figure 59 : Schéma de la filière de traitement [238]

L'eau est réutilisée à 95 - 98% dans l'usine.

La proportion de sel récupérée après cristallisation s'élève entre 80 et 90% du sel présent dans les effluents. Une proportion de 20 à 30% du sel est du sulfate de sodium (sel de Glauber, pureté 98,5%) dont une partie est réutilisée dans le procédé et l'autre est vendue.

Le sel restant est un mélange qui est pour le moment évacué en installation de stockage des déchets, mais des recherches sont en cours pour en récupérer la fraction valorisable. Dans les nouvelles installations de teinture de l'usine, du chlorure de sodium est récupéré par nanofiltration.

Les tableaux ci-après présentent les performances de la filière de traitement et les coûts associés.

Tableau 47 : Performances de traitement [238]

Paramètres	Entrée	Eau recyclée	Saumure issu de l'évaporateur CMV
pH	9,0	7,0	5,5
TDS (mg/L)	6 744	282	103 972
Cl ⁻ (mg/L)	734	45	10 976
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	3 142	52	56 459
DBO (mg/L)	251	LD	129
DCO (mg/L)	1 034	LD	178
CaCO ₃ (mg/L)	111	Néant	

Tableau 48 : Coûts opératoires et gains de l'installation (taux de conversion moyen 2014, 1€ = 82Rs) [238]

Gains (eau et sulfate de sodium recyclés)	1,6 €/m ³
Coûts opératoires (brut)	1,8 – 2,4 €/m ³
Coûts opératoires (net) (= brut - gains)	0,2 – 0,8 €/m ³

Les coûts opératoires correspondent aux consommations d'énergie et de produits chimiques, à l'enfouissement du mélange de sels et à la maintenance. Les gains sont liés à la réutilisation de l'eau traitée et à la vente des sels.

Le coût de traitement des effluents de la teinturerie est par conséquent de 0,2 à 0,8 €/m³.

Les caractéristiques de la filière sont synthétisées ci-après.

Synthèse

Usine de teinture textile	
Localisation	Arulpuram (Inde)
Contexte	Fortes contraintes réglementaires applicables sur les rejets
TDS _{effluent}	6 744 mg/L
TDS _{eau traitée}	282 mg/L
Procédés en jeu	Osmose inverse, CMV, MEE, Cristalliseur
Performances	Station de type ZLD Récupération de l'eau à 95 – 98% Régénération de 50 à 60% des sels présents dans l'effluent
Eau traitée	Réutilisation dans l'usine
Sels	Sulfate de sodium : réutilisé en partie et vendu
Fournisseur	Twic

6.3. Usine de transformation du charbon en produits chimiques (Chine)

[239]

Une industrie chinoise (Shenhua Xinjiang) de transformation du charbon en produits chimiques (CTX) a chargé la société Aquatech de construire une installation de traitement des effluents permettant la réutilisation d'eau dans le cadre d'un rejet zéro liquide. Cette réalisation permet à l'entreprise de réduire son empreinte carbone et eau, et assure sa conformité réglementaire.

La filière de traitement mise en place est la filière dite AquaEZ™, composée de 3 technologies :

- HERO™, procédé d'osmose inverse associé à un prétraitement pour l'abattement de la dureté et du CO₂,
- HEVAP™, procédé d'évaporation associé à un adoucissement en prétraitement,
- un cristalliseur.

La filière de traitement est schématisée en Figure 60.

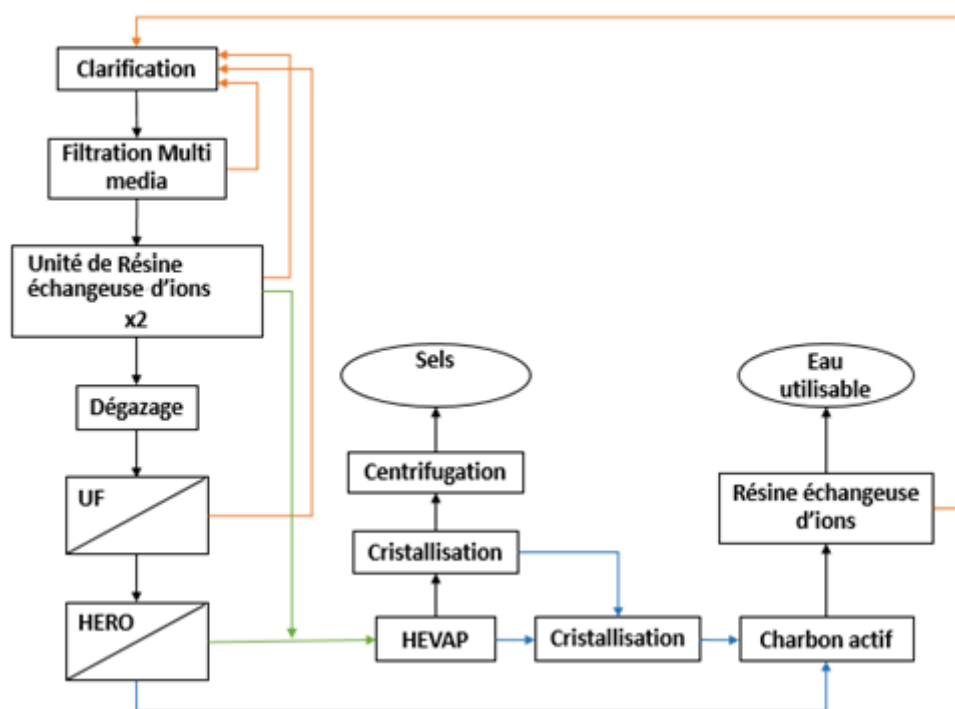


Figure 60 : Schéma de la filière de traitement [239]

L'effluent a un fort potentiel d'entartrage et d'encrassement nécessitant un prétraitement par adoucissement à la chaux (clarification) et résines échangeuses d'ions. L'eau passe ensuite dans une tour de dégazage puis dans le module d'ultrafiltration avant la filtration par HERO™ pour éliminer les éléments organiques et les graisses.

Le perméat de filtration est affiné par un filtre à charbon actif et une résine échangeuse d'ions (cations forts) pour permettre sa réutilisation.

Le rétentat est concentré dans l'évaporateur HEVAP™ puis dans un cristalliseur. La saumure très concentrée en sortie est centrifugée afin de produire les sels qui sont éliminés dans le respect de la réglementation en vigueur. Les distillats sont aussi affinés par filtration sur charbon actif et résine échangeuse d'ions.

Les performances de traitement sont présentées dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Caractéristiques des eaux en entrée et en sortie de traitement [239]

Paramètres	Entrée	Sortie	Performance
TDS (mg/L)	6 057	≤ 20	≥ 99%
DCO (mg/L)	149,6	< 5	> 96%
Dureté : CaCO ₃ (mg/L)	880	≤ 3	≥ 99%
Fluorures (mg/L)	25	< 0,5	> 98%
SiO ₂ (mg/L)	91	< 1	> 99%
Chlorures (mg/L)	1 465	≤ 30	≥ 98%
Sulfates (mg/L)	737	≤ 30	≥ 96%
Sodium (mg/L)	2 241	< 35	> 98%

Ce procédé présente des rendements de plus de 99% pour les TDS dont la concentration en entrée est supérieure à 6 000 mg/L.

La synthèse suivante résume les caractéristiques de la filière.

Synthèse

Usine de transformation du charbon	
Localisation	Province Xinjiang (Chine)
Contexte	Contraintes réglementaires applicables sur les rejets
TDS _{effluent}	6 057 mg/L
TDS _{eau traitée}	< 20 mg/L
Procédés en jeu	HERO, HEVAP, Cristallisation
Performances	Station de type ZLD Rendements supérieurs à 96% sur la salinité
Eau traitée	Réutilisation dans l'usine
Sels	Éliminés
Fournisseur	Aquatech

6.4. Conserverie d'olives en Californie [240]

La conserverie Oberti à Madera en Californie produit des olives en conserve et de l'huile d'olive. Historiquement, les eaux usées étaient stockées dans des lagunes d'évaporation. Le durcissement des contraintes réglementaires et la présence de sels dans les eaux souterraines (stockages non suffisamment étanches) a nécessité de reconsidérer le mode de traitement des effluents.

Il a été choisi de mettre en place une station de traitement basée sur le principe de zéro rejet liquide (Figure 61).

Cette station doit traiter 6 flux distincts :

- L'eau de stockage des olives,
- Les eaux de ruissellement,
- L'eau du procédé « Huile d'olive »,
- L'eau du procédé « Olives en conserve »,
- L'eau de curage à pH faible à neutre,
- L'eau de curage à pH élevé.

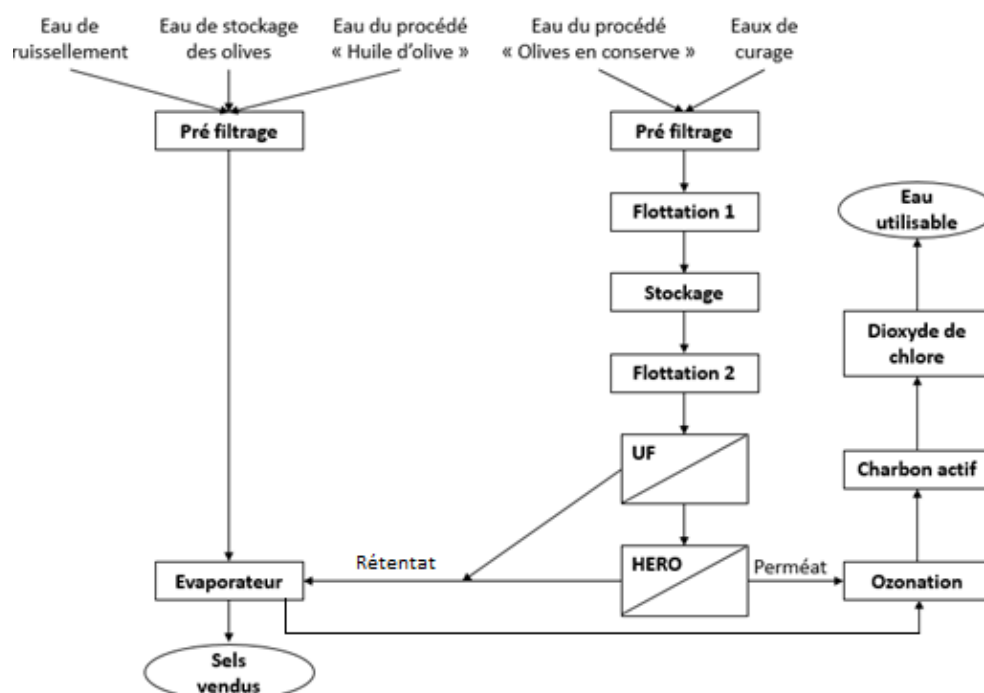


Figure 61 : Schéma de la filière de traitement [240]

La saumure utilisée pour le stockage des olives, l'eau du procédé de production et les eaux de ruissellement sont préfiltrées et traitées directement dans un évaporateur. Les eaux de curage et les eaux usées de conserverie sont traitées par ultrafiltration et osmose inverse (HERO™). Ces membranes de type spiralées sont soumises à des contraintes élevées pour cette application. Les effluents vont donc subir deux traitements successifs par flottation pour augmenter leur durée de vie en éliminant les graisses et les matières solides.

Après l'ultrafiltration et l'osmose inverse, les deux rétentats sont traités par évaporation avec les 3 premiers effluents.

Un traitement par ozonation, charbon actif et dioxyde de chlore permet d'améliorer la qualité de l'eau régénérée afin de la réutiliser dans les procédés de production de l'usine.

Les sels récupérés par l'évaporateur sont vendus pour la nutrition animale.

Les performances de traitement de chaque procédé sont présentées dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Performances de traitement [240]

Paramètres	Effluent	Sortie Préfiltration	Sortie Flottation 1	Sortie Flottation 2	Sortie UF	Sortie OI
Huile et graisses (mg/L)	450	400	15	3	2	0
MES (mg/L)	900	500	20	4	1	0
DCO (mg/L)	8 000	7 600	3 800	3 200	2 900	45
Microorganismes (cfu/mL)	3 000 000	3 000 000	800 000	200 000	4 000	50

L'usine californienne a fermé il y a quinze ans pour raisons économiques.

Une synthèse de la filière est présentée ci-après.

Synthèse

Conserverie d'olives	
Localisation	Madera (Californie)
Contexte	Contraintes réglementaires applicables sur les rejets
MES _{effluent}	900 mg/L
MES _{eau traitée}	0 mg/L
Procédés en jeu	Flottation accélérée à bulles, HERO™ (Osmose Inverse), Evaporation
Performances	Station de type ZLD Rendements supérieurs à 99% sur les huiles et graisses, MES et DCO
Eau traitée	Réutilisation dans l'usine
Sels	Vendus pour la nutrition animale
Fournisseur	Clean Water Technology

6.5. Industrie minière Debiensko en Pologne [241, 242]

Le rejet des eaux de drainage des mines a entraîné un important problème de pollution des rivières polonaise. Celles-ci ne pouvaient plus être utilisées pour les activités économiques et la production d'eau potable. Pour lutter contre ce problème, la mine de charbon Debiensko traite ses eaux de drainage avec un système de type zéro rejet liquide.

L'unité de désalinisation (Figure 62) traite plus de 14 000 m³/j d'effluent avec un taux de TDS entre 8 000 et 115 000 mg/L et produit 10 000 m³/j d'eau potable et 4 500 m³/j de distillat.

L'eau est d'abord prétraitée pour préserver les membranes :

- Dosage des algicides,
- Décantation,
- Désinfection,
- Floculation et contrôle du pH,
- Filtration multimédia.

Ce prétraitement génère une eau qui est transférée vers la suite du traitement et une boue qui est épaissie avant stockage en installation de stockage.

L'effluent est ensuite filtré par microfiltration à deux passes puis une unité d'osmose inverse. Le perméat pourra être utilisé, après traitement tertiaire, comme eau potable. Le rétentat contenant 80 000 à 90 000 mg/L de TDS est concentrée dans un évaporateur à CMV jusqu'au point de cristallisation du NaCl. Des billes de sulfate de calcium sont mélangées à l'effluent pour servir de support de cristallisation aux sels. Cet ensemencement permet de maintenir les sels en suspension évitant ainsi leur cristallisation sur les surfaces d'échange de l'évaporateur. Les billes sont recyclées par des hydrocyclones et l'effluent concentré passe dans un clarificateur lamellaire pour retenir le sulfate de calcium en suspension. Le distillat produit est réutilisé en intégralité, en partie dans le système de production d'énergie et de chaleur.

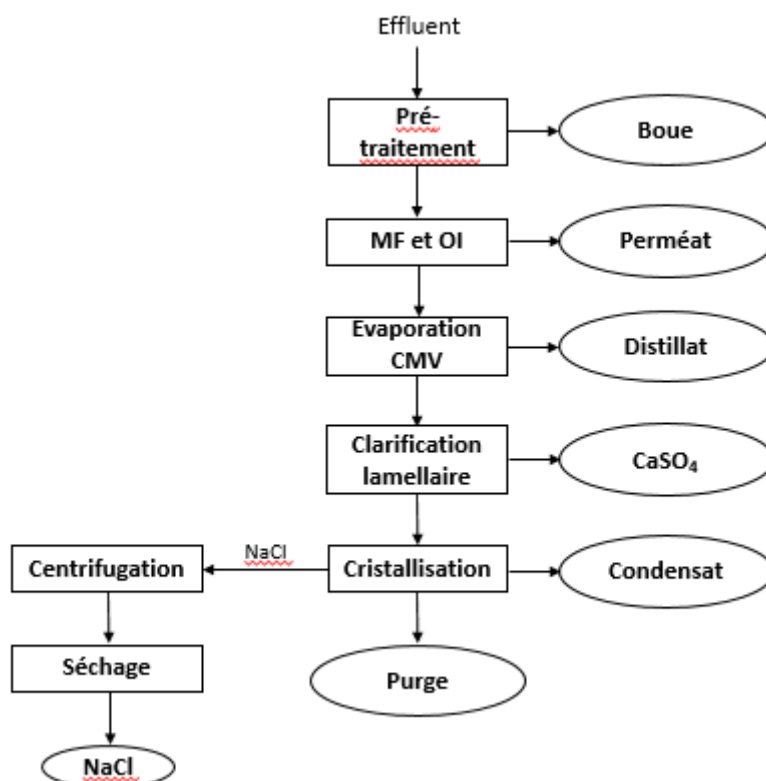


Figure 62 : Schéma de la filière de traitement de Debiensko

Le NaCl cristallisé est centrifugé puis séché. Ces sels ont une qualité et une pureté uniformes (99,5%) et sont vendus sous forme de sel de table et pour le marché de l'industrie chimique.

À l'heure actuelle, la purge de cristalliseur est stockée dans un réservoir en attente de trouver une solution de traitement. Les scientifiques et les ingénieurs polonais de l'Institut central des mines de Katowice ont effectué des recherches pour le traitement de ces purges. Des essais ont été conduits sur pilotes sur différentes technologies afin de récupérer des sels valorisables :

- précipitation du sulfate de calcium,
- cristallisation thermique du chlorure de sodium,
- absorption/désorption de l'iode et du brome,
- et enfin des précipitations successives pour récupérer la carnallite et le chlorure de magnésium.

D'autres options sont étudiées pour éliminer ces purges à l'exemple de l'injection en puits profond.

Les flux d'eau épurés, les différents sels produits (ou productibles) ainsi que leurs voies de valorisation sont listés dans le Tableau 51.

Tableau 51 : Sels et flux d'eaux produits [241] [243]

	Quantité	Prix
Eau potable	10 000 m ³ /j	0,2 \$/m ³
Distillat	4 500 m ³ /j	0,8 \$/t
Tablettes de sel pour adoucissement	150 t/j	40 \$/t
Sel en vrac	250 t/j	40 \$/t
Sels issus de la purge (option à l'étude)		
Sel (alimentation animale)	30 t/j	15 \$/t
Iode (industrie chimique)	54 kg/j	4 000 \$/t
Brome (industrie chimique)	280 kg/j	300 \$/t
Carnallite (KCl, MgCl ₂ , 6 H ₂ O) (fertilisant)	12,5 t/j	90 \$/t
Chlorure de magnésium (briques)	13 t/j	60 \$/t

Grâce à la vente de ces sels, le retour sur investissement de l'installation est estimé à 10 ans. Les installations ont été mises en service en 1993 pour un coût global de 60 millions de dollars.

Debiensko sert de modèle pour la mise en place d'autres stations de traitement dans l'industrie minière en Pologne. Les caractéristiques de la filière sont résumées dans la synthèse suivante.

Synthèse

Mine de Debiensko	
Localisation	Katowice (Pologne)
Contexte	Contraintes environnementales
TDS _{effluent}	8 000 – 115 000 mg/L
TDS _{eau traitée}	Non connue
Procédés en jeu	MF, RO, Concentration, Cristallisation
Performances	Station de type ZLD
Eau traitée	Production d'eau potable et alimentation du système de production d'énergie du site
Sels	Sels valorisés pour partie. La purge du cristalliseur est stockée en attente de solution de traitement/valorisation
Fournisseur	Energotechnika

6.6. Bilan sur les retours d'expériences

Ces retours d'expériences présentés montrent que la mise en œuvre de ces unités de traitement de type Zéro rejet liquide s'est faite pour répondre à des contraintes environnementales et réglementaires fortes.

Le Tableau 52 synthétise les principales données relatives à ces retours d'expérience.

Tableau 52 : Synthèse des données relatives aux retours d'expérience présentés

	Centrale thermique à charbon de Changxing (Chine)	Usine de teinture textile (Inde)	Usine transformation charbon (Chine)	Conserverie d'olives (Californie)	Industrie minière Debiensko en (Pologne)
TDS effluent mg/L	6 500 – 11 500	6 744	6 057	Non connue	8 000 – 115 000
TDS eau traitée mg/L	< 100	282	< 20	Non connue	Non connue
Procédés	Prétraitement OI à 1 et 2 passes Osmose directe Cristalliseur	OI CMV Evaporateur Cristalliseur	HERO Evaporateur Cristallisation	Flottation accélérée HERO Evaporation	Microfiltration Osmose inverse Concentration Cristallisation
Performances	> 99% sur les sels Production de cristaux + 95% de NaCl et Na ₂ SO ₄	Récupération eau 95-98% Régénération sels 50-60%	Rendements supérieurs à 96% sur la salinité	Rendements > 99%	
Eau traitée	Alimentation de la chaudière de l'usine	Réutilisation dans l'usine	Alimentation de la chaudière de l'usine	Réutilisation dans l'usine	Eau potable Distillat réutilisé sur le site
Sels	Vente à des industries chimiques	Valorisation du Na ₂ SO ₄ et élimination des sels restants	Éliminés	Vendus dans la nutrition animale	Valorisés pour partie et stockés
Fournisseur	Oasys	Twic	Aquatech	Clean Water Technology	Energotechnika

L'eau traitée est de très bonne qualité permettant sa réutilisation pour chaque exemple présenté. Les sels produits ne sont, en revanche, pas valorisés en totalité nécessitant pour partie leur stockage ou élimination.

7. Points bloquants et axes de recherche

Cette partie explique les freins rencontrés par les producteurs d'effluents salins, les constructeurs et les chercheurs pour traiter des effluents salés potentiellement complexes. Il s'agit en particulier des effluents fortement salés contenant ou non de la matière organique plus ou moins biodégradable. Certains procédés sont bien établis et d'autres en cours de développement. La valorisation des sels générés par la désalinisation des effluents est encore aujourd'hui un frein à la mise en place de filière de traitement permettant la production de sels. Le bilan environnemental peut alors être pénalisé par les consommations énergétiques et les voies de gestion des sels mises en place.

Les axes de recherches pour créer de nouvelles filières de traitement permettant la valorisation sont également présentés.

7.1. Les procédés de traitement des effluents salins

La composition des effluents à traiter, leurs débits ainsi que les objectifs à atteindre définissent le choix des filières de traitement à mettre en place. Il faut le plus souvent combiner plusieurs technologies pour permettre le traitement de ces effluents. Les coûts d'investissement et d'opération sont donc obligatoirement conditionnés par la complexité de ces filières qui peuvent nécessiter un personnel qualifié.

Le traitement d'effluents peu salés (< 40 g/L) est aujourd'hui bien connu et les procédés de traitement éprouvés à l'exemple de la filtration membranaire et de l'évapo-concentration.

Les effluents complexes fortement salés ou chargés de polluants annexes (organiques, métaux, silice) sont aujourd'hui encore problématiques en particulier lorsque les flux à traiter sont importants. D'autre part leur traitement génère des résidus fortement concentrés rendant difficile leur élimination finale.

La réglementation de plus en plus stricte, oblige les exploitants et constructeurs à constamment améliorer les procédés de traitement. Cependant, la réglementation sur les rejets de sels est aujourd'hui peu contraignante en particulier en France même si certains sites ont des seuils à respecter dans le cadre de l'arrêté préfectoral. Certains sites notamment à l'international font l'objet de spécifications réglementaires sur les paramètres chlorures et sulfates. L'absence de contraintes fortes ne pousse pas, à l'heure actuelle, au développement de filières de traitement des sels. Lorsque ces filières sont mises en place, des économies d'eau sont possibles avec la mise en place de filière dite à zéro rejet liquide (ZLD).

La recherche dans le domaine des effluents salins s'intéresse à plusieurs thématiques. Les principaux objectifs sont d'améliorer les performances des procédés et réduire leur impact sur l'environnement en particulier au niveau de consommations énergétiques. Le développement de procédés innovants peut aussi permettre, à terme, de répondre à ces différents enjeux.

- Amélioration des performances

Pour améliorer les performances de traitement des procédés, les technologies existantes font l'objet d'amélioration et de nouvelles sont développées.

Par exemple, pour les procédés membranaires, de nouvelles membranes sont à l'étude : membranes à faible encrassement, inorganique-organique nanocomposite pour une meilleure perméabilité, à basse pression et haute perméabilité pour diminuer les coûts énergétiques ou encore une nouvelle génération de membranes utilisant le biomimétisme ou le graphène, etc [244].

Les recherches se concentrent donc particulièrement sur les caractéristiques des membranes qui doivent être plus spécifiques à l'effluent (taille des pores, équilibre hydrophile/hydrophobe, charge de surface) [51].

- Réduction des impacts environnementaux

Les produits chimiques représentent un risque pour le milieu récepteur. L'utilisation de produits moins toxiques et dégradables et le développement de technologies nécessitant peu de produits sont envisagés [244]. C'est le cas par exemple de l'ultrafiltration qui peut être utilisé en prétraitement sans emploi de produit chimique [244].

Les risques d'entartrage et de colmatage restent une problématique importante. Les dépôts de calcium, magnésium et silice peuvent être limités par le contrôle du pH et l'ajout d'antiscalant. La maîtrise du potentiel d'entartrage permet de diminuer les coûts opératoires et d'augmenter le taux de recyclage de l'eau pour les procédés thermiques ou membranaires. Les solutions actuellement employées sont efficaces mais une amélioration est toujours possible surtout dans le but de diminuer l'emploi de produits chimiques. Il en va de même pour l'encrassement des membranes par des biofilms.

La récupération des sels, des nutriments et des composés précieux des concentrés d'osmose inverse est une ligne d'investigation prometteuse [12].

D'autres sujets sont à l'étude comme la conception des équipements avec des matériaux recyclables [244]

La réduction des consommations énergétiques des procédés thermiques et membranaires est un enjeu important de recherche. Les systèmes de récupération d'énergie permettent ainsi de réduire par un facteur 2 la puissance requise par les unités membranaires. De même, la consommation énergétique des évapo-concentrateurs diminue pour :

- la CMV avec l'amélioration des performances des compresseurs
- la PAC avec l'utilisation de nouveaux fluides frigorigènes et le développement des PAC à double effet dites PACB qui permettent de réduire par un facteur 2 les consommations énergétiques des pompes à chaleur.

L'utilisation des énergies renouvelables peut aussi être pertinente. Si elle ne réduit pas la consommation d'énergie spécifique des procédés, elle réduit en revanche considérablement les émissions de GES [244]. La plus grande centrale solaire dans le monde dédiée au traitement de l'eau est en construction en Arabie Saoudite, elle traite 30 000 m³/jour d'eau de mer par osmose inverse [244].

- Développement de procédés innovants

De nouvelles technologies sont aussi en cours de développement. Elles utilisent d'autres principes tels que la congélation, la précipitation en conditions supercritiques et d'extraction liquide-liquide, etc. Ces innovations pourraient permettre à terme de réduire les consommations énergétiques ou de valoriser spécifiquement certains composés.

7.2. La valorisation des sels

Les coûts de fonctionnement des filières de désalinisation peuvent être diminués lorsque des possibilités de valorisation des sels existent. Les voies de valorisation représentent aujourd'hui un point bloquant à la mise en œuvre du traitement d'effluents salins.

Certains secteurs d'activité permettent la valorisation de sel recyclé à l'exemple du secteur du bâtiment / génie civil ou de la production de verre.

Le bâtiment / génie civil (construction, remblais) est un secteur avec un fort potentiel pour la seconde vie des sels. Mais la présence d'impuretés et leur solubilité peuvent limiter le développement de cette filière de valorisation.

L'utilisation de sels de seconde intention en fondant routier est possible grâce à l'évolution des normes européennes et françaises. Ces sels ne doivent pas contenir d'impuretés susceptibles de polluer les sols et les eaux.

Les principaux freins pour valoriser les sels en cimenteries, verrerie, plâtrerie et industrie chimique sont les critères d'acceptation des matières premières. Les exigences de pureté et de teneur en eau ne sont pas toujours en adéquation avec les sels produits ce qui nécessite la mise en place de traitement complémentaires en amont ou aval de la filière pour éliminer les substances indésirables telles que les organiques ou les métaux. Des sécheurs peuvent être nécessaires pour réduire la teneur en eau des sels produits et permettre leur transport et réutilisation.

La distance entre le site producteur de sel et le site de valorisation est aussi un point clé qui peut devenir un frein important lorsque cette distance augmente. De plus les gisements de sels naturels dont la quantité, la pureté et la qualité est stable dans le temps ne poussent pas les industriels à utiliser des sels de deuxième intention.

La réglementation peut aussi être un frein à la valorisation des sels à l'exemple de la struvite (cf. Struvia et Naskeo 5.2.6.3) qui ne fait l'objet d'aucune réglementation ce qui limite le développement d'un marché potentiel. Des technologies restent donc au stade de prototype.

Certaines retours d'expérience existent à l'exemple du centre de traitement de Resolest qui permet de valoriser une saumure directement dans le procédé de fabrication de la société Solvay. Cet exemple montre qu'une des pistes pour permettre la valorisation des résidus salés pourrait être de centraliser le traitement d'effluents salins concentrés. La gestion de ces effluents serait ainsi confiée à des centres de traitement pouvant disposer de filières complexes de traitement et des compétences pour les exploiter. La recherche des voies de valorisation des sels pourrait ainsi être facilitée de par les tonnages générés.

Lorsque ces sels ne peuvent pas être valorisés, l'ultime solution est l'enfouissement en mine de sel ou en ISDD. Ce dernier nécessite une étape préalable de stabilisation des sels solubles.

Plus globalement, la valorisation des sels issus du traitement d'effluents fait face à des contraintes liées aux impuretés, aux coûts de traitement et de transport et à la concurrence des sels naturels.

7.3. ACV

Comparer des filières de traitement employant des procédés différents reste difficile en ACV. En effet, les impacts générés dans divers milieux environnementaux ne sont pas forcément comparables. Les techniques d'évaporation, consommatrices d'énergie, auront des impacts environnementaux marqués en gaz à effet de serre, etc ; alors que les procédés utilisant des produits chimiques auront des impacts spécifiques sur l'eutrophisation des eaux par exemple. La plupart des ACV publiées comparent d'ailleurs uniquement plusieurs scénarii d'un même procédé (ex : approvisionnement énergétique, etc).

Dans le cadre de cette étude, le principal point bloquant est l'absence de méthodologie spécifique aux rejets salins. La méthode utilisée pour l'ACV ne prend pas en compte les impacts des sels sur la biodiversité et les milieux. En effet, parmi les impacts proposés par la méthode ReCiPe, aucun ne prend en considération les sels (ex : NaCl, Na₂SO₄, etc) ou ions salins correspondant rejetés dans le milieu. Une méthodologie spécifique sur la salinisation des milieux mériterait d'être développée pour pallier cette lacune et prendre en compte les impacts des sels sur le milieu récepteur et sur l'écologie marine (salinité, température, produits chimiques). Ces paramètres peuvent, en effet, perturber l'équilibre du milieu et des espèces.

De plus, l'ACV, de par ses caractéristiques et l'état de connaissance actuel, se limite actuellement à quantifier des impacts globaux potentiels, sans distinction temporelle, géographique et spécifique de l'impact.

Pour les impacts globaux, tels que celui du réchauffement climatique, les conséquences méthodologiques sont limitées. En revanche pour des rejets d'effluents salins dans le milieu naturel, quantifier uniquement un impact global est problématique car il ne prend pas en considération les relations « dose » et « impact » en lien avec les spécificités environnementales locales. Ainsi, les bases de données ACV génériques proposées commercialement ne permettent pas de distinguer la différence d'impact entre rejeter un kg de produit chimique (ou de sel dans le cas de cette étude) :

- Au même endroit ou dans des zones isolées,
- En une seule quantité ou en plusieurs doses diluées dans le temps,
- Dans un lieu déjà pollué ou dans un lieu capable d'absorber facilement le produit rejeté,
- Etc.

Les ACV permettent néanmoins de quantifier les rejets globaux dans différents compartiments environnementaux (air, sol, eaux douces de surfaces, eaux marines, eaux souterraines...).

Afin d'être exploités de façon plus pertinente, les résultats d'impacts environnementaux obtenus par l'ACV pourraient être affinés et couplés à des résultats d'approches toxicologiques locales.

Parmi celles-ci, on retrouve les PNEC (Predicted No-Effect Concentration) qui correspondent à la concentration d'une substance dans un environnement en dessous duquel des effets néfastes ne se produiraient probablement pas lors d'une exposition à long terme ou à court terme. Dans l'évaluation des risques environnementaux, les PNEC sont comparées aux concentrations environnementales réelles ou prévues (PEC) pour déterminer si le risque d'une substance est acceptable ou non [245]. Le risque est jugé acceptable si le ratio $PEC / PNEC$ est inférieur à 1.

Cette perspective de couplage méthodologique est séduisante puisqu'elle permettrait notamment une évaluation locale des impacts et une lecture des résultats d'ACV spécifique au cas étudié. Elle reste néanmoins difficile à mettre en œuvre à ce jour et nécessite des recherches approfondies sur le sujet.

Plus généralement, pour l'analyse de type ACV, la disponibilité et la qualité des données est une limite souvent rapportée par les utilisateurs. Ces données ne sont parfois pas connues par les exploitants des sites industriels. Elles peuvent aussi être confidentielles ou non accessibles pour diverses raisons (ex. non informatisées). D'autres ont des incertitudes trop grandes pour être exploitables.

Des solutions sont envisageables comme par exemple une gestion centralisée de ces données par un seul organisme (ex. ADEME).

Cette indisponibilité a pour conséquences la formation d'hypothèses, la simplification de certaines informations et les incertitudes [177].

L'exactitude des processus peut aussi être un frein en fonction du système étudié. Les processus proposés par les bases de données commerciales ne correspondent pas systématiquement aux processus réels étudiés. Le système créé dans le logiciel n'est pas toujours parfaitement représentatif du système réel [246].

8. Conclusion

Cette étude a permis dans un premier temps de collecter et synthétiser les données concernant les gisements d'effluents salins en France et de les mettre en regard des gisements européens.

En Europe, l'Allemagne est le plus fort émetteur de chlorures dans l'eau tandis que la France apparaît comme le 5^e pays émetteur.

En France, les chlorures représentent 79% des sels rejetés dans l'eau contre 21% pour les sulfates et moins de 1% pour les fluorures avec 618 tonnes rejetées par an. Les secteurs d'activité les plus consommateurs de chlorure de sodium sont l'industrie de la chimie suivie du déneigement, de l'agriculture, puis de l'agroalimentaire. Les effluents salins en France sont rejetés principalement par la chimie/parachimie qui représente 69% des rejets de chlorures, sulfates et fluorures. Les activités chimiques fortement émettrices sont liées à la production de chlore, soude, hydrogène, carbonate de sodium, bicarbonate de sodium et sulfate de sodium.

Ces différents secteurs d'activité génèrent des effluents salins plus ou moins concentrés en sels et en matière organique. Leur composition, leur débit ainsi que les objectifs à atteindre définissent le choix de la filière de traitement à mettre en place. Il faut le plus souvent combiner plusieurs technologies pour permettre leur épuration. Les coûts d'investissement et d'opération sont donc obligatoirement conditionnés par la complexité de cette filière qui peut nécessiter un personnel qualifié.

Le traitement d'effluents peu salés (< 40 g/L) est aujourd'hui bien connu et les procédés de traitement éprouvés à l'exemple de la filtration membranaire et de l'évapo-concentration. La filtration membranaire est utilisée pour des concentrations en entrée inférieures à 50 g/L (TDS). Les technologies dites *Disc Tube* comme DTRO peuvent supporter des concentrations plus élevées (jusqu'à 160 g/L de TDS dans le concentrat). Un prétraitement intensif peut toutefois être nécessaire pour prévenir l'encrassement et l'entartrage. La technologie VSEP développée par New Logic Research utilise les vibrations pour limiter ces phénomènes.

L'électrodialyse a l'avantage de supporter des concentrations de matières organiques et de silice plus élevées que l'osmose inverse. Néanmoins, au-delà de 10 g/L, l'électrodialyse est considérée comme non compétitive par rapport à l'osmose inverse sauf dans le cas d'effluents complexes.

Les effluents complexes fortement salés ou chargés de polluants annexes (organiques, métaux, silice) sont aujourd'hui encore problématiques en particulier lorsque les flux à traiter sont importants.

Pour des faibles débits (< 270 m³/j) ou des taux élevés de salinité (> 50 g/L), les technologies thermiques sont aujourd'hui largement utilisées. Les évapo-concentrateurs et les cristalliseurs sont des technologies bien abouties et commercialisées par un grand nombre de fournisseurs. Ils ont malgré tout l'inconvénient d'être énergivore et d'avoir un coût d'investissement élevé. En revanche, ces technologies permettent d'atteindre des taux de concentration élevés et une bonne qualité d'eau en sortie. La réduction du volume d'effluents à traiter via une filtration membranaire en amont de l'évaporation est en général le schéma de traitement recommandé.

Pour les très faibles débits (< 12 000 m³/an), l'évaporation naturelle accélérée peut être étudiée dans les zones géographiques dont les climats ont un fort taux d'évaporation ou si de la chaleur fatale peut être valorisée. Dans ce cas, l'effluent ne devra pas contenir d'éléments volatils pouvant générer des émissions dans l'air.

D'autres procédés sont en cours d'industrialisation. Les solutions émergentes comme l'osmose directe, la distillation membranaire, l'humidification/déshumidification et DyVar peuvent permettre de traiter des effluents complexes. Néanmoins, les applications à grandes échelles sont encore peu nombreuses.

Concernant les procédés encore au stade pilote, les procédés de congélation, de précipitation en conditions supercritiques et d'extraction liquide-liquide pourraient permettre à terme de réduire les consommations énergétiques ou de valoriser spécifiquement certains composés.

Aujourd'hui, l'absence de contraintes réglementaires fortes sur les rejets de sels ne pousse pas à la mise en place de filières complexes dont les coûts sont élevés. L'inconvénient majeur du traitement d'effluents salins concerne la gestion des résidus produits. La complexité de ces résidus fortement concentrés rend difficile leur élimination finale (en mine de sel ou en ISDD) voire, dans certains cas, leur valorisation.

Certaines voies de valorisation existent à l'exemple du secteur de la construction ou de la production de verre. Le retour d'expérience de Resolest, par exemple, est particulièrement intéressant et permet de valoriser des saumures directement dans le procédé de fabrication de Solvay. Cependant, les critères de qualité des sels produits et la demande insuffisante des utilisateurs de sels freine le développement des filières de valorisation.

L'ACV montre également que la consommation d'énergie représente un impact environnemental majeur. Ce résultat est en accord avec des analyses réalisées sur d'autres technologies qui concluent que l'origine de l'électricité et la quantité consommée représente un impact prépondérant quelle que soit la technologie. La fin de vie des déchets représente également un impact important selon que les sels sont valorisés ou stockés (mine de sel ou installation de stockage). A cela, se rajoutent les impacts liés au transport qui augmentent avec la distance.

L'ajout d'un prétraitement de l'effluent et d'un post traitement des sels ne pénalise pas le bilan environnemental de la filière en particulier si une valorisation du sel est possible.

9. Bibliographie

- [1] WssTP, *Brines management*, Brussels: The European Water Platform, 2012, p. 52 p.
- [2] E-PRTR, «European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR),» 6 décembre 2016. [En ligne]. Available: <http://prtr.ec.europa.eu/#/home>.
- [3] iREP, «iREP,» 7 décembre 2016. [En ligne]. Available: <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>.
- [4] Comité des salines de France, «Chiffres clés du sel,» 28 février 2016. [En ligne]. Available: <http://www.salines.com/pour-aller-plus-loin/chiffres-cles/>.
- [5] S. Denecheau, M.-L. Garcin et M. Saillard, *Audit du processus d'inventaire dans les directions interdépartementales des routes*, Ministère de l'environnement de l'énergie et de la mer, 2016, p. 74 p.
- [6] Resolest, «Resosel,» 19 septembre 2016. [En ligne]. Available: <http://www.resolest.fr/development/resosel?langue=en>.
- [7] E. Singlande, *Procédés intégrés couplant l'électrodialyse et le traitement biologique : influence de la composition ionique et application au traitement des effluents salins*, Toulouse: Université Paul Sabatier, 2006, p. 192 p.
- [8] RECORD, *Etude du devenir et de la traitabilité de boues salées*, 82 p, n°03-0131/1A., 2004.
- [9] GIS BioSTEP, «Effet des chlorures sur le fonctionnement biologique d'une station d'épuration urbaine,» GIS BioSTEP, 2012.
- [10] J.-F. Vargas, «Le stockage des fondants routiers Gestion et dimensionnement,» chez *Les rencontres de la Viabilité Hivernale*, Paris, 2016.
- [11] SIAAP, *Usine d'épuration Seine Aval*, Service Public de l'Assainissement Francilien, 2013.
- [12] A. Perez Gonzales, A. Urtiaga, N. Ibanes et I. Ortiz, «State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates,» *Water Research* 46, pp. 267-283, 2012.
- [13] E. Dole, «Concentrate Management Utilizing Brine Bulb Technology (BBT),» chez *Industrial Water Reuse Specialty Conference*, Long Beach, 2013.
- [14] R. Rowe, R. Quigley et J. Booker, *Clayey barrier system for waste disposal*, E. & Spon. Ed., 1997, p. 390 p.
- [15] ANTEA, *Etude sur les déchets et les rejets salins dans l'environnement*, Angers: ADEME, 2001, p. 288.
- [16] M. Thibaut et J. Defays, *Panorama énergies-climat, édition 2015*, Paris: Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie, 2015, p. 163 p.
- [17] F. Berné et J. Cordonnier, *Traitement des eaux*, Editions Technip. Institut Français du Pétrole., 1996, p. 306 p.
- [18] SUEZ, «Memento degremont® de SUEZ,» 20 février 2017. [En ligne]. Available: <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/separation-par-membranes/les-modules-disponibles-leur-geometrie>.
- [19] J.-C. Boeglin, «Traitements physico-chimiques de la pollution soluble,» n° %1G1271, p. 18, 2002.
- [20] R. Aldaco, A. Irabien et P. Luis, *Fluidized bed reactor for fluoride removal*, Santander: El Sevier, 2005, pp. pp 113-117.
- [21] R. Bowell, «Sulphate and sal minerals: the problem of treating mine waste,» *Mine Environmental Management*, pp. 11-13, 2000.
- [22] D. Almasri, *Sulfate removal from reject brined in inland desalination with zero liquid discharge*, Colledge station: Texas A&M University, 2013, p. 117 p.
- [23] Hydrometrics, «A new process for sulfate removal from industrial waters,» chez *16th annual national meeting of the American Society for Surface Mining and Reclamation*, Scottsdale, AZ (US), 1999.
- [24] Veolia, «LoSO4™ Sulfate Reduction Technology for Mine Water,» Veolia, 2014.
- [25] P. Natri, *New demands for water treatment in mining industry*, Espoo: Outotec, 2014, p. 29 p.
- [26] INAP, *Treatment of sulphate in mine effluents*, Melbourne: Inap, 2003, p. 129 p.
- [27] M. Hanhoun, «Analyse et modélisation de la précipitation de struvite: vers le traitement d'effluents aqueux industriels,» Doctorat de l'université de Toulouse, 2011.
- [28] L. Pollier et C. Durlfort, *Valorisation des sels dissous dans les effluents*, Poitiers: Projet bibliographique ENSIP - Société APESA, 2016, p. 25 p.
- [29] SITS, *Traitements de surfaces Epuration des eaux - 2e édition*, Lyon: Agence de l'eau Méditerranée Corse, 2002, p. 287 p.
- [30] T. Brinkmann, G. Giner Santonja, H. Yukseler, S. Roudier et L. Delgado Sancho, *Best Available Technique (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/management Systems in the Chemical Sector*, 2016.
- [31] S. Colombano, A. Saada, P. Guerin, P. Bataillard, G. Bellenfant, S. Beranger, D. Hube, C. Blanc, C. Zornig et L. Girardeau, *Quelles techniques pour quels traitements - Analyse coûts bénéfiques*, Orléans: BRGM, 2010, p. 403 p.

- [32] Dow Process & Water solutions, Filmtec™ Reverse Osmosis Membranes Technical manual, Dow chemical company, p. 181 p.
- [33] Dow Chemical Company, «What are the operational lifetimes of DOW™ ion exchange resins?», 14 Juin 2016. [En ligne]. Available: https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/133/~/-dow-ion-exchange-resins---operational-lifetimes.
- [34] IRH Ingénieur Conseil, *Etude sur les couts de réduction des rejets de substances toxiques*, Chaponnay: Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, 2010, p. 47 p.
- [35] S. De Montlebert, Interviewee, *Directeur général*. [Interview]. 20 janvier 2017.
- [36] Adionics, «Adionics», 9 février 2017. [En ligne]. Available: <http://www.adionics.com/en/>.
- [37] P. Aimar, «Filtration membranaire (OI, NF,UF) - Mise en oeuvre et performances», *Techniques de l'ingénieur J2793*, 2006.
- [38] Degrémont, «Mémento Technique de l'eau (10ème édition)», Degrémont Suez, 2005.
- [39] Colorado School of Mines, *An Integrated Framework for Treatment and Management of Produced Water "Technical Assessment of Produced Water Technologies (First Edition), RPSEA Project 07122-12*, Golden: Colorado School of Mines, 2009, p. 158 p.
- [40] T. Asano, F. L. Burton, H. L. Leverenz, R. Tsuchihashi et G. Tchobanoglous, *Water Reuse Issues, technologies, and applications*, Metcalf & Eddy, 2007.
- [41] R. Bowell, *A review of sulfate removal options for mine waters*, IMWA (International Mine Water Association), 2004, p. 24 p.
- [42] J.-M. Rovel, «Dessalement de l'eau de mer», *Techniques de l'ingénieur W5700 V1*, vol. W5700 v1, 2010.
- [43] All consulting, «All consulting», 12 mai 2016. [En ligne]. Available: <http://www.all-llc.com/publicdownloads/ReverseOsmosisFactSheet.pdf>.
- [44] J. B. McLaughlin, «Key Considerations for Frac Flowback / Produced Water Reuse and Treatment», chez *NYWEA Spring Technical Conference*, Syracuse, NY, 2013.
- [45] A. Al-Karaghoul et L. L. Kazmerski, «Comparisons of technical and economic performance of the main desalination processes with and without renewable energy coupling», Golden, 2012.
- [46] Lenntech, «Lenntech/Reverse Osmosis», 14 novembre 2016. [En ligne]. Available: <http://www.lenntech.com/processes/desalination/reverse-osmosis/general/reverse-osmosis-desalination-process.htm>.
- [47] Permo, *Reverse Osmosis Permo standards*, Saint Denis: Permo, p. 6 p.
- [48] V. Freger, «Zeo Liquid Discharge (ZLD) Concept, Evolution ad Technology Options», chez *"Zero Liquid Discharge" Workshop*, Grandhinagar, 2014.
- [49] A. Subramani et J. G. Jacangelo, «Treatment technologies for reverse osmosis concentrate volume minimization: a review», *Separation and purification technology* 122, pp. 472-489, 2014.
- [50] D. Mukhopadhyay, «Method and apparatus for high efficiency reverse osmosis operation». Etats Unis Brevet 5 925 255, 20 July 1999.
- [51] S. Burn et S. Gray, *Efficient desalination by reverse osmosis: a guide to RO practice*, IWA publishing, 2016, p. 272 p.
- [52] Sol Brine, *Report on the evaluation of existing methods o brie treatment and disposal praticies*, LIFE+, 2012, p. 94 p.
- [53] Veolia, «OPUS®», Plaque presentation, 2012.
- [54] Veolia, «OPUS® II», 2011.
- [55] Veolia, *OPUS® Technology Treats Produced Water for Aquifer Recharge*, Veolia, 2008, p. 2 p.
- [56] Veolia, *OPUS® Technology Treats Produced Water for Aquifer Recharge*, Veolia, 2008.
- [57] T. S. U. E. a. Z. J. Hayter S., Hayter S., Tanner S., Urbatsch E., and Zuboy J.: «Saving Energy, Water, and Money with Efficient Water Treatment Technologies», *DOE/EE-0294 Saving Energy, Water, and Money with Efficient Water Treatment Technologies*, Golden: A New Technology Demonstration Publication, Federal Energy Management Program DOE/EE-0294, 2004, p. 8 p.
- [58] K. McMordie Stoughton, X. Duan et E. Wendel, *Reverse Osmosis Optimization*, Oak Ridge: US Department of energy, 2013, p. 29 p.
- [59] P. Balasubramanian, «A brief review on best available technologies for reject water (brine) management in industries», *International journal of sciences*, vol. 3, n° 6, pp. 2010-2018, 2013.
- [60] Pall Corporation, *DT Module*, Saint Germain en Laye: Pall Corporation, 2007, p. 4 p.
- [61] Aquatech, *AquaR2RO*, Aquatech, 2016, p. 3 p.
- [62] Pall Corporation, *Centre de Valorisation Multifilières des Déchets de Blaringhem (Baudelet)*, Saint Germain en Laye: Pall Corporation, 2004, p. 4 p.
- [63] R. Rautenbach, T. Linn et L. Eilers, «Treatment of severely contaminated waste water by a combination of RO, high pressure RO and NF : potential and limits of the process», *Journal of Membrane Science* 174, pp. 231-241, 2000.

- [64] New Logic Research, «i36 VSEP Filtration System,» 6 Mai 2016. [En ligne]. Available: <http://www.vsep.com/products/i36.html>.
- [65] New Logic Research, «El Bordo Poniente Landfill,» Mexico city.
- [66] J. Miller, Interviewee, *Business Development Manager at New Logic Research, Inc.* [Interview]. 17 Novembre 2016.
- [67] GE Power & Water, *Electrodialysis Reversal Technology*, FS1242EN.doc Jul-13, 2013, p. 3 p.
- [68] M. Papapetrou, M. Wiegghaus et C. Biercamp, *Roadmap for the development of desalination powered by renewable sources*, Munich: PRODES project co-financed by the Intelligent Energy European funding tool for Europe programme (contract number IEE/07/781/SI 2.499059), 2010, p. 79 p.
- [69] J. Morillo, J. Usero, D. Rosado, H. El Bakouri, A. Riaza et F.-J. Bernaola, «Comparative study of brine management technologies for desalination plants,» *Desalination* 336, pp. 32-49, 2014.
- [70] S. Lahnda, M. Tahakt, K. Elaroui, I. Idriss, M. Hafsi, I. Laaziz, Z. Amor, Tiyal, F. et A. Elmidaoui, «Economic evaluation of fluoride removal by electrodialysis,» *Desalination*, 2008.
- [71] CTM, «Zelda Technical brochure,» 2017. [En ligne]. Available: <http://zelda.ctm.com.es/en/downloads/zelda-technical-brochure.pdf/view>.
- [72] Veolia, *ZDD - Zero Discharge Desalination*, vol. Technology Data Sheet, Veolia Water Solutions and technologies, 2015, p. 3 p.
- [73] T. A. Davis, «Electrodialysis to enhance water recovery and manage salt in groundwater desalination,» chez *Center for membrane science and technology seminar*, El Paso, 2014.
- [74] T. Davies, «Water desalination process and apparatus PCT/US2005/032419». 2005.
- [75] ZELDA, «ZELDA Diagram,» Mars 2017. [En ligne]. Available: <http://life-zelda.eu/en/pilot-plant/diagram>.
- [76] ZELDA, «ZELDA,» 2017 Avril 2017. [En ligne]. Available: <http://life-zelda.eu/en/news-1/edm-zld-optimization-for-brackish-water-brine-treatment>.
- [77] A. Burbano et P. Brandhuber, «Demonstration of membrane zero liquid discharge for drinking water systems. A literature review.,» *Water Environment Research Foundation*, p. 72, 2012.
- [78] R. Bond, «Zero liquid discharge desalination using electrodialysis,» chez *MSSC Annual Salinity summit*, Las Vegas, 2013.
- [79] R. Bond et V. Veerapaneni, «Zero Liquid Discharge Desalination,» chez *MSSC 2011 Annual Salinity Summit*, Las Vegas, 2011.
- [80] T. A. Davis, «Electrodialysis metathesis (EDM) to prevent scaling in desalination of gypsum rich groundwater,» chez *Desaltech*, El Paso, 2015.
- [81] U. G. Erdal et R. A. Bkayat, *Innovative Concentrate Treatment and Recovery Technologies*, CH2M HILL, KAUST, 2012, p. 18 p.
- [82] Modern Water, «Factsheet : Membrane processes,» 20 février 2017. [En ligne]. Available: https://www.modernwater.com/pdf/MW_Factsheet_brine_concentration_highres.pdf.
- [83] S. Sethi, S. Walker, D. Jorg et P. Xu, «Existing & emerging concentrate minimization & disposal practices for membrane systems,» *Florida Water Resources Journal*, pp. 38-48, 2006.
- [84] G. Juby, A. Zacheis, W. Shih, P. Ravishanker, B. Mortazavi et M. D. Musser, *Evaluation and selection of available processes for a zero-liquid discharge system for the Perris, California, Ground Water Basin*, Atlanta: Desalination and water purification research and development program report N°149, 2008, p. 21 p.
- [85] j. Mendelssohn, Interviewee, *mail*. [Interview]. 28 mars 2016.
- [86] G. Carmignani, Interviewee, *Trevi Systems*. [Interview]. 20 Janvier 2017.
- [87] S. Chaudhry, «An overview of industrial desalination technologies,» chez *ASME Industrial demineralization (desalination) best practices & future directions workshop*, washington, 2013.
- [88] E. Desormeaux, «Process commercialization landscape for forward osmosis,» 2015.
- [89] O. Bakajin, *Investor Presentation (Porifera)*, Hayward, 2016, p. 49 p.
- [90] Water desalination+reuse, «Small FO desalination plant commissioned in Oman,» 2012. [En ligne]. Available: http://www.desalination.biz/news/news_story.asp?id=6718.
- [91] Modern Water, «Factsheet : Al Najdah,» 20 Février 2017. [En ligne]. Available: http://www.modernwater.com/assets/downloads/Factsheets/MW_Factsheet_Al_Najdah_HIGHRES.pdf.
- [92] Modern Water (b), «Factsheet : Forward Osmosis Desalination,» 20 février 2017. [En ligne]. Available: http://www.modernwater.com/assets/downloads/Factsheets/MW_Factsheet_Membrane_HIGHRES.pdf.
- [93] J. Tracy, Interviewee, *Oasys*. [Interview]. 24 janvier 2017.
- [94] Oasys, «Oasys case studies,» 20 février 2017. [En ligne]. Available: <http://oasyswater.com/solutions/case-studies/>.
- [95] J. Tracy, M. T. Pendergast, M. Nowosielki, D. Wang et X. Cheng, «Forward osmosis based membrane brine concentration of wastewater streams in coal-fired power generation,» 2015.
- [96] S. Cheah, «Separation processes,» 2000. [En ligne]. Available: <http://www.separationprocesses.com/Distillation/Fig078d.htm>.

- [97] M. M. A. Shirazi et A. Kargari, «A Review on Applications of Membrane Distillation (MD) Process for Wastewater Treatment,» *Journal of Membrane Science and Research* 1, n° 11, 2015.
- [98] L. M. Camacho, L. Dumée, J. Zhang, J.-D. Li, M. Duke, J. Gomez et S. Grey, «Review Advances in membrane distillation or water desalination and purification applications,» *Water*, pp. 94-196, 2013.
- [99] J.-P. Mericq, *Approche intégrée du dessalement d'eau de mer: Distillation membranaire sous vide pour la réduction des rejets salins et possibilités de couplage avec l'énergie solaire*, Toulouse: INSA Toulouse, 2009, p. 253 p.
- [100] Memsys b, «The memsys process of thermal membrane distillation FAQ,» 8 décembre 2016. [En ligne]. Available: http://www.memsys.eu/dateien/faq/memsys_faq_20160916.pdf.
- [101] TNO, «TNO,» 20 février 2017. [En ligne]. Available: <https://www.tno.nl/en/focus-areas/urbanisation/environment-sustainability/water-technology/sustainable-drinking-water-with-memstill/>.
- [102] Memsys, «Memsys,» 2016. [En ligne]. Available: <http://www.memsys.eu/technology.html>. [Accès le 7 novembre 2016].
- [103] Z. Kui, Interviewee, *PhD Memsys*. [Interview]. 25 Janvier 2017.
- [104] Memsys, «Memsys projects in China».
- [105] Memsys, «Memsys reference,» 20 Février 2017. [En ligne]. Available: <http://www.memsys.eu/news-details/valuable-recovery-memsys-commissions-fecl3-recovery-plant-in-china.html>.
- [106] M. M. A. Shirazi et A. Kargari, «A Review on Applications of Membrane Distillation (MD) Process for Wastewater Treatment,» *Journal of Membrane Science and Research* 1, n° 11, pp. 101-112, 2015.
- [107] L. M. Camacho, L. Dumée, J. Zhang, J.-D. Li, M. Duke, J. Gomez et S. Grey, *Review Advances in membrane distillation or water desalination and purification applications*, vol. 5, *Water*, 2013, pp. 94-196.
- [108] Aeroe, *Apesa effluents salins*, Pau, 2016, p. 5 p.
- [109] Lesico cleantech, «WAIV – Wind Aided Intensified eVaporation,» 2016. [En ligne]. Available: <http://www.lesico-cleantech.com/?cat=9>. [Accès le 29 septembre 2016].
- [110] P. Stock, Interviewee, *Dirigeant Aeroe*. [Interview]. 21 Novembre 2016.
- [111] TMW, *Ecostill*, Paris: TMW, 2014, p. 2 p.
- [112] TMW, Interviewee, *T. Satge, Directeur Général Opérationnel*. [Interview]. 9 février 2017.
- [113] B. Gallicher et O. Savel, «Evaporation dans le traitement des effluents liquides,» *Techniques de l'ingénieur Réf. :W2750 v1*, vol. W2750, p. 22 p, 2013.
- [114] J.-L. Peureux, *Concentration par évaporation avec compression mécanique de vapeur appliquée à la dépollution des effluents liquides*, - EDF - Division Recherche & Développement, 2002.
- [115] Ridel Environnement, «Présentation Ridel Environnement,» chez *Entretiens de l'environnement*, 2002.
- [116] Veolia Water STI, *Qu'est ce qu'un évaporateur*, CD Rom Veolia Water STI, 2002.
- [117] A. Bazerli et L. Esnault, *Etat de l'art - Les procédés de concentration des effluents aqueux*, Villeurbanne: RECORD, 2013, p. 144 p.
- [118] I. Belin, «Traitement des effluents: l'évapo-concentration s'adapte à toutes les situations,» *L'Eau, l'industrie, les nuisances n°380*, pp. 69-78, 2015.
- [119] ADEME, «Ejecto-compresseur,» 14 Mars 2017. [En ligne]. Available: <http://www.recuperation-chaaleur.fr/ejecto-compresseur>.
- [120] France Evaporation, «France Evaporation,» 10 février 2017. [En ligne]. Available: <http://www.evaporation.fr/technologies/evaporation/compression-mecanique-de-vapeur-cmv-rmv>.
- [121] SEP, «Thermal Vapour Recompression,» 17 Mars 2017. [En ligne]. Available: https://www.sepwin.ch/en/technology/process-design/#anchor_faf826e4_Accordion-2-Thermal-Vapour-Recompression.
- [122] R. Lelue, «Evaporation,» *Techniques de l'ingénieur J2320*, 1992.
- [123] EDF, «Les techniques de concentration par évaporation : Compression mécanique de vapeur Pompe à chaleur,» chez *Entretiens de l'environnement EAU 2002*, Pau, 2002.
- [124] CETIM, *Gestion environnement en mécanique industrielle*, p. 210 p.
- [125] Ehaled, «Ehaled,» Veolia, July 2016. [En ligne]. Available: <http://www.ehaled.com/>. [Accès le 10 novembre 2016].
- [126] T. Lombardet, *ODDICE...ou «le développement d'un outil de pré-dimensionnement d'installations de concentration par évaporation»*, EDF, 2002.
- [127] APV, *Evaporator Handbook*, SPX, 2008, p. 70 p.
- [128] F. Tillberg, *ZLD-systems An overview*, Stockholm: Royal Insitute of Technology, 2004, p. 15 p.
- [129] KMU LOFT, *Projet: 891*.
- [130] KMU LOFT, *DESTIMAT@ LE*, KMU LOFT, 2016, p. 2 p.
- [131] U.S. Bureau of Reclamation, *"Reclamation Managing Water in the West" Brine Concentrate Treatment and Disposal Options report. Southern California Regional Brine-Concentrate Management Study - Phase 1 Lower Colorado Region*, Boulder City: US Department of the Interior Bureau of Reclamation, 2009, p. 56.

- [132] S. Griffin, K. E. Schooley et R. L. Salomon, *The advantage of mixed salt crystallizer in Zero Liquid Discharge (ZLD) Wastewater Treatment Systems*, Ge Power & Water Water & Process Technologies, 2011, p. 7 p.
- [133] Evatherm, *Technology and application :Mechanical Vapour Recompression (MVR)*, Brochure Evatherm.
- [134] M. C. Mickley, "Membrane concentrate disposal", *practices and regulation, Desalination and Water Purification Research and Development Program Report No. 123 (Second Edition)*, Boulder: U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation, 2006, p. 312 p.
- [135] Water Reuse Foundation, *Regional Solutions for concentrate Management*, Alexandria, 2008, p. 134 p.
- [136] A. (. E. Potoczny, Interviewee, *installation de cristallisation de Na2SO4*. [Interview]. 24 Février 2017.
- [137] M. Mickley, *Survey of High Recovery and Zero Liquid Discharge Technologies for water Utilities*, Alexandria: Water Reuse Foundation, 2008, p. 180 p.
- [138] Wilson, «Produced Water Management Treatment Overview,» 2012.
- [139] All consulting, *Crystallization*, Water treatment technology, p. 2 p.
- [140] G. Schouten, «Zero Liquid Discharge of brines and high concentrated fluids,» Leuven, 2016.
- [141] Salttech, «Salttech,» 28 Avril 2016. [En ligne]. Available: <http://www.salttech.com/technology/dyvardemo.php>.
- [142] Murphy, «Processing and Zero Liquid Discharge of Seawater, Brackish Water, Flowback & Produced Water,» Midland, TX, 2014.
- [143] A. Lewis, «Industrial water treatment: novel treatment solutions industrial wastewater into commodity,» *The water Wheel*, p. 4, 2016.
- [144] D. N. J. Randall, «A succinct review of the treatment of reverse osmosis brines using freeze crystallization,» *Journal of water process engineering*, n° %18, pp. 186-194, 2015.
- [145] P. M. Williams, M. Ahmad, B. S. Connolly et D. L. Oatley-Radcliffe, «Technology for freeze concentration in the desalination industry,» *Desalination* 356, n° %1356, pp. 314-327, 2015.
- [146] EFC Separations BV , «The EFC process,» 11 juillet 2016. [En ligne]. Available: <http://www.efc.nl/the-efc-process/>.
- [147] B. Mottet. BGH France Brevet EP 2 937 125 A1, 2014.
- [148] B. Le Melinaire, Interviewee, *Fondateur BGH*. [Interview]. 13 Octobre 2016.
- [149] BGH, «New approach in Industrial Water Treatment, Desalinization, ZLD technology.,» chez *Tech Investment Summit*, London, 2015.
- [150] F. Oosthuizen, Interviewee, *HybridIce*. [Interview]. 16 septembre 2016 a.
- [151] Sigrotec, «Sigrotec,» 8 novembre 2016. [En ligne]. Available: www.sigrotec.co.za.
- [152] F. S. Oosthuizen, Interviewee, *HybridIce*. [Interview]. 19 juillet 2016.
- [153] S. O. Odu, A. G. van der Ham et K. S. R. A. Metz Sybrand, «Design of a process for supercritical water desalination with Zero Liquid Discharge,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 5527-5535, 2015.
- [154] v. d. Ham, Interviewee, *Docteur University of Twente*. [Interview]. 17 février 2017.
- [155] V. Zessen, *Senior Process Specialist Paques*, Paques, 2016, p. 9 p.
- [156] C. Woolard et R. Irvine, «Treatment of hypersaline wastewater in the sequencing batch reactor,» *Water Research* 29, pp. 1159-1168, 1995.
- [157] F. Kargi et A. Dincer, «Effect of salt concentration on biological treatment of saline wastewater by fed-batch operation,» *Enzyme and Microbial Technology*, pp. 529-537, 1996.
- [158] O. Lefebvre et R. Moletta, «Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review,» *Water Research* 40, pp. 3671-3682, 2006.
- [159] W. Burnett, «The effect of salinity variations on the activated sludge process,» *Wat. Sew. Works*, 1974.
- [160] F. Aloui, S. Khoufi, S. Loukil et S. Savadi, «Performances of an activated sludge process for the treatment of fish processing saline wastewater,» *Desalination* 246, pp. 339-396, 2009.
- [161] Paques, «SULFATEQ™,» 6 janvier 2017. [En ligne]. Available: <http://en.paques.nl/products/other/sulfateq>.
- [162] M. O. Weghuis, *Technologies for metal & mining industry*, Paques, 2011, p. 47 p.
- [163] Wetsus, «Capacitive deionization,» 2014. [En ligne]. Available: <https://www.wetsus.nl/capacitive-deionization>. [Accès le 22 septembre 2016].
- [164] C. Gasson, C. Gonzalez-Manchon et F. Alvarado-Revilla, «Desalination markets 2010 : Global forecast and analysis,» *Global Water Intelligence*, Oxford, 2010.
- [165] Voltea B.V., «Voltea's Technical Bulletin,» 2016. [En ligne]. Available: http://www.voltea.com/wp-content/uploads/2016/03/402D002_Rev01_Tech-Bulletin_Technology-Comparison-1.pdf. [Accès le 22 Septembre 2016].
- [166] Voltea, «Case study : Automotive paint line rise water reuse,» Mars 2017. [En ligne]. Available: <https://online.flippingbook.com/view/593507/2#zoom=z>.

- [167] Voltea, «Unlock the potential of your cooling tower,» Mars 2017. [En ligne]. Available: <https://online.flippingbook.com/view/813940/1>.
- [168] R. Atlas, *Purification of Brackish Water using Hybrid CDI-EDI Technology*, San Antonio: Aqua EWP LLC, 2007, p. 30 p.
- [169] VOLTEA, «Our capex is on a par with traditional desal,» 15 mars 2017. [En ligne]. Available: <https://www.desalination.biz/news/3/Our-capex-is-on-a-par-with-traditional-desal/8690/>.
- [170] Voltea, *Technical bulletin Feed water quality guidelines*, Sassenheim: Voltea, 2015, p. 2 p.
- [171] ADEME, *État des lieux et perspectives : l'énergie en France*, Angers: ADEME, 2011, p. 28 p.
- [172] H. Kyllönen, «Purification and reuse of mine waters,» chez *EuroMining*, Tampere, 2015.
- [173] A. Al-Karaghoul et L. L. Kazmerski, «Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes,» *El Sevier*, p. 343–356, 2013.
- [174] Voltea, *Technical Specification Industrial Series - IS2 to IS48 Systems*, Sassenheim: Document Number 402D026_Rev05, p. 8 p.
- [175] E. Barbot, M. Li, K. Grégory et R. Vidic, «Evaluation of abandoned mine drainage as a water supply for hydraulic fracturing,» Pittsburgh, PA, USA, 2010.
- [176] O. JOLLIET, M. SAADE, P. CRETZAZ et S. SHAKED, *Analyse du cycle de vie. Comprendre et réaliser un écobilan*, 2ème éd. éd., Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2010, p. 302.
- [177] P. Rousseaux, «Analyse du Cycle de Vie,» *Techniques de l'ingénieur G5500*, p. 4, 2005.
- [178] R. Holloway, L. Miller-Robbie, M. Patel, J. Stokes, J. Munakata-Marr, J. Dadakis et T. Cath, «Life Cycle Assessment of two potable water reuse technologies : MF/RO/UV-AOP treatment and hybrid osmotic membrane bioreactors,» *Journal of membrane science* 507, pp. 165-178, 2015.
- [179] M. Meneses, J. Pasqualino, R. Céspedes-Sanchez et F. Castells, «Alternatives for reducing the environmental impact of the main residue from a desalination plant,» *Journal of Industrial Ecology*, pp. 512-527, 2010.
- [180] F. Querini et P. Rousseaux, «Analyse du cycle de vie - Evaluation des impacts,» *Techniques de l'ingénieur G5610*, p. 10, 2012.
- [181] M. Meneses, J. C. Pasqualino et F. Castells, *Environmental assessment of urban wastewater reuse : Treatment alternatives and applications*, Tarragone: El Sevier, 2010, pp. pp 266-272.
- [182] M. C. Zijp et H. Van der Laan, *Life Cycle Assessment of two drinking water production schemes*, Bilthoven (Pays Bas): National Institute for Public Health and the Environment, 2015, p. 38 p.
- [183] K. Tarnaki, M. Meneses, T. Melin, J. Van Medevoort et A. Jansen, «Environmental assessment of desalination processes : Reverse osmosis and Memstill,» *Desalination* 296, pp. 69-80, 2011.
- [184] RESOLEST, «Valorisation Resolest,» Mars 2017. [En ligne]. Available: <http://www.resolest.fr/valorisation/resolest?langue=fr>.
- [185] Resolest, *Un service de valorisation pour le traitement des fumées et des sels industriels*, Rosières aux salines: Resolest, 2010, p. 8 p.
- [186] Solvay, «Solvair solutions : Un air pur, Un recyclage durable,» Solvay, 2015.
- [187] AMORCE, *La gestion des REFIOM des UIOM françaises*, AMORCE, 2012, p. 13 p.
- [188] A. p. RESOLEST, *Arrêté préfectoral d'autorisation d'exploiter une installation de valorisation des résidus de désulfuration*, Nancy: Préfecture de Meurthe et Moselle, 2010, p. 34 p.
- [189] Commune de Rosières aux salines, «10 ans d'activité déjà pour RESOLEST,» *Les nouvelles de Rosières*, p. 18, 2013.
- [190] M. H. El Naas, *Reject Brine Management*, United Arab Emirates University, 2011, pp. pp 237-252.
- [191] F. Bodéan, A. Lassin, M. Hottier, L. Filippov, M. Durance, P. Piantone et et collaborateurs, *Projet Decalco - Piégeage et valorisation de DEChets ALcalins par passivation au CO2 industriel*, Orléans: BRGM, 2008, p. 396 p.
- [192] V. Georgeaud, P. Muller, M. Auboiroux et M. Soulayrol, *Valorization of metallic sulfates in liquid effluents*, Limay: CReeD, 2005, p. 6 p.
- [193] G. Stendberg, *Salt recovery from waste to energy incineration fly ash*, Gothenburg: Chalmers University of Technology, 2016, p. 64 p.
- [194] M. B. Jensen, *Fly ash valorization*, Noah As, 2017.
- [195] Tecsel, «Recyclage, Saumures,» Mars 2017. [En ligne]. Available: http://tecse.fr/Recyclage_Saumures.
- [196] Geo Processors, «Sal Proc,» Mars 2017. [En ligne]. Available: <http://www.geoprocessors.com/salproc.html>.
- [197] SETRA, *Fiches pratiques "aide-mémoire" - Série II - fiche 02 : Cycle de vie du sel (chlorure de sodium)*, Paris: Ministère de l'Équipement, du Logement et des Transports, 2013, p. 34 p.
- [198] AFNOR, *Norme NF P 98-180 : Chlorure de sodium solide utilisé comme fondant routier*, Paris: AFNOR, 2003, p. 25 p.
- [199] AFNOR, *Norme XP P 98-181 : Fondants, solides ou liquides, pour le service hivernal des routes et voiries d'usages spécifiques*, Paris: AFNOR, 2011, p. 34 p.

- [200] J. C. Millet, «Chlore,» *Techniques de l'ingénieur J6215*, n° %1J6215, p. 28, 2007.
- [201] ARKEMA, *Rapport d'enquête publique : Demande d'autorisation d'exploiter un atelier chlore/soude à Jarrie (38)*, ARKEMA, 2013, p. 56 p.
- [202] J.-L. Vignes, G. Andre et F. Kapala, «Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux,» 2017. [En ligne]. Available: <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>.
- [203] B. Bourgueil, *Mémento roches et minéraux industriels : Les carbonates et sulfates de sodium*, Orléans: BRGM, 1992, p. 42 p.
- [204] SEDE, «La cimenterie,» [En ligne]. Available: <http://www.sede-environnement.com/fr/metiers/debouches/cimenterie/>.
- [205] Syndicat français de l'industrie cimentière, «La valorisation des déchets en cimenterie : Préserver les ressources naturelles,» *Quoi de neuf ?*, p. 12.
- [206] FEBELCEM, *Rapport environnemental de l'industrie cimentière belge*, Bruxelles: Febelcem, 2006, p. 28 p.
- [207] Préfecture de la Mayenne, *Arrêté du 23 juin 2015 autorisant la société LAFARGE CIMENTS à poursuivre les activités de fabrication de ciment et de co-incinération de déchets*, Laval: Préfecture de la Mayenne, 2015, p. 62 p.
- [208] F. Copin, *Valorisation du gypse synthétique en cimenterie*, ATILH, 2017.
- [209] F. Bard, *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé semi-continu de neutralisation d'un solution d'acide sulfurique par une suspension de calcite conduisant à la formation de gypse par conversion et par précipitation*, Saint Etienne: Ecole Nationale Supérieure des Mines, 2011, p. 318 p.
- [210] SETRA, *Réalisation des remblais et des couches de forme - 2e édition*, Paris: Ministère de l'Equipement, du Logement et des Transports, 2002, p. 211 p.
- [211] Ville de Thann, «Thann fait son Agenda 21 : Millennium confrontée au développement durable,» [En ligne]. Available: <http://www.ville-thann.fr/Agenda-21/Thann-fait-son-agenda-21>.
- [212] P. Marteau, *Mémento roches et minéraux industriels : Gypse et anhydrite*, Orléans: BRGM, 1993, p. 36 p.
- [213] Préfecture de la Meuse, *Arrêté préfectoral complémentaire consécutif à l'examen du bilan de fonctionnement de l'installation de stockage de sulfogypse exploité par la société Carrières et fours à chaux de Dugny sur le territoire de la commune de Dugny-sur-Meuse*, Bar-le-Duc: Préfecture de la Meuse, 2012, p. 6 p.
- [214] P. Mouchet, «Traitement des eaux avant utilisation - substances dissoutes,» *Techniques de l'ingénieur G1171-1*, pp. 1-15, 2000.
- [215] SUEZ, «Le calcaire, vers une solution de décarbonatation collective,» *Les cahiers Eau Service*, p. 8, Novembre 2010.
- [216] Veolia Water Technologies, «Actina : Adoucissement par décarbonatation catalytique,» 2013.
- [217] G. Pajeau, «L'élaboration du verre,» *Verre. Vol 13 n°5*, p. 4, 2007.
- [218] E. Martin, *Valorisation de sels en verrerie*, Verallia, 2017.
- [219] P. De Wulf, Interviewee, *Utilisation du carbonate et du sulfate de sodium en verrerie*. [Interview]. 30 mai 2017.
- [220] X. Capilla, *Valorisation en Verrerie*, Institut du verre, 2017.
- [221] SCA, *Fabrication du papier*, Sundsvall: SCA, 2010, p. 16 p.
- [222] E. Fourest et M. Petit-Conil, *Carbonate de calcium et sulfate de sodium en papeterie*, Centre Technique du Papier, 2017.
- [223] AMORCE, *Cadre juridique de la gestion des boues de station d'épuration*, AMORCE, 2012, p. 30 p.
- [224] Naskeo environnement, «Récupération du phosphore sur les eaux usées : Résultats du démonstrateur industriel de Castres et intérêt agronomique de la struvite produite,» chez *JTED*, Toulouse, 2016.
- [225] Veolia Water Technologies, «STRUVIA : Le recyclage durable du phosphore à partir des eaux usées,» 2015.
- [226] P-Rex, «Homepage - Challenge,» 2017. [En ligne]. Available: <http://www.p-rex.eu/>.
- [227] P-REX, «Struvia : Struvite crystallisation in sludge liquor,» Véolia, Bruxelles, 2015.
- [228] K+S, Réalisateur, *How backfilling works*. [Film]. 2017.
- [229] K+S, Réalisateur, *How safe underground waste disposal works*. [Film]. 2017.
- [230] K+S, «Conditions d'acceptation complémentaires des implantation de valorisation souterraine (UTV) du Groupe K+S,» Kassel, 2012.
- [231] K+S, «Critères d'acceptation pour le stockage souterrain de Herfa-Neurode,» Kassel, 2015.
- [232] D. Cazaux, «The mercury remediation challenge - Matching regulatory closure goals and proven remediation techniques in the clean-up of chlor-alkali sites,» chez *Euro Chlor*, Berlin, 2017.
- [233] F. Hyvrard, *Stabilisation des sels résiduels*, SARP Industries, 2017.
- [234] Evariste, «Inertage et stockage des déchets ultimes,» mai 2017. [En ligne]. Available: <http://www.evariste.org/100tc/1996/f026.html>.

- [235] M. Nowosielski, M. T. Pendergast et J. Tracy, «Forward osmosis based membrane brine concentration of wastewater streams in coal fired power generation : An update.» Boston, MA.
- [236] M. T. Pendergast, M. Nowosielski-Slepwrón et J. Tracy, *Going big with forward osmosis*, Boston, MA: Taylor & Francis, 2016, p. 10 p.
- [237] Oasys Water, «Clear Flo MBC,» 20 février 2017. [En ligne]. Available: <http://oasyswater.com/solutions/clearflo-mbc/>.
- [238] I. S. Hussain, «Indian case study on ZLD - The Tirupur Textile cluster experience,» Chennai, 2014.
- [239] Aquatech, *Project Case Study - Aquaez wastewater recycle and zero liquid discharge for ctx industry in China*, Aquatech, 2015, p. 5 p.
- [240] M. Colic, W. Morse et J. Hicks, *Reuse of california brine olive oil processing wastewater to meet zero discharge goal*, Goleta: Clean Water Technology, Inc, 2007, p. 15 p.
- [241] SOL-BRINE, *Literature review on the potential alternative uses of the final products from similar brine treatment processes on a worldwide basis*, Athènes: LIFE+, 2016, p. 70 p.
- [242] J. Sikora et K. Szyndler, *Debiensko, Poland desalination plant treats drainage for zero liquid discharge*, Katowice: GE Power & Water, 2011, p. 5 p.
- [243] M. F. Goosen et W. H. Shayya, *Water Management Purification & Conservation in arid Climates*, Volume 2 Technomic, 2000.
- [244] G. Amy, N. Ghaffour, Z. Li, L. Francis, R. Valladares Linares, T. Missimer et S. Latteman, «Membrane-based seawater desalination : Present and future prospects,» *Desalination 401*, pp. 16-21, 2017.
- [245] ChemSafetyPro, «How to Calculate Predicted No-Effect Concentration (PNEC),» 13 07 2016. [En ligne]. Available: [http://www.chemsafetypro.com/Topics/CRA/How_to_Calculate_Predicted_No-Effect_Concentration_\(PNEC\).html](http://www.chemsafetypro.com/Topics/CRA/How_to_Calculate_Predicted_No-Effect_Concentration_(PNEC).html). [Accès le Novembre 2017].
- [246] E. Benetto, «Analyse du Cycle de vie : Réalisation de l'inventaire,» n° %1G5510, p. 19, 2005.
- [247] Commission decision C 8631, *Extract from Part 18, Horizon 2020 - Work programme 2014-2015*, 2013, p. 34 p.
- [248] S. Masnoon et K. Glucina, *Desalination : Brine and Residual Management*, Suez, 2011, p. 91 p.
- [249] S. Lattemann, M. Kennedy, D. Schippers, C. Jan et A. Gary, «Global Desalination Situation,» *Sustainability Science and Engineering*, vol. 2, n° %1Elsevier B.V., 11-23, 2010.
- [250] J. Dunlop, G. McGregor et N. Horrigan, *Potential impacts of salinity and turbidity in riverine ecosystems : Characterisation of impacts and a discussion of regional target setting for riverine ecosystems in Queensland*, State of Queensland: The National Action Plan for Salinity and Water Quality, 2005, p. 72 p.
- [251] A. P. Acero, C. Rodriguez et A. Ciroth, *LCIA methods : Impact assessment methods in Life Cycle Assessment and their impact categories*, Berlin: GreenDelta GmbH, 2017, p. 23 p.
- [252] J. Morillo, J. Usero, D. Rosado, H. El Bakouri, A. Riaza et F.-J. Bernaola, «Comparative stud of brine management technologies for desaliation plants,» *Desalination 336*, pp. 32-49, 2014.
- [253] L. M. De Buren, «Inland desalination : concentrate management and brine beneficial application.,» California Polytechnic University, Pomona, 2016.
- [254] J. Wong, «A Survey of Advanced Membrane Technologies and Their Applications in water reuse projects,» chez *Proceedings of the 76th Annual Technical Exhibition & Conference*, Alexandria, VA, 2003.
- [255] S. MASNOON et K. GLUCINA, «Desalination : Brine and residual management,» Suez, Paris, 2011.
- [256] J. DUNLOP, G. MCGREGOR et N. HERRIGAN, «Potential impacts of salinity and turbidity in riverine ecosystems : Characterisation of impacts and a discussion of regional target setting for riverine ecosystems in Queensland,» *The National Action Plan for Salinity and Water Quality*, State of Queensland, 2005.
- [257] S. Griffin, K. E. Schooley et R. L. Salomon, *The advantage of mixed salt crystallizer in Zero Liquid Discharge (ZLD) Wastewater Treatment Systems*, Ge Power & Water Water & Process Technologies, 2011.

10. Annexes

10.1. Annexe 1 : Echelle des TRL

Les TRL (*Technology Readiness Level*) indiquent le niveau de maturité atteint par une technologie, La commission européenne propose les définitions suivantes [247]:

Where a topic description refers to a TRL, the following definitions apply, unless otherwise specified:

- TRL 1 – basic principles observed

- TRL 2 – technology concept formulated

- TRL 3 – experimental proof of concept

- TRL 4 – technology validated in lab

- TRL 5 – technology validated in relevant environment (industrially relevant environment in the case of key enabling technologies)

- TRL 6 – technology demonstrated in relevant environment (industrially relevant environment in the case of key enabling technologies)

- TRL 7 – system prototype demonstration in operational environment

- TRL 8 – system complete and qualified

- TRL 9 – actual system proven in operational environment (competitive manufacturing in the case of key enabling technologies; or in space)

10.2. Annexe 2 : Impact des effluents salins sur l'environnement

10.2.1. *Impacts sur le milieu marin [248]*

La forte salinité d'un rejet peut avoir des conséquences sur :

- Le fond océanique → Les saumures rejetées ont une densité plus élevée que l'eau de mer, elles vont donc se retrouver au fond des océans et affecter le fond océanique et les habitats.
- L'écologie marine → La salinité est un paramètre vital pour la vie marine. Certaines espèces peuvent s'adapter aux variations de salinité dans leur milieu mais de trop fortes variations restent dangereuses. L'impact de la salinité est spécifique à la zone de rejet de la saumure et dépend de la sensibilité des espèces et des variations naturelles du milieu. La mortalité de la faune et de la flore est observée au-delà de 40 g/L mais des effets sont déjà visibles à des concentrations bien inférieures.

Les fonctions physiologiques des espèces les plus sensibles peuvent être affectées par des effets chroniques lorsque la salinité du milieu augmente de 2,5 g/L [249].

10.2.2. *Impact sur les eaux douces [250]*

L'augmentation de la salinité dans une eau douce a plusieurs conséquences. Elle peut affecter les populations par diminution de l'abondance des espèces sensibles mais aussi de la biodiversité en favorisant la croissance des espèces tolérantes. Le fonctionnement global de l'écosystème peut aussi être dérégulé à travers la diminution de certains nutriments, le changement des paramètres physico-chimique et la modification des métabolismes.

Tous ces effets sont liés. Par exemple, les sels dissous d'un effluent rejeté dans un cours d'eau va atteindre les racines de la végétation riparienne (sur les rives). La disparition de cette végétation diminue les zones d'ombre et augmente donc la lumière. Les métabolismes du milieu aquatique sont donc stimulés provoquant le changement de la chaîne alimentaire hétérotrophe en une chaîne autotrophe.

Concernant les concentrations, des études ont, par exemple, montré que la richesse de macro invertébrés dans le milieu diminue de 30% à une salinité de 1,4 g/L et que l'abondance d'invertébrés diminue avec l'augmentation de la salinité.

La salinité a donc un impact à la fois sur les individus mais aussi sur tout l'écosystème en eau douce.

10.3. Annexe 3: Catégories d'impacts utilisées pour l'étude [180, 251]

Eutrophisation de l'eau douce et des eaux marines (kg N eq)

L'eutrophisation est caractérisée par l'apport excessif de nutriments dans l'eau, principalement de l'azote et des phosphates. Ce surdosage induit une production importante de végétaux, surtout des algues, ce qui provoque un déséquilibre du milieu. Ces déséquilibres correspondent notamment à la diminution de la photosynthèse des algues en profondeur car les algues en surface auront trop proliféré et la lumière ne pourra plus passer. Privées d'énergie, les algues vont se décomposer en matière organique servant de nutriment aux bactéries qui vont à leur tour se développer et consommer tout l'oxygène disponible (anoxie).

Ecotoxicité des eaux douces (kg 1,4-DB eq)

L'écotoxicité correspond aux effets d'une substance sur un écosystème. Le but ici est de calculer la probabilité d'exposition de cet écosystème à un polluant via un facteur d'exposition et un facteur d'effet. Le facteur d'exposition dépend des propriétés et de la quantité de la substance, des caractéristiques du milieu, de la durée d'exposition et de la voie d'exposition.

Le second objectif est de déterminer les risques d'une telle exposition en calculant les seuils de toxicité du polluant. Pour cela, il faut calculer le facteur d'effet qui est basé sur la toxicité aiguë et chronique, la cancérogénèse, la toxicité sur la reproduction, les effets allergènes et les irritations.

Changement climatique (kg CO₂ eq)

Le changement climatique est une conséquence de l'émission de gaz à effet de serre par les activités humaines. Il correspond à l'augmentation globale de la température qui cause des dérèglements climatiques, la désertification, l'augmentation du niveau de la mer et la propagation des maladies.

Acidification terrestre (kg SO₂ eq)

L'acidification terrestre prend en compte les dépôts acides dans le sol dus aux émissions de NO_x et de SO₂ par les systèmes étudiés. Ces émissions ont pour conséquence une perte en éléments nutritifs du sol.

Transformation des terres naturelles (m²)

La transformation des terres naturelles correspond à la transformation d'un écosystème en un environnement portant un intérêt pour l'homme et son mode de vie, à savoir l'agriculture, l'extraction des ressources, l'urbanisation et la construction. Les dommages provoqués sont la perte de la biodiversité, le dérèglement du fonctionnement du sol par la contamination ou la perte de nutriments et l'effet de serre (ex. déforestation).

Épuisement des métaux (kg Fe eq)

L'épuisement des métaux représente la diminution de la disponibilité des métaux. Cette diminution est une conséquence de la surexploitation des ressources en métaux qui ne sont pas renouvelables. Le calcul dépend des ressources encore disponibles et du taux d'extraction.

Toxicité humaine (kg 1,4-DB eq)

La toxicité humaine traduit l'impact des émissions polluantes sur la santé humaine. Tout comme l'écotoxicité, la toxicité humaine est caractérisée par le facteur d'exposition et le facteur d'effet (cf. paragraphe sur l'écotoxicité).

Avec 1,4-DB = 1,4-DichloroBenzène

10.4. Annexe 4 : Acteurs du domaine

Centres techniques et laboratoires de recherche

Organisme	Domaines	Adresse	CP	Ville	Pays	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
AgroParisTech	Evapo-concentration Cristallisation	GENIAL 1 rue des Olympiades	91300	Massy	France	+33 1 69 93 50 50	www.umr-genial.eu	secretariat-genial@agroparistech.fr	
APESA	Evapo-concentration	Hélioparc, 2 av. Pierre Angot	64053	Pau	France	+33 6 03 33 63 02	https://www.apesa.fr	christine.peyrelassa@apesa.fr	PEYRELASSE Christine
Brandenburg University of Technology	NF	Platz der Deutschen Einheit 1 Postfach 101344	03013	Cottbus	Allemagne	+49 355 69-0	www.b-tu.de		
Colorado School of mines	OD Déionisation capacitive	Civil and Environmental AQWATEC Engineering Department 1500 Illinois Street	80401	Golden, CO	Etats Unis	303 273 3000 800 446 9488 303 273 3413	www.mines.edu http://aqwatec.mines.edu		
CTM	EDM	Plaça de Ciència, 2	08243	Manresa	Espagne	+34 93 877 73 73	www.ctm.com.es	info@ctm.com.es	
Ecole des mines de St Etienne	Traitement et valorisation déchets minéraux (dont phosphogypse) par précipitation/cristallisation/chlathrate hydrate	158 cours Fauriel CS 62362	42023	Saint-Etienne Cedex 2	France	+33 4 77 42 01 23 +33 4 77 42 02 98	www.mines-stetienne.fr	herri@emse.fr david.delafosse@mines-stetienne.fr	HERRI Jean-Michel David Delafosse Directeur adjoint chargé de la recherche et de l'innovation
ENSIP	Extraction liquide/liquide	IC2MP 4 Rue Michel Brunet TSA 51106	86073	Poitiers Cedex 9	France	+33 5 49 45 37 02	www.ic2mp.labo.univ-poitiers.fr	secretariat.ic2mp@univ-poitiers.fr	
IFS Innovation Fluides Supercritiques	Fluides supercritiques	Rovaltain TGV - BP 16109 ALIXAN	26958	Valence Cedex 9	France	+33 (0)4 75 78 67 41	www.portail-fluides-supercritiques.com	ifs@drome.cci.fr	
IFTS	Filtration membranaire	Rue Marcel Pagnol	47510	Foulayronnes	France	05 53 95 83 94	http://www.ifts-sls.com/	pascal.ginisty@ifts-sls.com	Pascal Ginisty Marie-Andrée Sirvain
INSA Toulouse	Distillation membranaire	135 Avenue de Ranguueil	31077	Toulouse Cedex 4	France	+33 5 61 55 97 73	www.insa-toulouse.fr/fr/index.html	Corinne.Cabassud@insa-toulouse.fr bastoul@insa-toulouse.fr	Corinne Cabassud Dominique Bastoul
IWA	OI / HERO	Alliance House 12 Caxton Street	SW1H 0QS	Londres	Royaume Uni	+44 207 654 5500	www.iwa-network.org	water@iwahq.org	
Johns Hopkins Bloomberg School of Public Health	OI / HERO	615 N Wolfe Street	21205	Baltimore, Md	Etats Unis	410 955 3543	www.jhsph.edu		
LGC	NF Electrodialyse	Faculté des sciences et Ingénierie 118 Route de Narbonne	31062	Toulouse Cedex	France	+33 5 61 55 86 90 +33 5 61 55 88 49	www.lgc.cnrs.fr	caussera@chimie.ups-tlse.fr roux@chimie.ups-tlse.fr	Christel Causserand Hélène Roux de Balmann

Organisme	Domaines	Adresse	CP	Ville	Pays	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
M2P2	Conditions supercritiques	UMR 7340 Procédés propres Europôle de l'Arbois Pavillon Laennec BP 80	13545	Aix en Provence Cedex	France	+33 4 42 90 85 02	www.m2p2.fr		
Ecole des mines de Nantes	NF Lit fluidisé	GEPEA IMT Atlantique Bretagne Pays de la Loire 4 rue Alfred Kastler – La Chanterie CS 20722	44307	Nantes Cedex 3	France	+33 2 51 85 81 00	www.gepea.fr		
NITT	Cristallisation	Tiruchirappalli	620015	Tamil Nadu	Inde	+91 431 2500133	www.nitt.edu		
NREL	Distillation membranaire EDM CMV	15013 Denver West Parkway	80401	Golden, Co	Etats Unis	303 275 3000	www.nrel.gov		
Polytech Montpellier	Distillation membranaire NF OD OI	Place Eugène Bataillon CC 419	34095	Montpellier Cedex 5	France	+33 4 67 14 31 60	www.polytech.univ-montp2.fr	catherine.alliaume@univ-montp2.fr stephan.brosillon@univ-montp2.fr jean-pierre.mericq@univ-montp2.fr francois.zaviska@univ-montp2.fr andre.deratani@univ-montp2.fr	Catherine Alliaume Responsable département sciences et technologies de l'eau Nanofiltration : Stephan Brosillon Institut Européen des membranes Distillation membranaire : Jean Pierre Méricq Osmose directe : François Zaviska Osmose inverse : André deratani
TNO	Distillation membranaire	Anna Van Buerenplein 1	2595	La Hague	Pays Bas	+31 88 866 00 00	www.tno.nl	wegwijzer@tno.nl	
Université de Cantabria	Précipitation des fluorures par lit fluidisé	Département d'Ingénierie chimique et biomoléculaire Avenida Los Castros, 46	39005	Santander	Espagne	+34 942 201590	http://web.unica.n.es	secretaria.quimica@gestion.unica.es	
Université de Cape Town	EFC	Département d'Ingénierie Chimique South Lane, Upper Campus		Rondebosh	Afrique du Sud	021 650 2518	www.chemeng.uct.ac.za	nelly.dili@uct.ac.za	Nelly Dili
Université de Séville	OI	Département d'Ingénierie chimique et environnementale Camino Descubrimientos – Isla Cartuja	41092	Séville	Espagne	95 448 72 72/76/60	http://departamento.us.es/digaust/	tmanuel@us.es diga@us.es	
Université de Technologie de Delft	EFC	Postbus 5	2600	AA Delft	Pays Bas	+31 15 27 89111	www.tudelft.nl	info@tudelft.nl	

Organisme	Domaines	Adresse	CP	Ville	Pays	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
Université de Twente	Précipitation en conditions supercritiques	Adresse postale : PO BOX 217 – 7500 AE Enschede Adresse physique : Drienerlolaan 5 – NB Enschede	7500	Enschede	Pays Bas	+31 53 489 9111	www.utwente.nl	info@utwente.nl	Dr. Ir. A.G.J. van der Ham a.g.j.vanderham@utwente.nl
University of Environment and Life Sciences	NF	ul. C. K. Norwida 25	50375	Wroclaw	Pologne	+48 71 32 05 100	www.upwr.edu.pl	rektor@up.wroc.pl	
University of Glasgow	NF			Glasgow	Royaume Uni	+44 141 330 2730	www.gla.ac.uk	RSIO@glasgow.ac.uk	
VTT Technical Research Centre of Finland	NF	Vuorimiehentie 3 PO Box 1000	02044	Espoo	Finlande	+358 20 722 7070	www.vttresearch.com	info@vtt.fr	
WERF	EDM	1199 N Fairfax Street, Suite 900	22314-1445	Alexandria, Va	Etats Unis	571 384 2100	www.werf.org	werf@werf.org	

Fournisseurs de technologies à l'échelle mondiale

Entreprise	Procédés	Adresse	CP	Ville	Pays siège	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
Traitements Physico-chimiques									
Adionics	Extraction liquide-liquide	103 rue de Grenelle	75007	Paris	France	+33 1 69 19 41 60	www.adionics.com	stanislas.demontlebert@adionics.com	Stanislas De Montlebert
Afig'EO Engineering	Echange d'ions	4 rue des Celtes	68510	Sierentz	France	+33 3 89 31 31 22	www.afigeo.fr	dbuzare@afigeo.fr	
Aquatech	Echange d'ions	One Four Coins Drive	15317	Canonsburg, PA	Etats Unis	1 855 728 0001	www.aquatech.com	aic@aquatech.com	
Dow	Echange d'ions	23 Avenue Jules Rimet	93210	La Plaine Saint-Denis	France	+ 33 1 49 21 78 78	www.dow.com		
GE Water & Process	Précipitation	4636 Somerton Road	19053	Trevese, PA	Etats Unis	1 866 439 2837	www.gewater.com	nicolas.pequignot@ge.com	Nicolas Pequignot
Hytec Industrie	Echange d'ions	28 Avenue des Béthunes	95310	Saint Ouen l'Aumône	France	+33 1 34 30 84 00	www.hytec-industrie.com	info@hytec-industrie.com	Mme Daguet
Nalco	Echange d'ions	1601 W, Diehl Road	60563-1198	Naperville, IL	Etats Unis	630 305 1000	www.nalco.com		
Ondeo	Echange d'ions	16 Place de l'Iris	92040	Paris la Défense Cedex	France	+33 1 58 81 74 00	www.ondeo-is.com		
Outotec	Précipitation	Rauhalanpuisto 9	02230	Espoo	Finlande	+358 20 529 211	www.new.outotec.com	info@outotec.com	
Ovive	Précipitation	ZIA – 10 rue de Lorival	59113	Seclin	France	+33 3 20 45 10 10	www.ovive.fr	contact@ovive.fr	
BWT Permo	Echange d'ions	103 rue Charles Michels	93206	Saint Denis Cedex	France	+33 149 2245-00	www.bwt.fr	bwt@bwt.fr	
Proserpol	Echange d'ions	38 Boulevard Paul Cézanne	78286	Guyancourt Cedex	France	+33 1 30 45 90 20	www.proserpol.com		
Prosoft	Echange d'ions	28 Avenue des Béthunes	93310	Saint Ouen l'Aumône	France	+33 1 34 46 46 61	www.prosoft.fr	info@prosoft.fr	
Suez	Précipitation	16 Place de l'Iris	92040	Paris la Défense Cedex	France	+33 1 58 81 20 00	www.suez-environnement.fr		
Veolia Water STI	Précipitation	10 place du Général de Gaulle	92160	Antony	France	+33 1 40 83 65 00	www.veoliawatersti.com	info@vwater-sti.fr	
Filtration Membranaire									
Aquatech	NF OI Osmose à pH élevé Membranes haute pression	One Four Coins Drive	15317	Canonsburg, PA	Etats Unis	1 855 728 0001	www.aquatech.com	aic@aquatech.com	
Dow	NF OI	23 Avenue Jules Rimet	93210	La Plaine Saint-Denis	France	+33 1 49 21 78 78	www.dow.com		
Ederna	OD	1 place Pierre Potier	31106	Toulouse Cedex	France	+33 9 800 844 20	www.ederna.com		
Eurodia	Electrodialyse	ZAC Saint Martin Impasse Saint Martin	84120	Pertuis	France	+33 4 90 08 75 00	www.eurodia.com	commercial@eurodia.com	
Fraunhofer	Distillation membranaire	Hansastraf3e 27c	80686	Munich	Allemagne	+49 89 1205-0	www.fraunhofer.de		

Entreprise	Procédés	Adresse	CP	Ville	Pays siège	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
GE Water	NF OI Osmose à pH élevé Electrodialyse	4636 Somerton Road	19053	Trevese, PA	Etats Unis	1 866 439 2837	www.gewater.com	nicolas.pequignot@ge.com	Nicolas Pequignot
GEA Process Engineering	NF OI	Peter Müller Straße 12	40468	Düsseldorf	Etats Unis	+49 211 9136-0	www.gea.com	estelle.gasthauer@gea.com	Estelle Gasthauer
Inge GmbH	NF OI	Flurstrasse 27	86926	Greifenberg	Allemagne	+49 8192 997 700	www.inge.basf.com	inge@info.ag	
Koch	NF OI	129 rue Servient	69326	Lyon Cedex 03	France	+33 4 78 63 79 87	www.kochmembrane.com		
MEGA	Electrodialyse	Pod Vinicí 87	47127	Stráž pod Ralskem	Rép. Tchèque	+420 487 888 111	www.mega.cz	info@mega.cz	
Memsys Water Technologies GmbH	Distillation membranaire	Walche 2	85567	Grafring bei München	Germany	+49 160 9514 5356	www.memsys.eu	contact@memsys.eu info@memsys.eu	Zhao Kui
Modern Water	OD	Bramley House The Guildway Old Portsmouth Road	GU3 1LR	Guildford	Royaume Uni	+44 1483 696 000	www.modernwater.com	info@modernwater.co.uk	
New Logic Research, Inc	VSEP	1296 67th street	64608-1120	Emeryville, CA	Etats Unis	510 655 7305	www.vsep.com	info@vsep.com	Josh Miller
Nitto Hydranautics	NF OI	401 Jones Road	92058	Oceanside, CA	Etats Unis	+1 760 901 2500	www.membranes.com	info@hydranautics.com	
Oasys	OD	47 Moulton street	02138	Cambridge, MA	Etats Unis	+1 617 982 7800	www.oasyswater.com	info@oasyswater.com	John Tracy
Ondeo	NF OI	16 Place de l'Iris	92040	Paris la Défense Cedex	France	+33 1 58 81 74 00	www.ondeo-is.com		
Orelis Environnement	Electrodialyse	382 avenue du Moulinas	30340	Salindres	France	+33 4 66 85 95 36	www.orelis-environnement.com	contact@orelis.com	
Pall	NF OI Membranes haute pression	3 rue des Gaudines	78102	Saint Germain en Laye Cedex	France	+33 1 30 61 38 00	www.pall.com	frederic_jeannot@europ.e.pall.com	Frédéric Jeannot
Porifera	OD	3502 Breakwater court	94545	Hayward, CA	Etats Unis	510-999-5189	www.poriferanano.com	info@porifera.com	Gary Carmignani
Saltworks	Electrodialyse	13800 Stevenson Hwy	V6W1A 8	Richmond, BC	Canada	+33 1 604 628 6508	www.saltworkstech.com	info@saltworkstech.com	Mitchell Frank
Scarab Development AB	Distillation membranaire	Björnnäsvägen 21	SE-114 19	Stockholm	Suède		www.scarab.se	info@scarab.se	
Siemens	NF OI	Wittelsbacherplatz 2	80333	Munich	Allemagne	+49 89 636 00	www.siemens.com	contact@siemens.com	
Solarspring	Distillation membranaire	Hanferstr, 28	79108	Freiburg	Germany	+49 761 610 508 2	www.solarspring.de	contact@solarspring.de	
Tecnoimpianti	Electrodialyse	Via Brescia 13	20025	Legnano, MI	Italie	+39 331 455717	www.trtecnimpianti.com	info@biotechitaly.eu	
TNO	Distillation membranaire	Anna van Buerenplein 1	NL 2595 DA	La Hague	Pays Bas	+31 88 866 00 00	www.tno.nl	wegwijzer@tno.nl	
Toray Europe	NF OI	Grabenackerstrasse 8b	CH 4142	Muenchenstein	Suisse	+41 61 415 8710	www.toraywater.com		
Trevi System	OD	1415 N, McDowell Blvd	94954	Petaluma, CA	Etats Unis	+1 (707) 792 2681	www.trevisystems.com	info@trevisystems.com	Gary Carmignani

Entreprise	Procédés	Adresse	CP	Ville	Pays siège	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
Veolia Water STI	NF OI Osmose à pH élevé	10 place du Général de Gaulle	92160	Antony	France	+33 1 40 83 65 00	www.veoliawatersti.com	info@vwater-sti.fr	
Xzero	Distillation membranaire	Bryggerivägen 12A	16867	Bromma	Suède	+46 8 660 39 64	www.xzero.se	info@xzero.se	
Procédés thermiques									
Actibio	Evapo-concentration	5 rue d'Epina y	95360	Montmagn y	France	+33 1 39 83 06 21	www.actibio.fr	contact@actibio.fr	
Aeroe	Evaporation naturelle accélérée	23 rue Nollet	75017	Paris	France	+33 1 44 61 00 75	www.aeroe.fr	stock@aeroe.fr	Philippe Stock
Altela Inc	Humification- Dés humidification	7887 E, Belleview	80111	Denver, CO	Etats Unis	(303) 993 1950	www.altelainc.com	info@altelainc.com	
BGH	Congélation	Bâtiment ChemStart'Up Allée le Corbusier	64170	Lacq	France			plm@b-gh.com bm@b-gh.com	Pascal Le Melinaire +33 637 25 58 02 Bruno Mottet +33 6 75 37 29 77
Biome	Evapo-concentration	17 rue de la Belléue	02600	Villers Cotterets	France	+33 3 23 76 48 48	www.biome.fr	biome@wanadoo.fr	
CMI Proserpol	Evapo-concentration	38 Boulevard Paul Cézanne	78286	Guyancourt Cedex	France	+33 1 30 45 90 20	www.proserpol.com		
Corelec	Evapo-concentration	9 chemin de Thil	01700	Saint Maurice de Beynost	France	+33 4 78 54 56 57	www.corelec.fr	mail@corelec.fr	M. Manzi
EFC séparation BV	Congélation	Scheepsbouwweg 8	3089 JW	Rotterdam	Pays Bas		www.efc.nl	info@efc.nl	
Exonia	Evapo-concentration	29 rue des Marlières	59710	Avelin	France	+33 3 20 50 51 52	www.exonia.fr		
France Evaporation	Evapo-concentration / Cristallisation	Rue de René Cauche	59139	Noyelles les Seclins	France	+33 3 20 00 17 50	www.evaporation.fr	contact@evaporation.fr	M. Mevel
GE Water	Evapo-concentration Cristallisation	4636 Somerton Road	19053	Trevo se, PA	Monde	1 866 439 2837	www.gewater.com	nicolas.pequignot@ge.com	Nicolas Pequignot
GEA Process Engineering	Evapo-concentration Cristallisation	Peter Müller Straße 12	40468	Düsseldorf	Allemagne	+49 211 9136-0	www.gea.com		
H2O GmbH	Evapo-concentration	Wiesenstrasse 32	D-79585	Steinen	Allemagne	06 22 75 35 63	www.h2o-gmbh.com	vincent.egmann@h2o-de.com	Vincent Egmann
Hytec Industrie	Evapo-concentration	28 avenue des Béthunes BP 19060 Saint Ouen l'Aumône	95071	Cergy Pontoise Cedex	France	+33 1 34 30 84 00	www.hytec-industrie.com	info@hytec-industrie.com	Mme Daguet
KMU Loft	Evapo-concentration	Parc Tertiaire 15 rue du Parc CS 60022 Oberhausbergen	67088	Strasbourg Cedex 2	France	cf. contact	www.kmu-loft.fr	info@kmu-loft.fr jean-lin@kmu-loft.fr	Mme Fusil +33 3 88 10 97 97 M. Laurouaa +33 6 26 98 36 66
Lesico Clean Tech	Evaporation naturelle accélérée	152 Jerusalem avenue	58827	Holon	Israël	+972 3 5505453	www.lesico-cleantech.com	Nissim@lesico.com	M Nissim

Entreprise	Procédés	Adresse	CP	Ville	Pays siège	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
SaltTech	Dyvar	Smidsstraat 2	NI-8600 CA	Sneek	Pays Bas	+31 (0)515 200 230	www.salttech.com	info@salttech.com	Gerard Schouten
Saltworks	Humification-Déshumification	13800 Stevenson Hwy	V6W1A 8	Richmond, BC	Canada	01 604 628 6508	www.saltworkstech.com	info@saltworkstech.com	Mitchell Frank
SEP Salt & Evaporation Plants LTD	Evapo-concentration Cristallisation	Neuwiesenstrasse 69	CH-8400	Winterthur	Suisse	+41 52 260 50 70	www.sepwin.ch	info@sepwin.ch	
Serep	Evapo-concentration	3 quai des Arachides BP1402	76067	Le Havre Cedex	France	+33 2 35 53 50 85	www.serep.fr	info@serep.fr	
Sigrotec Ltd	Congélation				Afrique du Sud	+27 728508476	www.sigrotec.co.za	frederick@sigrotec.co.za	Frederick Oosthuizen
Swenson technology, Inc	Cristallisation	26000 S Whiting Way	60449-8060	Monee, IL	Etats Unis	+1 708 587 2300	www.swensonotechnology.com	Sales@SwensonTechnology.com	
Tecnofil	Evapo-concentration	5 rue Jean Perrin	66000	Perpignan	France	+33 4 68 61 40 11	www.tecnofil-industries.com	contact@tecnofil-industries.com	
TMW	Humification-Déshumification	ZA de Lanserre 9 rue de la Fuye	49610	Juigné sur Loire	France	+33 9 72 12 79 30	www.tmw-technologies.com	info@tmw-technologies.com	Thierry Satgé
Veolia	Evapo-concentration	10 place du Général de Gaulle	92160	Antony	France	+33 1 40 83 65 00	www.veoliawatersti.com	info@vwater-sti.fr	
Vivlo	Evapo-concentration	ZA de Pré Châtelain Sud	38300	Saint Savin	France	+33 4 74 43 30 20	www.vivlo.fr	contact@vivlo.fr	Luc Schoemaeker
Autres									
Aqua EWP LLC	Déionisation capacitive	1326 North Trinity	78207	San Antonio, TX	Etats Unis	210 737 8000	www.aquaewp.com	aquaewp@swbell.net	
Idropan	Déionisation capacitive	Via Valassina 19	20159	Milan	Italie	+39 02 66800267	www.idropan.com	contatti@idropan.it	
Paques BV	Désulfatation biologique	T, de Boestraat 24	8561 EL	Balk	Pays Bas	+31 (0)514 60 85 00	www.paques.nl	info@paques.nl	Dr. ir. Erik van Zessen
Voltea	Déionisation capacitive	Wasbeekerlaan 24	2171 AE	Sassenheim	Pays Bas	+31 (0)252 200 100	www.voltea.com	info@voltea.com	Carlos Camero

Acteurs de la valorisation des sels

Entreprise	Thématique	Adresse	CP	Ville	Pays	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
Procédés de séparation et de purification									
BRGM	Projet Décalco	3 avenue Claude Guillemin BP 36009	45060	Orléans Cedex 2	France	+33 2 38 64 31 92	www.brgm.fr		
Ecole des Mines d'Albi (centre RASPODEE)	Élimination de l'hydrogène sulfuré des gaz	Campus Jarlard	83013	Albi Cedex 09	France	+33 5 63 49 30 07	www.raspodee.mines-albi.fr		
Geo-Processors Pty Ltd	Sal-Proc	606 Bohlig Road	91207	Glendale, CA	Etats Unis	1 818 484 8056	www.geo-processors.com	info@geo-processors.com aharon.arakel@gmail.com	Aharon Arakel
GéoRessources	Désulfuration des fumées d'incinération	Faculté des Sciences et technologies « Entrée 3B » Rue Jacques Callot	54506	Vandoeuvre lès Nancy	France	+33 3 83 68 47 02	www.georessources.univ-lorraine.fr		
LIEC (Pôle ImpactE)	Désulfuration des fumées d'incinération	15 avenue du Charmois	54500	Vandoeuvre lès Nancy	France	+33 3 83 59 62 91 +33 3 83 59 62 97	www.liec.univ-lorraine.fr www.impacte.univ-lorraine.fr	liec-impacte@univ-lorraine.fr	
Noah As	Valorisation des cendres d'incinération	Weidemannsgate 10	3080	Holmestrand	Norvège	+47 33 09 95 00	http://en.noah.no	mbj@noah.no	Morten Breinholt Jensen Responsable du développement technologique +41 415 18 457
Pact Renewables Pty Ltd	Sal-Proc	Level 32 1 Market Street	NSW 2000	Sidney	Australie	+61 2 9484 4464	www.pactrenewables.com	info@pactrenewables.com	
Resolest	REFIOM Na ₂ SO ₄	ZAC des sables	54110	Rosières aux Salines	France	+33 3 83 45 13 53	www.resolest.fr		
Solvay	NaCl (saumure)	Usine de Dombasle sur Meurthe 2 rue Gabriel Péri	54110	Dombasle sur Meurthe	France	+33 3 83 18 54 54	www.solvay.fr		P. Perrin
Synpotash Pty Ltd	Sal-Proc	Level 32 1 Market Street	NSW 2000	Sydney	Australie	+61 2 9484 4464	www.synpotash.com	info@synpotash.com	
Tecsel	NaCl (saumure)	10 rue de Lorival	59113	Seclin	France	+33 3 20 02 10 10	www.tecsef.fr		
Université Paul Sabatier	Valorisation du carbonate de calcium dans les bétons								
Fondant routier									
CEREMA	Normes	Cité des Mobilités 25 avenue François Mitterrand CS 92803	69674	Bron Cedex	France	+33 4 72 14 30 30	www.cerema.fr	d64.cete-est@developpement-durable.gouv.fr	
Industrie chimique									

Entreprise	Thématique	Adresse	CP	Ville	Pays	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
ARKEMA	NaCl	420 rue d'Estienne d'Orves	92705	Colombes Cedex	France	+33 1 49 00 80 80	www.arkema.fr		
BRGM	Na ₂ CO ₃	3 avenue Claude Guillemin BP 36009	45060	Orléans Cedex 2	France	+33 2 38 64 31 92	www.brgm.fr		
Société Chimique de France	Na ₂ SO ₄	28 rue Saint-Dominique	75007	Paris	France		www.societechimiquedefrance.fr		
Matériaux de la construction									
ATILH	CaSO ₄	7 Place de la défense	92974	Paris-La-Défense Cedex	France	+33 1 55 23 01 41	www.atilh.fr	f.copin@atilh.fr	Fabrice Copin Directeur délégué
BRGM	CaSO ₄	3 avenue Claude Guillemin BP 36009	45060	Orléans Cedex 2	France	+33 2 38 64 31 92	www.brgm.fr		
Calcia	CaSO ₄	Service Routes et Environnement Les Technodes	78931	Guerville Cedex	France	+33 1 34 77 77 70	www.ciments-calcia.fr	routes@ciments-calcia.fr	
Ecole des Mines de St Etienne	Recherches sur la valorisation de déchets minéraux (dont phosphogypse) : Précipitation/cristallisation Chlathrate hydrate	158 cours Fauriel CS 62362	42023	Saint-Etienne Cedex 2	France	+33 4 77 42 09 92	www.mines-stetienne.fr	herri@emse.fr	Jean-Michel Herri
FEBLECEM	CaSO ₄	Boulevard du souverain, 68	1170	Bruxelles	Belgique	02 645 52 11	www.febelcem.be	info@felbelcem.be	
Lafarge Ciments	CaSO ₄	2 avenue du Général de Gaulle	92140	Clamart	France	+33 1 58 00 60 00	www.lafarge.fr	crc@lafarge.com	
Millenium Inorganic Chemicals	CaSO ₄	95 rue du Général De Gaulle BP 10059	68801	Thann Cedex	France	+33 3 89 88 47 11	www.cristal.com		
SARP industries	Hydroxydes métalliques/ CaSO ₄	427 Route du Hazay	78520	Limay	France	+33 1 34 97 25 25	www.sarpi.fr		
SEDE	CaSO ₄	1 rue de la Fontainerie CS 60175	62003	Arras Cedex	France	+33 3 21 60 53 00	www.sede-environnement.com	sede-contact.proprete@sede.fr	
Sibelco	CaCO ₃ (fines)	Immeuble Le Colisée – Bât C 8 Avenue de l'Arche – ZAC Danton	92419	Courbevoie Cedex	France	+33 1 53 76 82 00	www.sibelco.fr	adm.commercial.paris@sibelco.fr	
Suez	CaCO ₃	16 Place de l'Iris	92040	Paris la Défense Cedex	France	+33 1 58 81 20 00	www.suez-environnement.fr		
Syndicat français de l'industrie cimentière	CaSO ₄	7 Place de la défense	92974	Paris-La-Défense Cedex	France	+33 1 55 23 01 23	www.infociments.fr	sfic@sfic.fr	
Veolia	CaCO ₃	10 place du Général de Gaulle	92160	Antony	France	+33 1 40 83 65 00	www.veoliawatersti.com		
Verrerie									

Entreprise	Thématique	Adresse	CP	Ville	Pays	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
Institut du verre	Na ₂ CO ₃ Na ₂ SO ₄	112-114 rue de la Boétie	75008	Paris	France	+33 1 42 65 60 02	www.institutduverre.fr	xavier.capilla@institutduverre.fr	Xavier Capilla Responsable Environnement
St Gobain	Na ₂ CO ₃ Na ₂ SO ₄	39 quai Lucien Lefranc	93300	Aubervilliers	France	+33 6 88 23 54 38	www.saint-gobain.fr	Pierre.DeWulf@saint-gobain.com	Pierre De Wulf Direction Technique Internationale
Papeterie									
CTP	Na ₂ SO ₄ CaCO ₃	Domaine Universitaire CS 90251	38044	Grenoble Cedex 9	France	+33 4 76 15 40 15	www.webctp.com	Michel.Petit-Conil@webCTP.com Eric.Fourest@webCTP.com	Michel Petit-Conil Manager InTechFibres +33 4 76 15 40 47 Eric Fourest Manager Eau- Energie +33 4 76 15 40 87
Agriculture									
Naskeo	Struvite	52 rue Paul Vaillant Couturier	92240	Malakoff	France	+33 1 57 21 34 70	www.naskeo.com	aude.mingam@naskeo.com sylvain.frederic@naskeo.com	Aude Mingam Ingénieur R&D +33 7 78 64 06 56 Sylvain Frédéric Directeur associé +33 6 37 27 58 65
Veolia	Struvite	10 place du Général de Gaulle	92160	Antony	France	+33 1 40 83 65 00	www.veoliawatersti.com		
Stockage des déchets									
K+S Entsorgung GmbH	Mines de sel	Betha-von-Suttner- Str. 7	34131	Kassel	Allemagne	+49 561 9301-1784	www.ks-entsorgung.com	Jerry.steinbach@k-plus-s.com	Jerry Steinbach Sales Industrial Underground Waste Disposal