

Traitement de la DCO dure et des micro-polluants des effluents liquides

Etat de l'art, intérêts et limites des procédés d'oxydation avancée



**TRAITEMENT DE LA DCO DURE ET DES MICROPOLLUANTS
DES EFFLUENTS LIQUIDES**

**ÉTAT DE L'ART, INTERETS ET LIMITES
DES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE**

RAPPORT FINAL

janvier 2020

C. PEYRELASSE – APESA



Créée à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD est depuis 1989, le catalyseur d'une coopération entre industriels, institutionnels et chercheurs.

Acteur reconnu de la recherche appliquée dans le domaine des déchets, des sols pollués et de l'utilisation efficace des ressources, RECORD a comme objectif principal le financement et la réalisation d'études et de recherches dans une perspective d'économie circulaire.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et institutionnels) 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, Traitement de la DCO dure et des micropolluants des effluents liquides. Etat de l'art, intérêts et limites des procédés d'oxydation avancée, 2020, 135 p, n°18-0336/1A

- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

Comité de suivi de l'étude :

Gérard ANTONINI – RECORD, Florence BROCARD – TOTAL, Bénédicte COUFFIGNAL – RECORD, Sylvain DURECU – TREDI – Matthieu JACOB – TOTAL, Saïd KINANI – EDF, Sébastien LOGETTE – SOLVAY, Alain RAVENEL – RENAULT, Jean-Yves RICHARD - SUEZ REMEDIATION

© RECORD, 2020

RESUME

La présence de micropolluants dans l'environnement est aujourd'hui un sujet de préoccupation majeur. Ces polluants pourraient avoir à plus ou moins long terme des impacts sur l'environnement et la santé des populations. Les filières biologiques des stations d'épuration ne permettent généralement pas leur complète élimination. La mise en place de traitements performants est alors nécessaire pour dégrader la matière organique réfractaire. L'adsorption sur charbon actif, la filtration membranaire et l'oxydation sont généralement des solutions adaptées.

Seuls les procédés d'oxydation permettent de dégrader sur site les polluants. L'adsorption et la filtration membranaire sont en effet des procédés séparatifs qui nécessitent un traitement ultérieur des polluants retenus.

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) permettent par le biais des radicaux hydroxyles générés d'étendre le domaine d'application de l'oxydation à des molécules plus difficilement dégradables. Certains POAs sont bien connus comme l'oxydation catalytique ou le fenton. Pour d'autres, comme les procédés électrochimiques et sono chimiques, les retours d'expériences sont très insuffisants voire inexistantes.

Cette étude vise à réaliser un état de l'art des POAs pour le traitement de la DCO dure et des micropolluants récalcitrants contenus dans les effluents liquides.

Le premier volet de l'étude est consacré à la présentation des POAs avec un focus sur les procédés électrochimiques et sono chimiques. Ils sont dans un deuxième temps comparés les uns par rapport aux autres sur des critères techniques, économiques et environnementaux. La pertinence de ces nouveaux procédés est ensuite évaluée comparativement aux procédés plus conventionnels de type adsorption, ozonation et filtration membranaire.

MOTS CLES

Oxydation, Procédés d'Oxydation Avancée, POA, DCO dure, polluants émergents, filtration membranaire, osmose inverse, adsorption, charbon actif.

SUMMARY

The presence of micropollutants in the environment is today a major concern. These pollutants could have more or less long-term impacts on the environment and the population's health. The biological treatment of wastewater treatment plants is generally insufficient to allow their complete elimination. The establishment of effective treatments is then necessary to degrade the refractory organic matter. Activated carbon adsorption, membrane filtration and oxidation are generally suitable solutions.

Only oxidation processes can degrade pollutants on site. Adsorption and membrane filtration are indeed separative processes that require a subsequent treatment of the retained pollutants.

Advanced Oxidation Processes (POAs) allow through generated hydroxyl radicals to extend the field of application of oxidation to molecules that are more difficult to degrade. Some POAs are well known as catalytic oxidation or fenton. For others, such as electrochemical and sonochemical processes, feedback is very weak or non-existent.

This study aims to achieve a review of POAs for the treatment of hard COD and recalcitrant micropollutants contained in liquid effluents.

The first part of the study is dedicated to the presentation of POAs with a focus on electrochemical and sono chemical processes. They are then compared against each other on technical, economic and environmental criteria. The relevance of these new processes is then evaluated compared to more conventional methods of adsorption, ozonation and membrane filtration.

KEY WORDS

Oxidation, Advanced Oxidation Process, AOP, refractory COD, emerging pollutants, membrane filtration, reverse osmosis, adsorption, activated carbon.

SOMMAIRE

LISTE DES TABLEAUX	6
LISTE DES FIGURES	8
LISTE DES PHOTOS.....	9
ACRONYMES	10
1. CONTEXTE ET OBJECTIFS.....	12
2. PRESENTATION DE LA PROBLEMATIQUE.....	13
2.1. MATIERE ORGANIQUE REFRACTAIRE (DCO DURE) ET POLLUANTS EMERGENTS.....	13
2.2. CONTEXTE REGLEMENTAIRE	14
3. INVENTAIRE DES POLLUANTS REFRACTAIRES AUX TRAITEMENTS BIOLOGIQUES.....	17
3.1. ETABLISSEMENT D'UNE LISTE DE POLLUANTS EMERGENTS ET PRIORITAIRES D'INTERET POUR L'ETUDE.....	17
3.2. IDENTIFICATION DES POLLUANTS REFRACTAIRES AUX TRAITEMENTS BIOLOGIQUE	17
4. PROCEDES D'OXYDATION (ET DE REDUCTION) AVANCEE POUR LE TRAITEMENT DE LA DCO DURE : INTRODUCTION.....	21
4.1. INVENTAIRE DES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POAs)	21
4.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT : LES RADICAUX HYDROXYLES	22
4.3. DOMAINES D'APPLICATION	24
5. PROCEDES D'OXYDATION CHIMIQUE.....	25
5.1. PRINCIPE.....	25
5.2. PERFORMANCES.....	29
5.3. DOMAINE D'APPLICATION ET MISE EN ŒUVRE	30
5.4. NIVEAU DE DEVELOPPEMENT ET RETOURS D'EXPERIENCES	30
5.5. DONNEES ECONOMIQUES	32
5.6. SYNTHESE SUR LES PROCEDES D'OXYDATION CHIMIQUE	34
6. PROCEDES D'OXYDATION PHOTOCHIMIQUE	35
6.1. PRINCIPE.....	35
6.2. PERFORMANCES.....	38
6.3. DOMAINE D'APPLICATION ET MISE EN ŒUVRE	39
6.4. NIVEAU DE DEVELOPPEMENT ET RETOURS D'EXPERIENCES	40
6.5. DONNEES ECONOMIQUES	40
6.6. SYNTHESE SUR LES PROCEDES D'OXYDATION PHOTOCHIMIQUE	42
7. PROCEDES D'OXYDATION CATALYTIQUE	43
7.1. PRINCIPE.....	43
7.2. PERFORMANCES.....	44
7.3. DOMAINE D'APPLICATION ET MISE EN ŒUVRE	45
7.4. NIVEAU DE DEVELOPPEMENT ET RETOURS D'EXPERIENCES	46
7.5. DONNEES ECONOMIQUES	49
7.6. SYNTHESE SUR LES PROCEDES D'OXYDATION CATALYTIQUE	49
8. PROCEDES D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE.....	51
8.1. PRINCIPE.....	51
8.2. PERFORMANCES.....	56
8.3. DOMAINE D'APPLICATION ET MISE EN ŒUVRE	58
8.4. NIVEAU DE DEVELOPPEMENT ET RETOURS D'EXPERIENCES	59
8.5. DONNEES ECONOMIQUES	60
8.6. FREINS AU DEVELOPPEMENT ET AXES DE RECHERCHES	62
8.7. SYNTHESE SUR LES PROCEDES D'OXYDATION ELECTROCHIMIQUE	63

9.	PROCEDES D'OXYDATION SONOCHIMIQUE	64
9.1.	PRINCIPE	64
9.2.	PERFORMANCES.....	67
9.3.	DOMAINE D'APPLICATION ET MISE EN ŒUVRE	68
9.4.	NIVEAU DE DEVELOPPEMENT ET RETOURS D'EXPERIENCES	70
9.5.	DONNEES ECONOMIQUES	70
9.6.	FREINS AU DEVELOPPEMENT ET AXES DE RECHERCHES	72
9.7.	SYNTHESE SUR LES PROCEDES D'OXYDATION SONOCHIMIQUE	72
10.	PROCEDES D'OXYDATION PHYSIQUE	74
10.1.	PRINCIPE	74
10.2.	PERFORMANCES.....	76
10.3.	DOMAINE D'APPLICATION ET MISE EN ŒUVRE	77
10.4.	NIVEAU DE DEVELOPPEMENT ET RETOURS D'EXPERIENCES	77
10.5.	DONNEES ECONOMIQUES	78
10.6.	SYNTHESE SUR LES PROCEDES D'OXYDATION PHYSIQUE	79
11.	PROCEDES DE REDUCTION AVANCEE	80
12.	COMPARATIF TECHNICO-ECONOMIQUE ET ENVIRONNEMENTAL DES PROCEDES DE TRAITEMENT	83
12.1.	COMPARATIF DES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE	83
12.2.	OZONATION/POAs VS TRAITEMENTS CONVENTIONNELS : ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF ET PROCEDES MEMBRANAIRES	91
13.	CONCLUSION	108
14.	BIBLIOGRAPHIE.....	109
15.	ANNEXES.....	122
15.1.	ANNEXE 1 : LISTE DES POLLUANTS EMERGENTS ET PRIORITAIRES	122
15.2.	ANNEXE 2 : ECHELLE DES TRL.....	129
15.3.	ANNEXE 3 : COTATION DES POAs - DETAILS DES CALCULS DE COUTS.....	130
15.4.	ANNEXE 4 : FOURNISSEURS DE TECHNOLOGIES A L'ECHELLE MONDIALE (LISTE NON EXHAUSTIVE)	132

Liste des tableaux

Tableau 1. Niveaux d'émission de DCO et COT associés aux meilleures technologies disponibles pour des rejets directs dans l'eau.	16
Tableau 2. Liste des substances réfractaires aux traitements biologiques (non exhaustif) parmi les polluants émergents et prioritaires (Inventaire RECORD 2020)	19
Tableau 3. Potentiel d'oxydoréduction des principaux agents oxydants [30-33].....	22
Tableau 4. Constantes de vitesse de réaction des radicaux OH• avec différentes molécules organiques en milieu aqueux [36-38].....	23
Tableau 5. Recueil des performances de traitement des procédés d'oxydation chimique (Compilation RECORD 2020)	29
Tableau 6. Coûts d'investissement et de fonctionnement du couplage O ₃ /H ₂ O ₂ adapté de [72].....	33
Tableau 7. Coûts d'investissement et de fonctionnement liés au procédé Fenton [73]. Conversion Roupie indienne = 0,01304 Euros le 29/12/2017.	33
Tableau 8. Synthèse sur les POAs chimiques (Compilation RECORD 2020)	34
Tableau 9. Recueil des performances de traitement des procédés d'oxydation photochimique (Compilation RECORD 2020).....	38
Tableau 10. Coûts d'investissement et de fonctionnement des procédés O ₃ et O ₃ /H ₂ O ₂ adapté de [72]	40
Tableau 11. Coûts de fonctionnement liés au procédé H ₂ O ₂ /UV [94]. Conversion CHF = 0,81402 Euros le 29/12/2013.	41
Tableau 12. Synthèse sur les POAs photochimiques (Compilation RECORD 2020)	42
Tableau 13. Recueil des performances de traitement des procédés d'oxydation catalytique (Compilation RECORD 2020).....	44
Tableau 14. Coûts d'investissement et de fonctionnement du procédé Phytocat® [104]	46
Tableau 15. Synthèse sur les POAs catalytiques (Compilation RECORD 2020)	49
Tableau 16. Caractéristiques techniques d'électrodes anodiques adapté de [33, 115]	51
Tableau 17. Comparaison des performances des électrodes utilisées en électro-oxydation d'après [33, 116-119] (Compilation RECORD 2020).....	52
Tableau 18. Performances de l'électro-oxydation seule ou en couplage appliquée au traitement de la DCO réfractaire (Compilation RECORD 2020)	57
Tableau 19. Coûts d'investissement et de fonctionnement liés au procédé d'électro-oxydation [140] (conversion 1 USD=0.911577 € en 2016, Electricité : 0,1 €/kWh)	61
Tableau 20. Synthèse sur les POAs électrochimiques (Compilation RECORD 2020).....	63
Tableau 21. Performances de la sonochimie seule ou en couplage appliquée au traitement de la DCO réfractaire (Compilation APESA, RECORD 2020).....	67
Tableau 22. Synthèse sur les POAs sonochimiques (Compilation RECORD 2020).....	72
Tableau 23. Performances des procédés d'oxydation avancée physiques appliquée au traitement de la DCO réfractaire (Compilation RECORD 2020).....	76
Tableau 24. Coûts de fonctionnement de l'unité de Daegu d'après [210]	79
Tableau 25. Synthèse sur les POAs physiques (Compilation RECORD 2020)	79
Tableau 26. Conditions d'application des procédés d'oxydation avancée (Compilation RECORD 2020)	84
Tableau 27. Méthodologie appliquée pour la cotation des procédés (RECORD 2020)	88
Tableau 28. Résultats de l'évaluation technico-économique des procédés d'oxydation avancée. Evaluation adaptée de [227].....	90
Tableau 29. Classement de micropolluants selon leur réactivité avec l'ozone moléculaire [232].....	93
Tableau 30. Rendements d'élimination de polluants émergents et prioritaires par des procédés d'oxydation, d'adsorption et de filtration membranaire (Compilation RECORD 2020) adaptée de [241] [72]	96
Tableau 31. Coûts d'investissement des filtres à charbon actif [258].....	98
Tableau 32. Coûts d'investissement des membranes de NF et OI [258].....	98
Tableau 33. Hypothèses considérées pour les calculs de coûts (RECORD 2020).....	101
Tableau 34. Coûts de fonctionnement annualisés pour les filières étudiées (k€/an) (RECORD 2020)	102
Tableau 35. Coûts d'investissement des filières étudiées (k€) (RECORD 2020)	102
Tableau 36. Synthèse du comparatif ozonation/POAs vs traitements conventionnels : adsorption et filtration membranaire (RECORD 2020)	105
Tableau 37. Coûts de fonctionnement annualisés pour les POAs étudiés (\$).....	130
Tableau 38. Base de calcul pour le calcul des coûts d'investissement	130
Tableau 39. Coûts d'investissement des POAs étudiés (\$).....	130

Tableau 40. Coût de traitement du phénol (90% d'élimination) au débit de 60 m³/h en considérant les coûts de fonctionnement et d'investissement (amortissement de 7% sur 30 ans).....131

Liste des figures

Figure 1. Répartition des polluants étudiés selon leur aptitude à être éliminée par une filière d'épuration biologique (Inventaire RECORD 2020).....	19
Figure 2. Classification des POAs (Compilation RECORD 2020).....	21
Figure 3. Nombre de publications scientifiques / an accessibles sur le site sciencedirect pour l'EO "electrochemical treatment", « les US « Ultrasound and "water treatment" » et les POAs « Advanced oxidation processes ».....	22
Figure 4. Intégration des POAs dans la filière de traitement de l'eau adapté de [43].....	24
Figure 5. Domaines d'application des POAs, de l'Oxydation en Voie Humide (OVH) et de l'incinération en fonction de la DCO de l'effluent à traiter d'après [44]......	24
Figure 6. Schéma réactionnel de l'ozone sur un substrat (S) selon la voie directe et indirecte (avec R•.....	25
Figure 7. Cycloaddition 1,3 dipolaire de l'ozone sur les composés insaturés [47].....	25
Figure 8. Réaction de substitution électrophile de l'ozone sur un carbone aromatique [30].....	26
Figure 9. Filière de traitement des concentrats de l'unité de YanTai.....	31
Figure 10. Filière de traitement par procédé Fenton [71].....	32
Figure 11. Définition des domaines spectraux et du spectre solaire [74].....	35
Figure 12. Ratios irradiation/dose H ₂ O ₂ pour atteindre 70% d'élimination du 2-Methylisoborneol [83].	37
Figure 13. Schéma de principe du procédé Phytocat® (gauche) et photographie (droite) (Résolution).....	46
Figure 14. Principe de fonctionnement du procédé Titanium AOP [106].....	47
Figure 15. Procédé d'oxydation avancée CATADOX [112].....	49
Figure 16. Mécanismes d'oxydation directe lors de l'oxydation anodique adapté de [33, 121].....	53
Figure 17. Mécanismes d'oxydation indirecte lors de l'oxydation anodique [33].....	53
Figure 18. Principe de fonctionnement du procédé Axine [149].....	60
Figure 19. ERM en mode tangentiel [156].....	62
Figure 20. Génération acoustique d'une bulle de cavitation adapté de [160].....	64
Figure 21. Bulle de cavitation, zones réactionnelles et réactions de dégradation [159].....	65
Figure 22. Réacteurs sonochimiques batch de type sonotrode et Cup horn [158, 168].....	69
Figure 23. Réacteurs sonochimiques batch fermé [158].....	69
Figure 24. Exemples de montage permettant un traitement par ultrasons en mode continu [158, 168].....	70
Figure 25. Coûts de traitement du phénol (90% d'élimination) au débit de 60 m ³ /h en considérant les coûts de fonctionnement et d'investissement (amortissement de 7% sur 30 ans). Graphique réalisé à partir des coûts calculés par Mahamuni and Adewuyi [178] d'après des données issues d'essais laboratoire (bibliographie) et de coûts fournisseurs.....	71
Figure 26. Types de plasma en fonction de la température des électrons et du gaz [185].....	74
Figure 27. Principe de fonctionnement du procédé de traitement des eaux par faisceau d'électrons [194].....	75
Figure 28. Domaines d'application des POAs en fonction du débit et la concentration en DCO [32, 225, 226] (Compilation RECORD 2020).....	87
Figure 29. Coût de traitement du phénol (90% d'élimination) au débit de 60 m ³ /h en considérant les coûts de fonctionnement et d'investissement (amortissement de 7% sur 30 ans).....	88
Figure 30. Représentation schématique du phénomène d'adsorption à l'intérieur d'un grain d'adsorbant [229].....	91
Figure 31. Rétention des micropolluants par filtration membranaire. Schéma tiré de [231].....	92
Figure 32. Comparaison des performances de traitement de l'ozone et des procédés d'oxydation avancés. Schémas tirés de [92].....	93
Figure 33. Performances et coûts de traitement de procédés de traitement tertiaire pour l'élimination de composés pharmaceutiques en sortie de station d'épuration [84] d'après [261]......	99
Figure 34. Filières de traitement considérées pour l'évaluation des coûts de traitement (RECORD 2020).....	100
Figure 35. Coût de traitement d'un effluent (DCO : 500 mg/L) au débit de 2000 m ³ /j en considérant les coûts de fonctionnement et d'investissement (amortissement de 4,5% sur 20 ans) (RECORD 2020).....	102
Figure 36. Impact environnemental de l'ozone, le CAG et l'osmose inverse [274].....	104
Figure 37. Arbre de choix pour le traitement de polluants organiques (non particulaires) en faible concentration (RECORD 2020).....	106

Liste des photos

Photo 1. Wedeco MiPRO™ eco3 avec le poste d'injection de H ₂ O ₂ (gauche) et la ligne d'injection d'ozone de 17 000 m ³ /h (gauche) [67].....	31
Photo 2. Cuve de traitement par Fenton [71]	32
Photo 3. Réacteur d'irradiation d'UV (3500 J/m ² , 4419 m ³ /h) du procédé Wedeco MiPRO™ couplant H ₂ O ₂ /UV [83].....	40
Photo 4. Catalyseur supporté par des disques (diamètre de 20 cm et épaisseur de 0,5 cm) [110, 111]	48
Photo 5. (de gauche à droite) unité OCS mobile 2 m ³ /h - unité mobile OCS 100 L/h (pilote industriel) - unité OCS 20 m ³ /h (images fournies par SEREP).....	48
Photo 6. Procédé par faisceau d'électrons de l'unité chinoise de Jinhua. Photo de l'institut de technologie nucléaire et énergétique, Université Tsinghua, Beijing [207]	78
Photo 7. Installation industrielle de faisceaux d'électrons de l'unité de Daegu [209]	78

Acronymes

AMPA	Acide AminoMéthylPhosphonique
AOX	Composés organohalogénés
BDD	Diamant Dopé au Bore
BDE	Decabromodiphenyl éther
BREF	Best available techniques REFerence documents
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène
CA	Charbon Actif
CAG	Charbon Actif en Grains
CAP	Charbon Actif en Poudre
CBZ	Carbamazépine
CEC	Contaminants of Emerging Concern
CEP	Comité Experts Priorisation
CHF	Franc Suisse
COD	Carbone Organique Dissous
COT	Carbone Organique Total
COV	Composé Organique Volatil
DBD	Décharge à Barrière Diélectrique
DBO = BOD	Demande Biochimique en Oxygène
DBO ₅	Demande Biochimique en Oxygène sur 5 jours
DC	DC = densité de courant
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DCF	Diclofénac
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DCOé	DCO éliminée
DMP	DiMéthyl Phénol
DSA	Dimensionally Stables Anodes
Eél	Energie électrique
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
EO	Electro-Oxydation
GC	Chromatographie phase Gaz
Gy	Gray, représente l'énergie d'un rayonnement ionisant apportant une énergie d'un joule à un milieu homogène d'une masse d'un kg
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HBCDD	HexaBromoCycloDoDécane
IEM	Institut Européen des Membranes
LED	Diode électroluminescente
MES	Matières En Suspension

MGD	Millions of Gallons Per Day
MIB	MéthylsoBornéol
MMO	Oxydes de Métaux Mixtes
MTBE	Méthyl Tert-Butyl Ether
NDMA	N-Nitrosodiméthylamine
NF	Nano Filtration
NQE	Normes de Qualité Environnementale
OI	Osmose Inverse
OVH	Oxydation en voie humide
PCB	Polychlorobiphényle
PFHxA	Acide Perfluoro-n-hexanoïque
PFOA	Acide PerFluoroOctanoïque (C7F15COOH)
PFOS	Acide PerfluoroOctaneSulfonique (C8F17SO3H)
POA = AOP	Procédé d'Oxydation Avancée
PRA	Procédé de Réduction Avancé
Pt	Platine
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
REM	Membrane Electrochimiquement Active
RSDE	Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau
STEP	STations d'EPuration
TCE	Trichloroéthylène
TCP	2,4,6-trichlorophénol
TN	Azote total
UF	Ultrafiltration
US	Ultrason
UV	Ultraviolet
ZEO	Zimpro® Electro-Oxidation

1. Contexte et objectifs

De nouveaux composés chimiques, souvent complexes, sont utilisés par les particuliers et les activités industrielles et sont détectés dans les eaux de surface. La présence des micropolluants dans l'environnement est aujourd'hui un sujet de préoccupation majeur. Les polluants émergents ne font pas l'objet de programme de suivi à ce jour malgré que leur comportement, leur devenir et les effets (éco)toxicologiques ne sont pas bien connus [1]. Plus de 1000 substances sont recensées [2] dont certaines sont considérées comme des polluants émergents en raison de leurs effets et persistance [2][2][2][2][2][2]. Elles pourraient avoir des effets sanitaires et environnementaux à plus ou moins long terme et faire l'objet d'une réglementation future.

Ces polluants appartiennent à la famille des surfactants, retardateurs de flamme, produits pharmaceutiques, produits cosmétiques, additifs de l'essence, biocides, pesticides et leurs produits de dégradation...

Une partie de ces composés organiques est peu ou pas biodégradable et nécessite des traitements spécifiques tels que l'adsorption sur charbon actif, la filtration membranaire et l'oxydation. Seuls les procédés d'oxydation permettent de dégrader sur site les polluants. L'adsorption et la filtration membranaire sont en effet des procédés séparatifs qui nécessitent un traitement ultérieur des polluants retenus.

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs) permettent par le biais des radicaux hydroxyles générés d'étendre le domaine d'application de l'oxydation à des molécules plus difficilement dégradables. Certains POAs sont bien connus comme l'oxydation catalytique ou le fenton. Pour d'autres, comme les procédés électrochimiques et sono chimiques, les retours d'expériences sont très insuffisants voire inexistantes.

Cette étude vise à réaliser un état de l'art des POAs pour le traitement de la DCO dure et des micropolluants récalcitrants contenus dans les effluents liquides.

Le premier volet de l'étude est consacré à la présentation des POAs avec un focus sur les procédés électrochimiques et sono chimiques. Ils sont dans un deuxième temps comparés les uns par rapport aux autres sur des critères techniques, économiques et environnementaux. La pertinence de ces nouveaux procédés est ensuite évaluée comparativement aux procédés plus conventionnels de type adsorption, ozonation et filtration membranaire.

2. Présentation de la problématique

2.1. Matière organique réfractaire (DCO dure) et polluants émergents

✚ Matière organique réfractaire (DCO dure)

La matière organique présente dans les effluents urbains ou industriels n'est pas biodégradable dans sa globalité. Certains composés sont réfractaires à un traitement biologique, ils peuvent être d'origine naturelle ou anthropique (molécules chimiques de synthèse).

Des tests ou analyses peuvent être réalisés pour évaluer la biodégradabilité d'une substance ou d'une matrice liquide.

La mesure de la DCO (Demande Chimique en Oxygène) permet d'évaluer la quantité de matière organique présente dans un échantillon en mesurant la quantité de matières oxydables (dissoutes et en suspension). La mesure se fait, selon la norme NF T 90-101 [3], par oxydation chimique de la matière organique. Cette oxydation est réalisée pendant 2h (ébullition à reflux) par du dichromate de potassium en excès ($K_2Cr_2O_7$) en milieu acide (H_2SO_4), en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) et de sulfate de mercure ($HgSO_4$). La quantité de dichromate de potassium consommée permet d'accéder à la DCO. Des interférents peuvent perturber la fiabilité de la mesure [3] :

- les chlorures, leur concentration doit être inférieure à 2 000 mg/L,
- la présence d'agents réducteurs inorganiques, tels que les nitrites, sulfures et le fer (II) contribuent à accroître le résultat,
- les hydrocarbures aromatiques et la pyridine ne sont pas complètement oxydés,
- les substances très volatiles peuvent s'évaporer sans avoir été oxydées.

La mesure du COT (Carbone Organique Total) est aujourd'hui de plus en plus utilisée en remplacement de la DCO pour des raisons environnementales et économiques [4]. En revanche, au contraire du paramètre DCO, le COT n'est pas toujours utilisé au niveau réglementaire. Le COT permet de mesurer directement la quantité de matière organique présente dans un échantillon. L'analyse se fait selon la norme NF EN 1484 [5]. L'échantillon est acidifié pour éliminer le carbone minéral. Le carbone est ensuite oxydé en dioxyde de carbone par chauffage à haute température en présence d'oxygène et d'un catalyseur à base de platine. La quantité de dioxyde de carbone produite est mesurée par spectrométrie infrarouge.

La concentration de matières biodégradables peut être estimée à partir de la DBO (demande biochimique en oxygène) généralement mesurée après 5 jours de contact avec des bactéries aérobies à 20°C et dans l'obscurité. Deux normes sont utilisées selon la concentration en DBO_5 attendue : NF EN 1899-1 [6] et [7]. Le résultat de la mesure peut être notablement impacté par la nature des micro-organismes utilisés pour le test. La DBO augmente lorsque les microorganismes sont adaptés à la dégradation de l'échantillon testé.

Ces deux mesures couplées permettent d'évaluer simplement la biodégradabilité d'un composé. Un rapport DBO_5/DCO supérieur à 0,5 est signe d'une bonne biodégradabilité. Lorsque ce ratio est inférieur à 0,25, l'effluent est considéré comme difficilement biodégradable [8].

Ce ratio est très utilisé car il peut facilement être obtenu. Il faut cependant noter qu'il n'est qu'indicatif car généralement obtenu en laboratoire extérieur à partir de micro-organismes non acclimatés aux composés en présence. La biodégradabilité d'un composé peut être notablement améliorée par l'acclimatation de ces micro-organismes. Des tests peuvent être menés (respirométrie, essais pilote) pour évaluer les rendements d'abattement qu'il serait possible d'atteindre après une phase d'acclimatation.

Le ratio DBO_5/DCO ne permet pas de connaître la fraction de DCO non biodégradable dite DCO dure. Cette DCO peut aussi être qualifiée de DCO réfractaire ou ultime et présenter ou pas un caractère toxique.

Un test normalisé [9] permet d'évaluer cette fraction réfractaire [9]. Le protocole consiste à mesurer la dégradation biologique d'un échantillon en conditions aérobies contrôlées durant 28 jours. La mesure au cours du temps de la DCO dissoute permet d'évaluer la dégradation de l'échantillon jusqu'à atteindre une concentration asymptotique qui correspond à la DCO ultime.

Cette DCO réfractaire peut être pénalisante en sortie de station d'épuration en fonction des seuils de rejet à respecter.

Des procédés de séparation peuvent être efficaces sur la DCO réfractaire lorsque celle-ci est sous forme particulaire ou colloïdale. Des procédés de coagulation/floculation/séparation et filtration (ultrafiltration, filtre à sable) permettent de réduire la concentration au rejet par élimination des Matières En Suspension (MES). Lorsque cette DCO est dissoute, d'autres procédés doivent être mis en œuvre à l'exemple de l'ozonation, l'adsorption sur charbon actif et la filtration membranaire (nanofiltration, osmose inverse). Les procédés d'oxydation avancés peuvent être une alternative à ces traitements pour les effluents réfractaires.

Les polluants émergents

Les contaminants émergents appartiennent à un sous-groupe plus ou moins défini de micropolluants. Ils peuvent se référer à une substance ou aux sous-produits de dégradation (métabolites) de cette substance et peuvent changer d'un auteur à un autre et dans le temps.

Généralement, le terme émergent ne signifie pas systématiquement que ces composés sont apparus récemment dans l'environnement. Les substances peuvent exister depuis longtemps mais n'avoir été détectées que récemment du fait qu'elles n'étaient pas recherchées ou que les techniques analytiques existantes ne permettaient pas de les détecter [10].

La recherche a permis de créer de nouveaux composés chimiques utilisés en particulier en médecine, chimie, cosmétique et agriculture (phytosanitaires). Ces composés souvent complexes ne sont pas toujours biodégradables et se retrouvent dans l'environnement. Ils peuvent avoir des effets toxiques (cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques) ou encore interférer avec le système hormonal des êtres vivants (perturbateurs endocriniens). Ces effets sanitaires et environnementaux peuvent se révéler à plus ou moins long terme. Le risque potentiel d'effet « cocktail » lié au mélange de ces composés dans le milieu doit de plus être considéré.

Ces molécules ne font pas l'objet de programme de suivi à ce jour malgré que leur comportement, leur devenir et les effets (éco)toxicologiques ne sont pas bien connus [1]. Le réseau Norman [2] dresse une liste de plus de 1000 substances émergentes dont certaines sont considérées comme des polluants émergents en raison de leurs effets et leur persistance. Ces polluants appartiennent à la famille des surfactants, retardateurs de flamme, produits pharmaceutiques, produits cosmétiques, additifs de l'essence et leurs produits de dégradation, biocides, pesticides et leurs produits de dégradation...

La présence de ces polluants dans l'environnement est aujourd'hui un sujet de préoccupation majeur. Avec le durcissement des contraintes réglementaires, les rejets de certains polluants sont en diminution à l'exemple des pesticides [11]. Au contraire, les rejets de substances pharmaceutiques continuent d'augmenter [11].

La présence des polluants émergents dans l'environnement est aujourd'hui un sujet de préoccupation majeur. Les filières biologiques des stations d'épuration ne permettent généralement pas leur complète élimination.

La mise en place de traitements performants pour permettre l'élimination de la DCO réfractaire. L'adsorption sur charbon actif, la filtration membranaire et l'oxydation sont généralement des solutions de traitement. Les POAs pourraient être une alternative à ces procédés classiques pour le traitement des effluents complexes.

2.2. Contexte réglementaire

La Directive Cadre sur l'Eau, **DCE (2000/60/CE)**, fixe depuis 2000 des objectifs de réduction des émissions dans l'eau. Une liste de substances ou groupe de substances dont les émissions doivent être réduites (substances prioritaires) ou supprimées (substances prioritaires dangereuses) à l'horizon 2021 a été définie. La première liste, publiée en 2001, inclue 33 substances prioritaires (métaux, pesticides, hydrocarbures). La DCE impose de plus la réalisation d'un inventaire des émissions de substances.

Une directive fille, **directive « NQE » 2008/105/CE** établit des Normes de Qualité Environnementale (NQE) pour les eaux de surface, pour ces 33 substances ainsi que pour 8 substances prioritaires dangereuses de la liste I de la directive 76/464/CE (codifiée par la directive 2006/11/CE). La liste des substances prioritaires et les NQE associées sont révisées tous les 4 ans. Cette directive a permis la révision de l'annexe X de la DCE (liste des « 33 substances prioritaires ») avec le rajout de ces 8 substances (pesticides et organochlorés) portant à 41 la liste des substances prioritaires.

En 2013, 12 substances prioritaires ont été rajoutées avec la Directive fille de la DCE (**2013/39/CE**) :

- 6 produits phytopharmaceutiques: aclonifène, bifénox, cyperméthrine, dicofol, heptachlore, quinoxyfène,
- 3 pesticides : cybutryne, dichlorvos, terbutryne,
- 2 produits chimiques industriels: acide perfluorooctanesulfonique (PFOS), hexabromocyclododécane (HBCDD)
- dérivés de combustion: dioxines et composés de type dioxine (PCB).

De nouvelles NQE ont été fixées et certaines existantes ont été révisées.

L'ensemble de ces substances fait l'objet d'objectifs de réduction voire de suppression à échéance 2021 ou 2033 avec des objectifs intermédiaires.

Par ailleurs, la Commission Européenne se préoccupe aussi des polluants dits émergents. La directive 2013/39/UE prévoyait l'établissement d'une **liste de vigilance (Watch list)** des substances pour lesquelles les données d'émergence et de toxicité sont insuffisantes. La décision d'exécution (UE) 2018/840 établit la dernière liste de surveillance en date.

Elle comprend 8 substances ou groupes de substances :

- Antibiotiques : macrolides (Erythromycin, clarithromycin, azithromycin), ciprofloxacine, Amoxicilline,
- Hormones : 17-Alpha-éthynylestradiol (EE2), 17 bêta-estradiol (E2) - Estrone (E1),
- Pesticides : Néonicotinoïdes (imidacloprid, thiacloprid, thiamethoxam, clothianidin, acétamiprid), Méthiocarbe, Métaflumizone.

Ces substances feront l'objet d'une surveillance/évaluation et pourront si nécessaire rejoindre la liste des substances prioritaires dont les émissions doivent être diminuées.

En France, ces réglementations se sont traduites par des actions de recherche et de réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau (RSDE) par les installations classées. La première opération a été lancée en 2002 suivie d'une deuxième en 2009. Ces actions ont permis de connaître les émissions de substances dangereuses pour 41 secteurs d'activité. L'arrêté ministériel « RSDE » du 24 août 2017 a pris en compte ces nouvelles connaissances pour définir, par secteurs d'activité, la liste des substances à surveiller et leurs valeurs limites d'émission.

Ces actions RSDE ont été étendues aux STations d'EPuration (STEP). La circulaire du 29 septembre 2010 impose un suivi des émissions d'une centaine de micropolluants. Un premier suivi a été réalisé en 2011 (>100 000 EH) et 2012 (>10 000 EH) et une deuxième opération a été lancée en 2018/2019.

Réglementations applicables pour les paramètres DCO et COT

Les limites de rejet sont dépendantes du type d'activité à l'origine des effluents, du pays et du milieu de rejet.

Aujourd'hui, l'arrêté français du 24 août 2017 [12] sur les rejets de substances dangereuses dans l'eau, en provenance des installations classées, impose des concentrations maximales pour le rejet de DCO de :

- 300 mg/L (flux < 50 kg/j pour les eaux réceptrices sensibles ou 100 kg/j)
- et 125 mg/L au-delà [12].

L'arrêté prévoit des valeurs d'émission différentes pour certaines activités.

Au niveau européen, la Directive n° 2010/75/UE du 24/11/10 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution), appelée directive IED prévoit que les valeurs limites d'émission n'excèdent pas les niveaux d'émission associés aux meilleures techniques disponibles présentées dans les documents BREFs. Des limites d'émission existent pour les paramètres DCO et COT. Elles diffèrent selon le document de référence comme cela est illustré dans le Tableau 1.

Tableau 1. Niveaux d'émission de DCO et COT associés aux meilleures technologies disponibles pour des rejets directs dans l'eau.

Paramètres	CWW ¹ 2016 [4]	WT ² 2018 [13]	Draft STS ³ [14]
DCO (mg/L)	30 – 100 Flux > 10 t/an	30 – 180 traitement des déchets hors traitement des déchets liquides 30 – 300 traitement des déchets liquides	30-150 Activité de revêtements de véhicules, emballages...
COT (mg/L)	10 – 33 Flux > 3,3 t/an	10 – 60 traitement des déchets hors traitement des déchets liquides 10 – 100 traitement des déchets liquides	Pas de valeur affichée

Des valeurs limites d'émissions différentes peuvent être fixées dans certains cas et notamment lorsque les performances d'épuration sont élevées.

Un arrêté ministériel est en projet sur les meilleures techniques disponibles (MTD) applicables à certaines installations de traitement de déchets relevant du régime de l'autorisation et de la directive IED. Ce texte fixe les prescriptions applicables aux installations classées (ICPE) relevant des rubriques 3510 (traitement des déchets dangereux), 3531 (élimination des déchets dangereux), 3532 (valorisation de déchets dangereux), 3550 (stockage temporaire de déchets) et 3710 (traitement des eaux résiduaires).

Les limites d'émission en projet sont de 180 mg/L pour la DCO et 60 mg/L pour le COT. Pour les installations également classées sous les rubriques 2718 ou 2790, la valeur limite d'émission de la DCO est de 125 mg/L si le flux est supérieur à 100 kg/j ou 50 kg/j pour les eaux réceptrices visées par l'article D. 211-10 du code de l'environnement⁴.

Cet arrêté prévoit de plus que soient prises des mesures d'optimisation des consommations d'énergie et de l'eau avec une réutilisation dans la mesure du possible des eaux de procédés et autres flux aqueux.

La réglementation est parfois plus contraignante en particulier à l'étranger:

- 50 mg DCO/L en Iran pour la raffinerie NPC de Tabriz [15],
- 60 mg DCO/L en Chine pour la raffinerie Sischuna Petro à Chengdu et pour le parc d'industries chimiques de Shanghai [15]. La réglementation chinoise impose des seuils de rejet de 60 à 200 mg DCO/L selon le type d'activité et la zone de rejet comme stipulé dans le National Standard of the People's Republic of China de 1996 [16].

Les réglementations évoluent et contraignent les industriels et les collectivités à surveiller et traiter un nombre de substances croissants. La valeur limite d'émission de la DCO issue du BREF CWW est comprise entre 30 et 100 mg/L ce qui est en-deçà des seuils réglementaires généralement appliqués (arrêté du 24 août 2017). Des traitements performants devront être mis en œuvre pour atteindre ces seuils. Les POAs pourraient répondre pour partie à cette problématique.

¹ CWW: Common Waste Water and Waste Gas Treatment

² WT: Waste Treatment

³ STS: Surface Treatment Using Organic Solvents including Wood and Wood Products Preservation with Chemicals

⁴ Cette valeur ne s'applique pas quand le rejet s'effectue en mer ou que la station d'épuration de l'installation a un rendement au moins égal à 85%. Le préfet peut fixer une valeur comprise entre 125 mg/L et 180 mg/L par arrêté préfectoral après avis du conseil mentionné à l'article R. 181-39 du code de l'environnement.

3. Inventaire des polluants réfractaires aux traitements biologiques

Ce volet consiste à réaliser un inventaire des polluants réfractaires aux traitements biologiques qui sont par conséquent des polluants d'intérêt pour les POAs.

3.1. Etablissement d'une liste de polluants émergents et prioritaires d'intérêt pour l'étude

Cet inventaire consiste, dans un premier temps, à établir une liste de polluants dont le rejet dans les eaux est problématique. Ces polluants peuvent être des substances dangereuses réglementées ou des substances émergentes qui ne font pas aujourd'hui l'objet de réglementation.

Un premier listing des polluants d'intérêt pour l'étude a été réalisé à partir :

- De la liste des substances organiques dangereuses réglementées par l'arrêté du 24/08/17 modifiant les dispositions relatives aux rejets de substances dangereuses dans l'eau en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement [12]. Ces substances ont été définies à partir des exigences européennes formulées dans la Directive 2000/60/CE et des enseignements de la deuxième campagne de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau (RSDE 2),
- De la liste des substances pertinentes à surveiller dans les milieux aquatiques. Cette liste est issue des recommandations du Comité Experts Priorisation (CEP) [17]. Ces substances ne font pas partie d'une liste réglementaire donnant lieu à un rapportage au niveau européen mais ont été analysées dans le milieu aquatique. Elles ont des propriétés de danger (avérées ou suspectées) mais les données sont insuffisantes sur leurs niveaux d'occurrence pour évaluer leur impact sur les écosystèmes ou sur l'homme via l'environnement [17]. Cette liste a été réduite aux substances organiques qui sont référencées pertinentes pour la matrice eau en supprimant les substances pertinentes pour les sédiments.

La liste ainsi constituée a été organisée par catégorie de substances en s'appuyant sur le mode de classement utilisé par le réseau Norman [2] et le CEP [17].

La liste comptabilise 177 substances classifiées dans les catégories :

- Produits phytosanitaires et leurs métabolites (62),
- Produits chimiques industriels (51),
- Résidus de médicaments et hormones (21),
- Retardateurs de flamme (12),
- Agent antibactérien (7),
- HAP (9),
- Plastifiant (8),
- Additifs d'essence (3),
- Produits de soin corporels et cosmétiques (3),
- Surfactants (1).

Cette liste est disponible en annexe 1.

3.2. Identification des polluants réfractaires aux traitements biologique

L'étape suivante consiste à identifier quelles sont, parmi la liste des substances établie, celles qui sont réfractaires aux traitements biologiques. Pour ce faire différentes sources d'information ont été utilisées, elles sont présentées ci-après.

3.2.1. Documents de référence

- ✓ Le portail des substances chimiques de l'INERIS [18]. Le volet « propriétés physico-chimique » intègre l'item biodégradabilité,

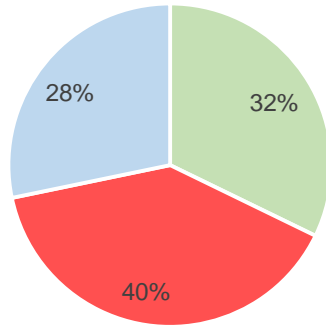
- ✓ La base de données HSDB (Hazardous Substances Data Bank) [19]. HSDB est une base de données toxicologiques américaine accessible sur TOXNET (Toxicology Data Network). Pour chaque substance référencée, un volet est dédié à la biodégradation dans l'environnement.
- ✓ La base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques AGRITOX [20]. Cette base a été créée en 1986 par l'INRA pour inventorier les propriétés physiques et chimiques, la toxicité, l'écotoxicité, le devenir dans l'environnement et les données réglementaires des substances actives phytopharmaceutiques.
- ✓ Le rapport de l'EPA sur le traitement des polluants émergents [21]. Ce rapport, publié en 2010, synthétise les performances de traitement des CEC (Contaminants of Emerging Concern) par les procédés à boues activées, la filtration sur charbon actif en grains, l'ozonation, l'osmose inverse et les ultraviolets. Ces données sont principalement issues d'une revue de la littérature. Les performances retenues pour cette étude sont celles mesurées sur des stations d'épuration en fonctionnement.
- ✓ Les résultats de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées. Cette action nationale s'est déclinée sur le bassin Rhône Méditerranée Corse avec la recherche de 106 substances dangereuses dans les rejets de 93 stations d'épuration urbaines et 700 établissements industriels [22],
- ✓ Le projet AMPERES (2006-2009) [23] :
Le projet AMPERES (Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles) a été réalisé et coordonné par le Cemagref en collaboration avec l'université de Bordeaux, Suez-Environnement et l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, avec le soutien de l'Agence Nationale de la Recherche. Les travaux réalisés dans le cadre de ce projet ont permis :
 - De quantifier les flux émis et les performances de traitement des filières biologiques des stations d'épuration urbaines sur les micropolluants. Ont en particulier été étudiés les procédés par boues activées et les bioréacteurs à membranes immergées. Les analyses de micropolluants ont été réalisées en entrée de STEP, en sortie et dans les boues permettant d'évaluer le transfert de pollution dans les boues,
 - D'évaluer les performances de traitements de procédés tertiaires dont l'ozonation, l'osmose inverse et la filtration sur charbon actif.

Au total, 21 stations d'épuration ont été étudiées. Les résultats ont été publiés dans la revue Techniques Sciences Méthodes [24].

- ✓ Le projet ARMISTIQ (2011-2014) [25] :
Le projet ARMISTIQ (Amélioration de la Réduction des Micropolluants dans les Stations de Traitement des eaux usées domestiques) a été mené par l'IRSTEA, Suez Environnement et l'université de Bordeaux. Il poursuit les travaux entrepris avec l'étude AMPERES. L'action A concerne la réduction des micropolluants réfractaires par des traitements avancés intensifs. Les procédés étudiés sont l'ozonation, le charbon actif et les procédés d'oxydation avancée de type O₃/UV, O₃/H₂O₂ et UV/H₂O₂. Les coûts d'investissement et de fonctionnement de ces traitements ont été évalués.
- ✓ Des publications scientifiques.

3.2.2. Liste des substances réfractaires aux traitements biologiques

Parmi la liste des polluants émergents et prioritaires établie précédemment, une répartition des substances a été établie selon qu'elles sont ou non éliminées par une filière d'épuration biologique (Figure 1). Les polluants sont considérés comme réfractaires lorsque leur élimination par les filières biologiques est inférieure à 70%. Ce seuil a été choisi arbitrairement afin de catégoriser les polluants, le rendement de 70% est un des seuils considérés dans les projets Ampère et Armistiq pour classer l'élimination des polluants sur les STEP.



- > 70% d'élimination de la substance par une filière biologique
- Substances réfractaires au traitement biologique
- Caractère réfractaire non connu

Figure 1. Répartition des polluants étudiés selon leur aptitude à être éliminée par une filière d'épuration biologique (Inventaire RECORD 2020)

32% des substances de la liste sont éliminées à plus de 70% par les filières d'épuration biologique.

Malgré leur élimination sur les filières d'épuration biologiques, certaines de ces substances ne sont potentiellement pas facilement biodégradables. En effet, d'autres phénomènes interviennent au cours de la filière de traitement tels que le stripping ou l'adsorption sur les matières en suspension éliminées avec les boues. C'est en particulier le cas pour les HAP et les COV.

Pour 28% des substances de la liste, les données accessibles étaient insuffisantes pour définir si elles sont ou non éliminées par les filières de traitement biologique.

En revanche, 71 substances ont été identifiées comme réfractaires aux traitements biologiques soit 40% de la liste. Ces substances sont inventoriées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Liste des substances réfractaires aux traitements biologiques (non exhaustif) parmi les polluants émergents et prioritaires (Inventaire RECORD 2020)

Catégories	Substances
Produits phytosanitaires et leurs métabolites	Deltaméthrin, Glyphosate, Métazachlore, Acétochlor, Carbendazim, Aminotriazole, Pendiméthalin, Iprodione, Terbutylazine, Prometryn, AMPA (Acide aminométhylphosphonique), Carbofuran, Méthyl bromide, Bromoxynil, Phoxime, Diméthoate, Fenpropidine, Dimethenamide, Prochloraz, Dicamba, 2,4-D, Alachlore, Atrazine, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos), Aldrine, Dieldrine, Endrine, Diuron, Isoproturon, Pentachlorophénol, Simazine, Composés du tributylétain (tributylétain-cation), Trifluraline, Quinoxylène, Cybutryne (cybutrine ou irgarol 1051), Cyperméthrine, Heptachlore, Epoxyde d'heptachlore
Produits chimiques industriels	Dibromoéthane-1,2, Chlorure de vinyle, 3,4-dichloroaniline, Tetrachloroéthane-1,1,2,2, Hexachloroéthane, Tetrachlorobenzène-1,2,3,4, Trichloroéthane-1,1,2, Tetrachlorobenzène-1,2,4,5, Décahydronaphtalène (Dekalin), Nitrobenzene, Dinitrotoluene-2,6, acide perfluorooctanoïque (PFOA), 1,2-Dichloroéthane, Hexachlorobenzène, Hexachlorobutadiène, Pentachlorobenzène, Tétrachlorure de carbone, Trichlorobenzènes, Perfluoro-n-hexanoic acid (PFHxA), Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés (PFOS)
Résidus de médicaments et hormones	Ofloxacin, Carbamazépine, Diethylstilbestrol, Sulfaméthoxazole, Cyclophosphamide, Ethynyl estradiol, Diclofénac

Catégories	Substances
Retardateurs de flamme	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromodiphényl éther (BDE-209), DecaBDE 209 (Décabromodiphéényl éther), Hexabromocyclododécane* (HBCDD)
Additifs d'essence	Methyl tert-butyl Ether
Produits de soin corporels et cosmétiques	Galaxolide

Il est à noter qu'une acclimatation de la biomasse pourrait potentiellement améliorer la biodégradabilité d'une partie de ces substances.

Au contraire, certaines substances à l'exemple des composés perfluorés sont particulièrement problématiques en raison de leur présence, persistance et résistance à la dégradation [26]. Ces substances sont utilisées dans de nombreux secteurs industriels (imperméabilisation des textiles, galvanoplastie, photographie, semi-conducteurs, fluides hydrauliques des avions, mousses anti-incendie, retardateurs de flammes, ingrédients actifs dans les pesticides, insecticides et produits de nettoyage, applications médicales ...) conduisant à leur présence dans l'environnement [26].

40% des polluants émergents et prioritaires appartenant à la liste ont été identifiés comme réfractaires au traitement biologique. Une acclimatation de la biomasse épuratrice pourrait dans certains cas permettre d'améliorer la biodégradation de ces polluants.

4. Procédés d'oxydation (et de Réduction) avancée pour le traitement de la DCO dure : introduction

4.1. Inventaire des Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

Les POAs ou AOP (Advanced Oxidation Processes) ont été définis par Glaze en 1987 comme des procédés dont les mécanismes de dégradation impliquent des radicaux hydroxyles [27]. Ils sont généralement utilisés lorsque les procédés conventionnels ne sont pas applicables (biodegradation, oxydation...) en raison du caractère réfractaire des polluants ou lorsque les cinétiques de dégradation sont lentes. En 2010, le nombre d'unités d'oxydation avancée dans le monde avait été évalué à plus de 150 depuis leur introduction dans les années 1970 [28]. Leur nombre a considérablement augmenté depuis au regard des retours des fournisseurs de technologies contactés pendant l'étude.

Il existe de nombreux POAs, leur liste diffère selon les auteurs.

La Figure 2 propose une classification de ces procédés selon le principe d'oxydation.

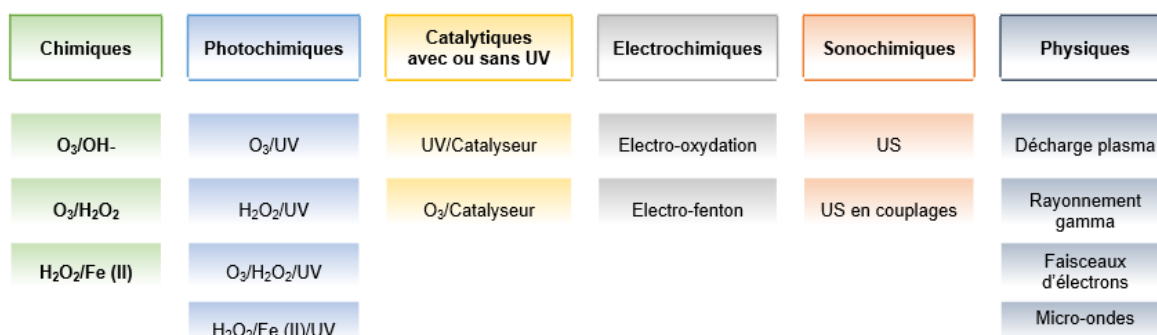


Figure 2. Classification des POAs (Compilation RECORD 2020)

Les procédés thermiques de type oxydation supercritique et oxydation en voie humide (OVH) sont parfois listés dans les POAs alors que certains auteurs définissent les POAs comme des procédés fonctionnant à des températures et pressions proches des conditions ambiantes [4, 28]. Les procédés thermiques ont des plages d'application très différentes des POAs listés dans la Figure 2, Ils ne seront par conséquent pas traités dans la présente étude.

Au contraire, le comité de suivi Record a souhaité réaliser un focus sur les procédés d'oxydation électrochimiques et sonochimiques qui utilisent de l'électricité plutôt que des intrants chimiques. Ils pourraient représenter une alternative aux procédés de traitement par voie chimique et/ou photocatalytique.

Le nombre de publications scientifiques sur les POAs a fortement augmenté ces 10 dernières années montrant l'intérêt que suscite ces procédés (Figure 3). Le nombre de publications disponibles sur les ultrasons et l'électro-oxydation augmente aussi fortement avec un nombre plus important de publications sur la thématique des ultrasons.

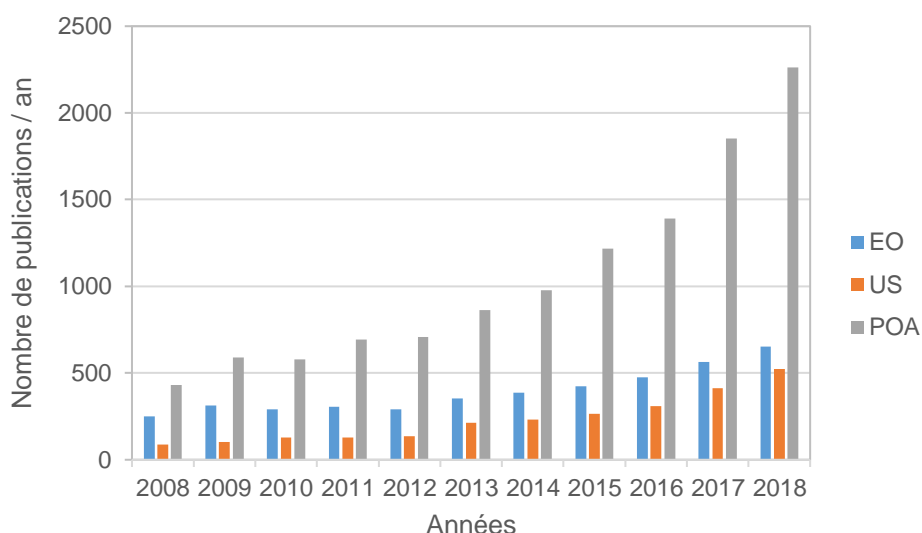


Figure 3. Nombre de publications scientifiques / an accessibles sur le site sciencedirect pour l'EO "electrochemical treatment", « les US « Ultrasound and "water treatment" » et les POAs « Advanced oxidation processes ».

Les Procédés de Réduction Avancée (PRAs) contrairement aux POAs utilisent des radicaux libres réducteurs pour dégrader des polluants réfractaires oxydés à l'exemple des composés organiques chlorés, des perchlorates, chlorates, chromates, nitrates, nitrites, arséniate, séléniate, bromates et un certain nombre de radionucléides [29]. Le §10 est dédié aux PRAs.

4.2. Principe de fonctionnement : les radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est une espèce oxydante très puissante, plus réactive que l'ozone en raison de son potentiel standard élevé (Tableau 3). Non sélectif, il est susceptible d'entraîner l'oxydation rapide de la plupart des polluants organiques et inorganiques.

Tableau 3. Potentiel d'oxydoréduction des principaux agents oxydants [30-33].

Agent oxydant	Formule chimique	Potentiel standard (V/ENH 25°C)
Electron trou avec TiO ₂	h ⁺	3,20
Fluor	F ₂	3,03
Radical hydroxyle	OH[•]	2,80
Ozone	O ₃	2,07
Peroxodisulfate	S ₂ O ₈ ²⁻	2,01
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	1,78
Radical Hydropéroxyde	HO ₂ [•]	1,70
Hypochlorite	HClO	1,49
Chlore	Cl ₂	1,35
Oxygène	O ₂	1,26

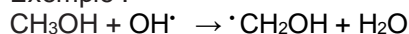
Les radicaux hydroxyles OH[•] réagissent avec la matière organique, donnant naissance à une chaîne de réactions radicalaires [30] selon trois étapes :

- Initiation : génération de radicaux hydroxyles,
- Propagation : génération de nouvelles espèces radicalaires moins réactives que les radicaux hydroxyles,
- Terminaison : production d'espèces non radicalaires qui interrompent le cycle.

La matière organique, selon sa nature, peut initier, propager ou terminer des réactions radicalaires [30]. Les radicaux hydroxyles réagissent avec les composés selon différents modes d'actions [30, 34, 35] résumés ci-après :

1. Arrachement d'un atome d'hydrogène (réaction de déshydrogénation) avec les groupes hydrocarbonés aliphatiques.

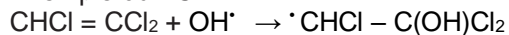
Exemple :



Équation 1

2. Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatiques (réaction d'hydroxylation) en raison du caractère électrophile du radical hydroxyle.

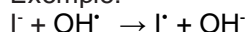
Exemple du TCE:



Équation 2

3. Transfert d'électrons.

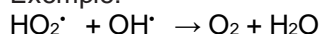
Exemple:



Équation 3

4. Réaction radical/radical.

Exemple:



Équation 4

Le radical hydroxyle permet de dégrader les composés organiques avec des constantes de vitesse généralement comprises entre 10^8 et $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 4).

Tableau 4. Constantes de vitesse de réaction des radicaux OH^\bullet avec différentes molécules organiques en milieu aqueux [36-38].

Composés	k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)
Aniline	$15,0 \times 10^9$
Phénols	$14,0 \times 10^9$
Benzène	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	$5,5 \times 10^9$
2,4-D	$5,0 \times 10^9$
Dichlorobenzène	$5,0 \times 10^9$
Nitrobenzène	$3,9 \times 10^9$
Acide benzoïque	$4,3 \times 10^9$
Phtalates	$4,0 \times 10^9$
Toluène	$3,0 \times 10^9$
Atrazine	$2,6 \times 10^9$
2-Propanol	$1,9 \times 10^9$
HAP	$1,0 \times 10^9$
Méthanol	$9,7 \times 10^8$
2-Methyl-2-propanol (tert-BuOH)	$6,0 \times 10^8$
Trichlorobenzène	$4,0 \times 10^8$
Acide formique	$1,3 \times 10^8$
Acide acétique	$0,2 \times 10^8$
Acide oxalique	$0,01 \times 10^8$

Les radicaux hydroxyles réagissent ainsi :

- avec les doubles liaisons (C=C) et attaquent les noyaux aromatiques qui participent au caractère réfractaire des polluants [39, 40],
- plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques [36],
- plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants (-OH, -NH₂) comme le phénol et l'aniline que sur ceux qui présentent des groupements désactivants (-NO₂, -COOH) comme le nitrobenzène ou l'acide benzoïque [36, 41],
- peu sur les liaisons carbone-halogène (C-X) qui sont relativement résistantes à l'oxydation radicalaire [28].

Certaines molécules organiques ou inorganiques peuvent inhiber la voie radicalaire en réagissant très rapidement avec les radicaux sans générer d'espèces pouvant entretenir la réaction radicalaire en chaîne. Les principaux inhibiteurs organiques sont l'acide acétique, les alcools tertiaires (ter-butanol), les composés organiques à groupement alkyle et les substances humiques [28, 42]. Les sels minéraux peuvent aussi inhiber les radicaux en formant des espèces beaucoup moins réactives, les principaux inhibiteurs minéraux sont les carbonates, bicarbonates et les hydrogénophosphates [39].

4.3. Domaines d'application

Les POAs peuvent être utilisés (Figure 4) :

- en traitement de finition pour éliminer la DCO résiduelle (oxydation totale) avant rejet et se conformer aux prescriptions réglementaires.
- en prétraitement pour augmenter la biodégradabilité ou réduire la toxicité d'un effluent avant un traitement biologique.

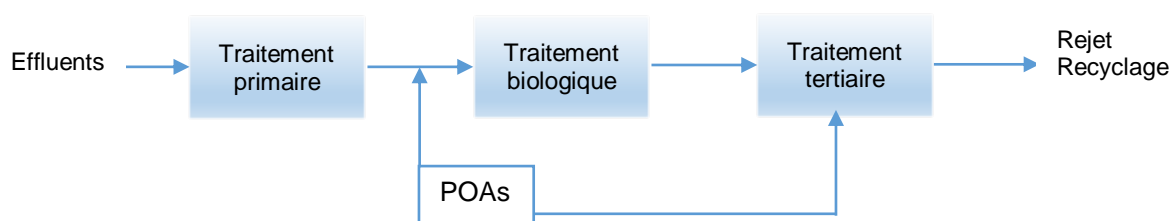


Figure 4. Intégration des POAs dans la filière de traitement de l'eau adapté de [43]

L'applicabilité des POAs est généralement réservée aux faibles charges à traiter (Figure 5) pour limiter les coûts de fonctionnement liés aux consommations d'énergie et/ou de produits chimiques.

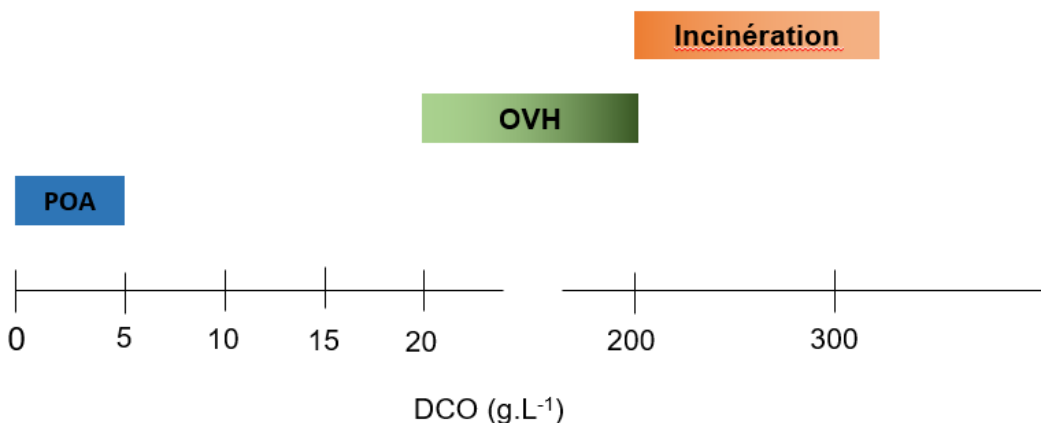


Figure 5. Domaines d'application des POAs, de l'Oxydation en Voie Humide (OVH) et de l'incinération en fonction de la DCO de l'effluent à traiter d'après [44].

Le seuil maximal de DCO à partir duquel la mise en œuvre des POAs n'est pas recommandée est de l'ordre de 5 g/L [44]. Ce seuil n'est toutefois qu'exceptionnellement rencontré, les unités sont généralement installées pour traiter des concentrations maximales en DCO de l'ordre de 1 g/L [28, 45].

Le procédé d'OVH combine l'effet de la température et de la pression en présence d'un oxydant (air ou oxygène) pour oxyder des composés organiques. Il est appliqué sur des effluents présentant une concentration en DCO minimale de 5 à 50 g/L. Le procédé fonctionnant à basse pression (5 à 20 bars) sera limité à des concentrations en DCO de l'ordre de 50 g/L alors que le procédé à haute pression (> 20 bars) doit fonctionner à des DCO supérieures à 50 g/L pour être auto-thermique [4]. Les températures de fonctionnement sont comprises entre 30 et 200 °C pour le procédé à basse pression contre 150 à

340°C pour le procédé à haute pression [4]. L'oxydation supercritique fonctionne au-delà de ces gammes de température et pression puisque qu'elle utilise les propriétés de l'eau supercritique (domaine atteint pour une température > 374°C et une pression > 221 bars). Le domaine d'application de ce procédé concerne les effluents concentrés (DCO de 20 à 100 g/L).

L'incinération est généralement la seule solution de traitement pour les effluents présentant des DCO supérieures à 150-200 g/L.

5. Procédés d'oxydation chimique

Les procédés d'oxydation chimique incluent généralement l'ozonation à pH basique (O_3/OH^-), le procédé perozone (O_3/H_2O_2) et le procédé Fenton ($H_2O_2/Fe(II)$).

5.1. Principe

5.1.1. Ozone à pH basique : O_3/OH^-

L'oxydation de composés organiques par l'ozone se fait par oxydation directe avec l'ozone moléculaire dissous et par oxydation indirecte avec les radicaux hydroxyles générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire (Figure 6).

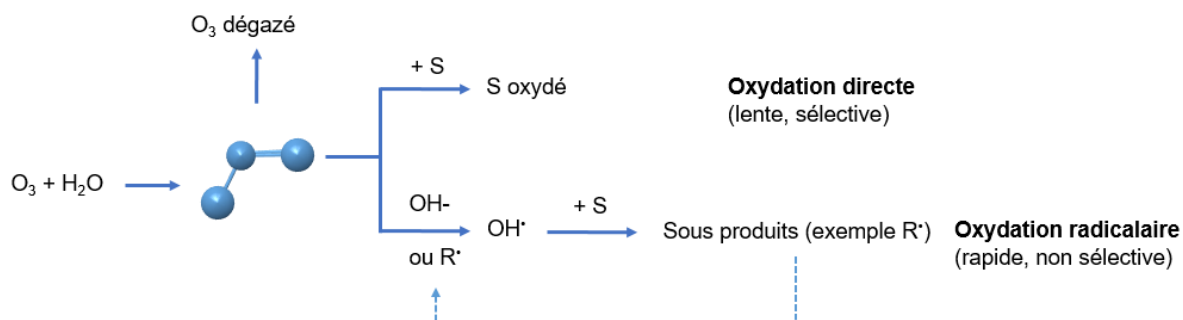


Figure 6. Schéma réactionnel de l'ozone sur un substrat (S) selon la voie directe et indirecte (avec R^\bullet composé radicalaire) [46].

L'oxydation directe par l'ozone se fait par cycloaddition ou attaque électrophile.

Cycloaddition

L'ozone se comporte comme un dipôle en milieu aqueux et réagit avec les liaisons insaturées par cycloaddition 1,3 dipolaire conduisant à la formation d'un ozonide primaire (Figure 7).

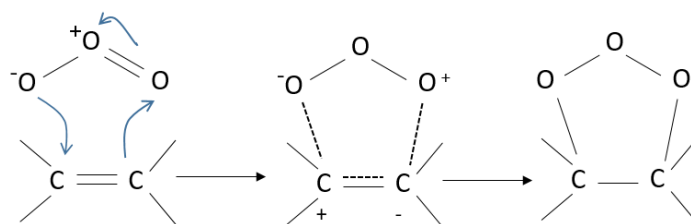


Figure 7. Cycloaddition 1,3 dipolaire de l'ozone sur les composés insaturés [47]

Dans un solvant protique, l'ozonide instable se décompose aboutissant à la formation d'aldéhydes et/ou de cétones et peroxyde d'hydrogène.

Attaque électrophile

L'ozone réagit sur les sites de fortes densités électroniques : composés aromatiques dont le noyau aromatique est activé par des groupements donneurs d'électrons (-OH, -NH₂, -OCH₃, etc), amines et mercaptans...

L'attaque électrophile des composés aromatiques conduit à la formation de composés hydroxylés et quinoniques (Figure 8) puis par rupture du cycle aromatique à la formation de composés aliphatiques.

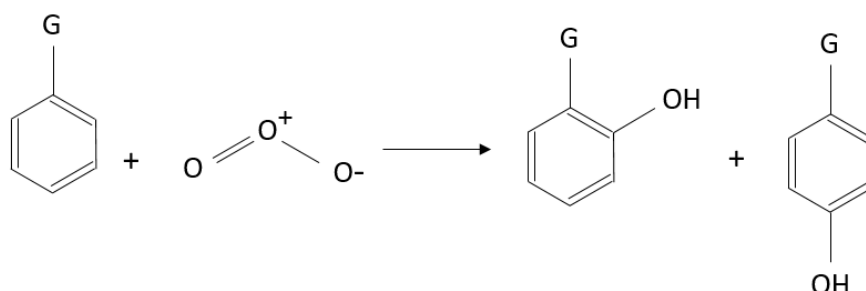


Figure 8. Réaction de substitution électrophile de l'ozone sur un carbone aromatique [30].

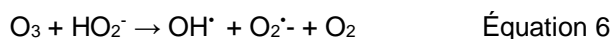
Les mécanismes d'action de l'ozone dépendent du pH, de la nature du substrat à dégrader et des composés en présence (inhibiteurs, propagateurs ou initiateurs de radicaux libres en solution). La voie radicalaire est plus rapide et moins sélective que la voie directe mais est limitée par la faible quantité de radicaux générés [30]. Elle peut être favorisée par l'ajout d'oxydant (H₂O₂), une irradiation, ou les ions hydroxydes (milieu basique).

La voie radicalaire sera privilégiée en présence de molécules peu réactives à la voie directe. C'est le cas d'un certain nombre de composés organiques tels que la géosmine et le méthylsobornéol (MIB), les trihalométhanes et le benzène [27].

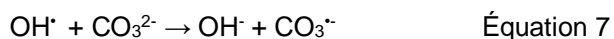
La présence de composés facilement oxydables et un milieu acide favorise la voie directe, tandis que l'attaque, en milieu alcalin, de molécules difficilement oxydables suit principalement la voie radicalaire [46].

La décomposition de l'ozone dans l'eau augmente avec le pH, favorisant la voie radicalaire. Par exemple, à pH 10, la demi-vie de l'ozone dans l'eau peut être inférieure à 1 minute [48].

Les ions hydroxydes agissent en tant qu'initiateurs de la décomposition de l'ozone pour produire des espèces radicalaires :



Si l'eau à traiter présente un pH supérieur à 8, l'ozonation peut suivre la voie indirecte. La présence de pièges à radicaux peut être problématique en particulier les ions carbonates (CO₃²⁻) qui sont des désactiveurs plus puissants que les ions bicarbonates (HCO₃²⁻) (vitesse de réaction de CO₃²⁻: k = 4,2 x 10⁸ mol⁻¹.L.s⁻¹ contre 1,5 x 10⁷ mol⁻¹.L.s⁻¹ pour HCO₃⁻) [49].



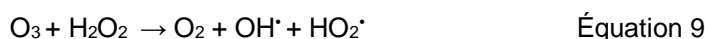
Les produits de la réaction sont des radicaux mais ceux-ci ne réagissent pas avec l'ozone ou les composés organiques.

L'ozonation à pH basique peut être pertinente pour le traitement d'un effluent qui présente naturellement un pH basique. Dans le cas contraire, l'ajout d'une base sera nécessaire pour augmenter le pH de

l'effluent tandis que l'ajout d'un acide sera nécessaire en fin de traitement pour diminuer le pH avant traitement biologique ou rejet. Ces étapes pénalisent l'applicabilité du procédé.

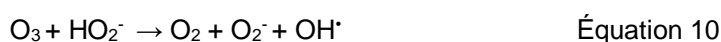
5.1.2. Perozone : O₃/H₂O₂

Le procédé perozone est un des POAs les plus répandus, il utilise le peroxyde d'hydrogène pour accroître la décomposition de l'ozone et produire des radicaux libres (Equation 5). Contrairement aux procédés mettant en œuvre des UV, il n'est pas limité par la turbidité ou la coloration des eaux.



La réaction de O₃ et H₂O₂ est lente, en particulier lorsque le pH est inférieur à 5.

En revanche la forme ionisée de H₂O₂ (pKa H₂O₂/HO₂⁻ = 11,6) réagit très rapidement avec l'ozone à pH basique selon la réaction :



Le procédé perozone devient très performant à pH > 8 à partir duquel la quantité de radicaux hydroxyles générés augmente [50]. Un ratio optimal H₂O₂/O₃ de 0,35 a été mesuré pour la dégradation du tétrachloroéthylène [51].

Ce couplage permet d'augmenter les performances de traitement par rapport à l'ozone seul. Les principales limites avancées sont liées à la faible solubilité de l'ozone et aux faibles cinétiques de réactions. Ce procédé est interdit en France pour le traitement des pesticides en eau potable en raison de la formation de métabolites. Il peut être utilisé pour le traitement des solvants chlorés volatils [52].

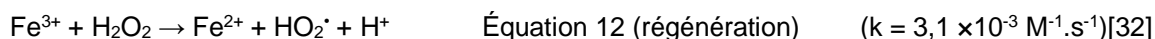
5.1.3. Fenton : H₂O₂/Fe (II)

Le procédé Fenton est un des POAs les plus connus. Un métal, généralement du fer, est utilisé pour activer le peroxyde d'hydrogène et permettre la formation de radicaux libres. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont complexes et font encore l'objet de recherche. Ils diffèrent selon le pH de mise en œuvre.

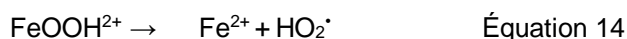
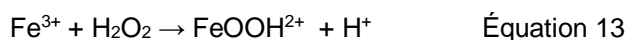
Les principales équations mises en jeu (pH = 3) sont reprises ci-après [32, 53-55].



La réaction 11 est utilisée pour résumer la réaction de Fenton. L'oxydation du fer ferreux en fer ferrique catalyse la décomposition du peroxyde d'hydrogène générant la production rapide de radicaux [56].



La réaction 12 associée à la régénération du fer (Fenton like process) est limitante pour la continuité du processus en raison des faibles cinétiques de réaction. Elle se déroule en deux étapes via la formation d'un complexe en milieu acide entre Fe(III) et H₂O₂ qui serait à l'origine de cette lenteur :

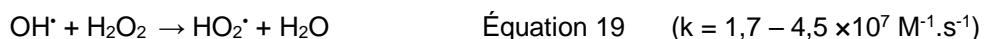
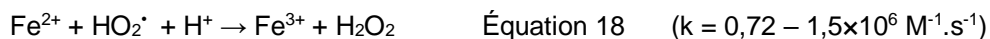
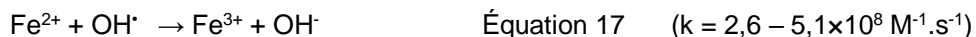


Ces réactions interviennent lorsque le peroxyde d'hydrogène est en excès par rapport au Fer.

Cependant, les réactions 13 et 14 associées à la régénération du fer 2 ont des cinétiques plus rapide.



Des réactions parasites interviennent et consomment des radicaux qui ne sont pas utilisées pour la réaction de Fenton et créent des espèces moins réactives.



Le peroxyde d'hydrogène joue à la fois le rôle d'oxydant et de réducteur en oxydant d'une part le fer ferreux (réaction 12), et en réduisant d'autre part le fer ferrique (réaction 16). Les couples oxydants réducteurs mis en jeu présentent les potentiels d'oxydo-réduction suivants [57] :

- $E^{\circ} (\text{OH}^{\cdot}/\text{H}_2\text{O}) = 2,81 \text{ V} / \text{EHN}$
- $E^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,76 \text{ V} / \text{EHN}$
- $E^{\circ} (\text{HO}_2^{\cdot}/\text{H}_2\text{O}_2) = 1,44 \text{ V}/\text{EHN}$
- $E^{\circ} (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V}/\text{EHN}$

Certains travaux font apparaître d'autres intermédiaires oxydants que les radicaux hydroxydes, aux pH moins acides, impliquant du fer (IV) à l'exemple de l'ion ferryle FeO^{2+} [58].

La vitesse de régénération du Fe^{2+} est beaucoup plus lente que la réaction initiale nécessitant un apport complémentaire de Fe^{2+} . Les procédés de fenton avancés (photo-Fenton et électro-Fenton) permettent une régénération plus efficace du fer.

Les performances du procédé sont principalement influencées par les ratio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{polluant}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, la température et le pH.

Le pH doit être ajusté entre 2 et 4 avec une valeur optimale de 2,8 pour éviter la formation d'hydroxydes de fer réduisant l'effet catalytique [39].

Le taux de peroxyde d'hydrogène doit être optimisé pour ne pas [56]:

- générer des bulles d'oxygène au niveau de l'étape de séparation liquide solide qui pénaliserait la décantation,
- inhiber un post-traitement de type biologique.

En théorie, le rapport molaire, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{polluant}$, nécessaire à la minéralisation complète d'un polluant cible devrait être compris entre 2 et 10 [59]. En pratique ce ratio peut être beaucoup plus élevé du fait de la présence d'autres composés consommateurs de radicaux [59].

Généralement, la cinétique de dégradation des composés organiques augmente avec la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène jusqu'à une valeur optimale, à partir de laquelle elle commence à diminuer [59]. La présence de réactifs en excès diminue les performances du traitement car à la fois l' H_2O_2 et le Fer(II) peuvent réagir avec les radicaux hydroxydes formés [57]. D'autre part, une concentration excessive de fer peut être pénalisante pour le respect des seuils de rejet [59].

La valeur optimale du ratio molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}]$ diffère selon les auteurs. Généralement, le ratio molaire optimal est compris entre 10 et 50 [59]. Des ratios plus faibles (entre 1 et 10) sont aussi avancés comme optimaux [56]. Ils doivent être ajustés en fonction de la composition de l'effluent. La température ne doit pas être trop élevée ($<40^{\circ}\text{C}$) pour éviter la décomposition thermique de H_2O_2 .

La réaction peut être limitée en présence de piège à radicaux "scavengers".

Le procédé fenton est efficace pour la dégradation des composés aromatiques aminés et hydroxylés y compris les chloro et nitrophénols ainsi que les acides aromatiques et aliphatiques insaturés alors que les acides aliphatiques saturés produits ont tendance à s'accumuler menant à de faibles abattements de COT [28].

Le procédé Fenton est efficace en revanche, il présente des inconvénients qui peuvent pénaliser sa mise en œuvre:

- Acidification (et post neutralisation) nécessitant du matériel adapté aux conditions agressives et corrosives,
- Consommation de réactifs en excès,
- Libération de sulfures et mercaptans à pH acide,
- Production de boues d'hydroxydes de fer.

Une variante du procédé Fenton existe avec le procédé d'Oxydation Humide au Peroxyde « OHP ». La réaction de Fenton se déroule sous légère pression (1 à 4 bars) à des températures de 110 à 120°C. Dans ces conditions, les performances de traitement sont améliorées. Ce procédé n'appartient pas au groupe des POAs [28].

5.2. Performances

Le Tableau 5 synthétise les résultats d'études sur le traitement des effluents par des procédés d'oxydation chimique.

Tableau 5. Recueil des performances de traitement des procédés d'oxydation chimique (Compilation RECORD 2020)

POAs	Effluents / Concentrations initiales	Echelle (volume)	Conditions	Performances	Sources
O₃/OH-	Effluents de production textile DCO : 560 mg/L DBO ₅ /DCO : 0,21	Labo. (3L)	14 mg O ₃ /L 0,4 L gaz/min pH : 10 60 min	DCO : 29% DBO ₅ /DCO : 0,60	[60]
O₃/OH-	Effluent de raffinerie de pétrole dilué DCO : 975 mg/L H ₂ S : 350 mg/L	Labo. (1L)	5 g/h O ₃ pH : 3,5 – 7 - 9,4 60 min	DCO : 48% (pH 3,5) à 89% (pH 9,4) H ₂ S: 65% (pH 3,5) à 99% (pH 9,4)	[61]
O₃/OH-	Effluent textile DCO : 172 mg/L Couleur : 0,185 cm ⁻¹	Labo. (2,8 L)	O ₃ : 2 g/h 22°C pH 9 (optimal) 60 min	DCO : 81% Couleur : 97%	[62]
O₃/H₂O₂	Eaux souterraines COD : 2.2 mg/L Atrazine : 0,6 µg/L Isoproturon : 1,2 µg/L Diuron : 0,9 µg/L	Labo. (2L)	pH: 7,8 O ₃ dose = 2,4 mg/L, H ₂ O ₂ /O ₃ ratio : 3,7 g/g	80% Atrazine 99% Isproturon 95% Diuron Formation de bromates si ratio H ₂ O ₂ /O ₃ ratio = 4 g/g	[63]
Fenton	Eaux souterraines COD : 0,8 mg/L Atrazine : 1,5 µg/L Isoproturon : 0,6 µg/L Diuron : 1,0 µg/L	Labo. (2L)	Fe : 5,1 mg/L H ₂ O ₂ : 10 mg/L pH : 5,5	77% Atrazine 97% Isproturon 96% Diuron	[63]
Fenton	Lixiviât DCO	Labo. (4L)	Fe : 0,05 mol/L H ₂ O ₂ : 0,025 – 0,35 mol/L	DCO : 70%	[56]

POAs	Effluents / Concentrations initiales	Echelle (volume)	Conditions	Performances	Sources
	2,0 g/L		[H ₂ O ₂]/[fer] : 1,5 (optimal) à 7 pH :2,5 T:25°C		
Fenton	Effluent de tannerie DCO : 16,8 g/L DBO ₅ : 4,5 g/L DBO ₅ /DCO : 0,27	Labo. (1L)	H ₂ O ₂ /fer : 9 g/g H ₂ O ₂ /DCO : 4	DCO : 90% DBO ₅ /DCO : 0,37	[64]
Fenton	Effluent textile DCO : 1800 mg/L 0,5 mS/cm	Labo. (0,25 L)	H ₂ O ₂ : 1978 mg/L Fer : 250 mg/L H ₂ O ₂ /fer optimal : 8 g/g pH:3 120 min	DCO : 51,2%	[65]

L'ozonation a pH basique a permis d'augmenter la DBO₅ d'un effluent textile de 100% rendant l'effluent biodégradable au contraire de l'ozonation à pH neutre (7,5) qui n'a pas eu d'impact sur le ratio DBO₅/DCO [60]. Les performances de dégradation de la DCO sont aussi augmentées par rapport à un pH acide ou neutre [60, 61].

Des sous-produits d'oxydation toxiques peuvent être générés au cours des processus d'oxydation. Ijeplaar, Meijers [63] a par exemple mesuré la formation de bromates lors de l'application du couplage O₃/H₂O₂ lorsque le ratio était de 4 g/g.

Le procédé fenton a été testé sur des matrices réelles présentant des concentrations élevées en DCO, jusqu'à 16,8 g/L pour les exemples présentés. Les performances obtenues sont dépendantes des quantités de produits chimiques appliqués et des matrices testées. Vidal, Nieto [64] ont mesuré une augmentation de la biodégradabilité de 37% en appliquant le procédé Fenton sur des effluents de tannerie.

5.3. Domaine d'application et mise en œuvre

Le procédé Fenton peut être opéré en batch ou en continu. La mise en œuvre ne nécessite pas de matériel complexe :

- une cuve agitée pour la réaction,
- des pompes pour l'alimentation en réactifs et la mise à pH,
- un décanteur si cette étape n'est pas réalisée dans la cuve de réaction,
- un procédé de séparation pour la récupération des boues (filtre presse par exemple).

Le matériel doit être conçu pour résister à la corrosion en raison du pH acide nécessaire au traitement.

L'ozonation se fait classiquement dans des colonnes à bulles ou des chambres d'ozonation. L'ozone est produit sur site à partir d'air ou d'oxygène grâce à des décharges électriques de type décharge couronne qui provoquent l'ionisation du gaz et la formation d'ozone. L'ozone est ensuite introduit dans les réacteurs par des diffuseurs poreux pour générer des bulles de gaz d'environ 3 mm et favoriser ainsi le transfert gaz/liquide [66]. Les procédés fonctionnant à l'ozone nécessitent un groupe froid pour le fonctionnement des ozoneurs et un destructeur d'ozone pour éliminer l'excès d'ozone en sortie de réacteur (évent).

5.4. Niveau de développement et retours d'expériences

L'ozonation à pH basique a été appliqué en France par Ondéo Industrial Solutions pour le traitement de lixiviats de décharge. Le procédé d'ozonation est positionné en aval d'un traitement de décarbonatation

($11 < \text{pH} < 12$) et consomme 2 à 3 kg O_3/kg DCO éliminé permettant d'atteindre 150 mg/L au niveau du rejet [8].

Xylem par le biais de sa marque Wedeco conçoit, fabrique et commercialise des unités d'oxydation (UV, ozone et POAs) pour des applications en traitement de l'eau potable, eau de process et eaux usées. [45]. A ce jour, environ 25 unités de type POA ont été installées pour la dépollution des eaux usées (urbaines ou industrielles), principalement avec le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Photo 1) et plus rarement le couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Les consommations énergétiques sont de l'ordre de 12 à 40 kWh/kg DCO éliminé [45]. Les unités de plus grande capacité traitent des débits allant jusqu'à 1200 m³/h avec des capacités d'ozonation de 250 kg O_3/h [45].



Photo 1. Wedeco MiPRO™ eco3 avec le poste d'injection de H_2O_2 (gauche) et la ligne d'injection d'ozone de 17 000 m³/h (gauche) [67]

Wedeco dispose d'un pilote containérisé (MiPRO™-AOP pilot) permettant de tester les performances d'oxydation de l'ozone, des UV et du peroxyde d'hydrogène seuls ou en couplage.

Unité industrielle intégrant le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ [68, 69]

L'alliance Suez/Solvay a installé en 2018 en Chine une unité de traitement des concentrats couplant ozonation et peroxyde d'hydrogène.

Dans le parc industriel chimique de Wan Hua YanTai, 108 effluents sont collectés et traités dans l'unité de traitement des eaux de YanTai Wanhua. Une unité d'osmose inverse permet de réutiliser l'eau, ressource importante dans cette zone. A l'origine, le concentrat était, malgré sa faible biodégradabilité, traité par la station d'épuration municipale. Une solution alternative a dû être recherchée avec la mer comme exutoire.

La filière de traitement a été arrêtée suite à des essais laboratoires et pilotes (Figure 9).

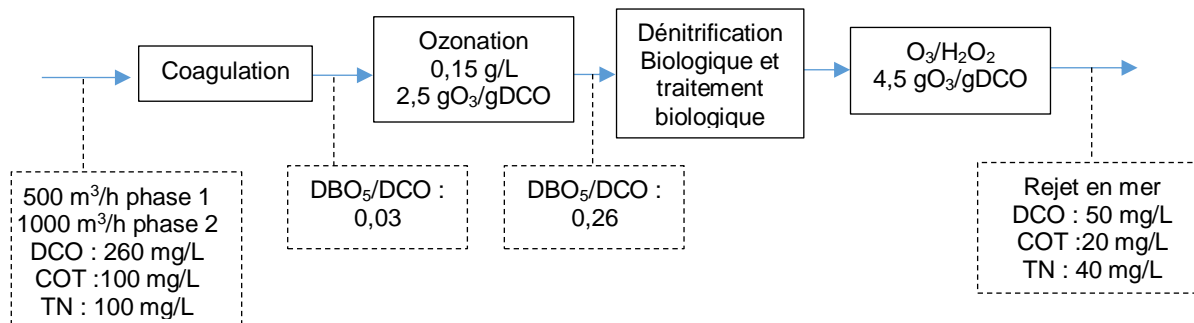


Figure 9. Filière de traitement des concentrats de l'unité de YanTai

Le traitement par ozonation a été mis en œuvre pour augmenter la biodégradabilité de l'effluent avant un traitement biologique. Le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ a été défini comme la solution la plus efficace et la moins

onéreuse pour le traitement de finition. L'unité a été dimensionnée pour traiter 1000 m³/h avec une capacité d'ozonation de 425 kg/h et une consommation de H₂O₂ de 244 t/an.

Fenton

Le procédé Fenton est utilisé pour le traitement d'effluents toxiques dans du nombreux secteurs d'activité à l'exemple de la chimie, de l'automobile, du raffinage et de la teinture.

La société Actibio a installé 4 unités dont 3 en France et 1 en Chine sur des effluents de l'automobile, de la pétrochimie et du traitement des déchets [70]. Un exemple de filière de traitement installée sur des effluents de fonderie (production de pièces pour l'industrie automobile) est présenté en Figure 10 avec une photographie de l'unité (Photo 2).

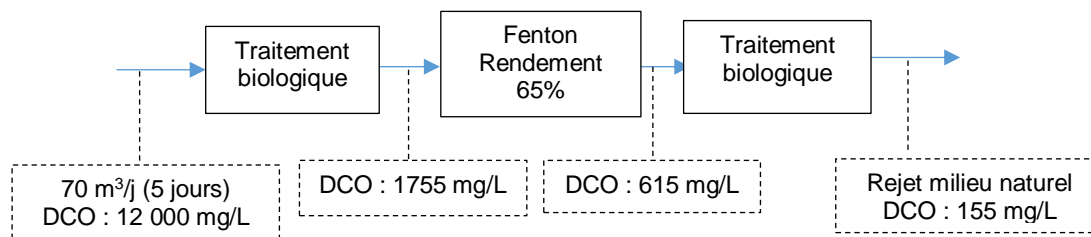


Figure 10. Filière de traitement par procédé Fenton [71]



Photo 2. Cuve de traitement par Fenton [71]

La société John Cockerill Environment a installé :

- 1 unité fonctionnant avec le procédé Fenton (30 m³/j) pour le traitement de la DCO des effluents d'un atelier industriel de l'aéronautique (AIA) à Bordeaux,
- 1 unité fonctionnant avec le procédé perozone (9 m³/h) pour le traitement de finition d'effluents pharmaceutique à Vetoquinol à Lure (70).

Pour améliorer les performances du procédé Fenton et réduire les coûts de mise en œuvre, des variantes du procédé ont été développées ces dernières années à l'exemple des procédés photo-Fenton (§ 6.1.4) et électro-Fenton (§ 8.1.2).

5.5. Données économiques

Couplage O₃/H₂O₂

Les coûts d'investissement et de fonctionnement du couplage O₃/H₂O₂ ont été étudiés dans le cadre du projet Armistiq. Les coûts sont évalués par rapport aux données obtenues suite à des essais réalisés avec des pilotes positionnés en sortie de station d'épuration urbaine (aval filtre à sable).

Les coûts d'investissement et de fonctionnement sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6. Coûts d'investissement et de fonctionnement du couplage O₃/H₂O₂ adapté de [72]

		Ozone / H ₂ O ₂
		5 g O ₃ /m ³ 1 mole O ₃ /0,5 mole H ₂ O ₂ Ts : 3 min
Investissement €/m ³ /j	2740 m ³ /h	21
	660 m ³ /h	53
Fonctionnement €/m ³	2740 m ³ /h	0,03
	660 m ³ /h	0,03

Le coût d'investissement intègre les intérêts intercalaires, les coûts de construction (génie civil, équipements, montage, essais et mise en service) et les coûts indirects (terrain, frais administratifs, frais de maître d'œuvre, frais de pré-exploitation et aléas divers) qui représentent 20 à 25 % des coûts d'investissement.

Le coût de fonctionnement intègre l'ensemble des dépenses :

- réactifs : H₂O₂ pur (1 €/kg)
- énergie (0,07 €/kWh),
- main d'œuvre, frais de maintenance, réparation, remplacement et contrôle qualité.

Les coûts d'investissement diminuent avec la capacité de traitement passant de 53 à 21 €/m³/j lorsque le débit augmente de 660 à 2740 m³/h. Au contraire, les coûts de fonctionnement sont peu impactés par le flux à traiter.

Procédé Fenton

Ramesh, Balakrishnan [73] ont étudié les coûts liés aux procédé Fenton à partir des consommations de réactifs et des productions de boues mesurées à l'échelle laboratoire (Tableau 7). Deux effluents ont été considérés, un rejet de station d'épuration et un concentrat d'osmose inverse d'une station de traitement d'usine textile.

Tableau 7. Coûts d'investissement et de fonctionnement liés au procédé Fenton [73]. Conversion
Roupie indienne = 0,01304 Euros le 29/12/2017.

	Unités	Rejet step	Concentrat osmose inverse
Débit	m ³ /j	1000	600
DCO initiale	mg/L	380	1300
Rendement DCO	%	75	85
Investissement	€	133 877	33 774
	€/kg DCO éliminé/j	470	51
Fonctionnement	€/an	177 934	597 004
	€/kg DCO éliminée	1,7	2,5
<i>Produits chimiques</i>	€/an	155 389	277 451
<i>Electricité</i>	€/an	1 828	1 097
<i>Main d'œuvre</i>	€/an	12 692	7 615
<i>Maintenance</i>	€/an	2 678	405
<i>Elimination des boues</i>	€/an	5 347	310 435

Cette étude montre que les coûts de fonctionnement s'élèvent entre 1,7 et 2,5 €/kg DCO éliminée selon l'effluent. La consommation de produits chimiques et l'élimination des boues représentent plus de 90% des coûts. Pour le rejet de STEP, l'élimination des boues représente 3% des dépenses alors que ce poste représente 52% des dépenses pour le concentrat.

5.6. Synthèse sur les procédés d'oxydation chimique

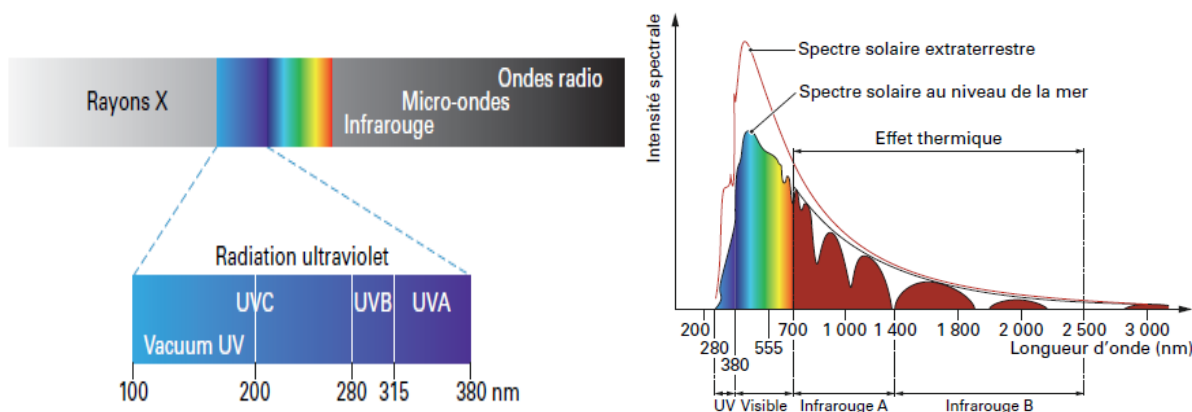
Tableau 8. Synthèse sur les POAs chimiques (Compilation RECORD 2020)

	Ozone à pH basique O ₃ /OH ⁻	Perozone O ₃ /H ₂ O ₂	Fenton H ₂ O ₂ /Fe (II)
Maturité	Unité industrielle	Unité industrielle	Unité industrielle
Performances	Elevées Minéralisation élevée	Elevées Minéralisation élevée	Elevées Faible minéralisation (Δ COT < 20%) [28]
Prétraitement	Elimination DCO biodégradable	Elimination DCO biodégradable	Peu exigeant
Produits chimiques	Oxygène (selon le type d'ozoneur), base, acide	Oxygène (selon le type d'ozoneur), H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ , Fer, acide, base
Impact environnemental	Consommation d'énergie	Consommation d'énergie	Production de boues
Avantages	Performant Faible temps de séjour (compact)	Technologie mature (un des POAs les plus répandus) Efficacité élevée à pH basique Non limité par la turbidité ou la coloration de l'eau Faible temps de séjour (compact) Amélioration biodégradabilité Désinfection	Retours d'expérience existants Faible consommation d'énergie (pompe, agitateur) Faible investissement Flexible (possibilité de réguler le dosage de réactif et le temps de séjour) Réaction rapide Adapté aux composés phénolés [28] Applicable sur des concentrations en DCO plus élevées que les autres POAs Amélioration biodégradabilité
Inconvénients et facteurs limitants	Nécessite un ajout de produits chimiques en amont (augmentation du pH) et en aval du procédé (neutralisation) Coûts Stripping volatils Sous-produits de dégradation	Coûts (produits chimiques, énergie) Faible solubilité de l'ozone Stockage H ₂ O ₂ (instabilité) La concentration en H ₂ O ₂ doit être faible en sortie si post-traitement de type biologique Stripping volatils Sous-produits de dégradation	Nécessite l'ajout de produits chimiques et la détermination des ratios optimum Production de boues pH acide (matériel résistant aux conditions corrosives, neutralisation nécessaire) Stockage H ₂ O ₂ (instabilité) Fer en solution
Fournisseurs	Suez/Degrémont Xylem/Wedeco	Suez/Degrémont Xylem/Wedeco John Cockerill Environment	Actibio John Cockerill Environment USP technologies

6. Procédés d'oxydation photochimique

6.1. Principe

Les procédés photochimiques utilisent un rayonnement UV pour favoriser la génération de radicaux hydroxyles. Les longueurs d'onde correspondant au rayonnement UV sont comprises entre celles des rayons X et le domaine visible (Figure 11). L'UVC correspondant à la sous-bande de 100 à 280 nm est généralement utilisé en raison de son efficacité pour activer les mécanismes photochimiques.



Différentes technologies de lampes sont disponibles commercialement.

Les lampes à arc de mercure sont les plus utilisées [75]. Ces lampes fonctionnent à basse (BP), moyenne (MP) ou haute pression (HP) en fonction de la pression de mercure dans la lampe [75]. Les lampes BP sont les plus utilisées même si les lampes à MP peuvent aussi être mises en œuvre [76]. Les lampes à BP émettent à 254 nm tandis que les lampes MP émettent sur une plus grande gamme de longueurs d'onde, entre 200 et 400 nm (polychromatiques).

En général, les lampes à BP :

- Nécessitent moins d'énergie pour générer un même rendement d'UV donné et sont donc plus efficaces que les lampes à MP [77]. Les lampes MP fonctionnent à des puissances plus élevées (100 à 1000 W UV-C) avec des rendements énergétiques de l'ordre de 8 à 10% contre 30% pour les lampes BP qui fonctionnent avec une puissance plus faible (10 à 300 W UV-C) [78],
- Ont une durée de vie supérieure : de 8 000 à 13 000 heures pour les BP et de 1 000 à 6 000 heures pour les lampes de type MP [78],
- génèrent beaucoup moins de chaleur ne nécessitant pas de système de refroidissement [75, 77],
- sont moins onéreuses que les lampes MP [75, 77].

Les lampes à MP, avec un spectre UV large et une intensité UV supérieure, sont plutôt utilisées pour les applications où des débits importants sont traités à l'exemple des stations d'épuration urbaines pour lesquelles une augmentation de température sera moins problématique [77].

De nouvelles technologies de sources lumineuses (lampes à excimère, LED) ont été développées. Malgré les progrès réalisés, ces lampes n'atteignent pas les performances des lampes à arc et ne sont pas appliquées à l'échelle industrielle en traitement de l'eau [79].

Les lampes à excimère [75, 79, 80].

Un fort gradient de potentiel électrique dans un milieu gazeux composé :

- d'un gaz rare G (Ar, Xe, Kr) va conduire à la production d'un complexe excité (par exemple Xe_2^*) appelé excimère,
- d'un gaz rare et d'un composé halogéné X (F_2 , HCl) va conduire à la formation de complexes excités GX^* [ArF ($\lambda = 193$ nm), KrF ($\lambda = 248$ nm), XeCl ($\lambda = 308$ nm), XeF ($\lambda = 351$ nm)] appelés exciplexes.

Ces complexes ne possèdent pas d'état stable et se dissocient immédiatement en libérant l'excès d'énergie sous forme de rayonnement monochromatique dépendant de la nature des gaz [75]. De nombreux avantages ont été reportés : durée de vie élevée, flexibilité de conception (géométrie), température de fonctionnement modérée, démarrage instantané, émission à une longueur d'onde précise, intensité UV élevée et non utilisation de mercure [79, 81].

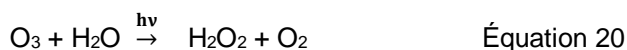
Les lampes LED

Des progrès significatifs ont été faits au niveau de la fabrication et de la commercialisation des lampes LED [79]. Peu de travaux ont toutefois été reportés pour le traitement des micropolluants [79]. Le coût prohibitif de cette technologie et le manque de produits disponibles commercialement limite son développement malgré ses nombreux avantages : compacité, robustesse, démarrage instantané, faible consommation d'énergie, durée de vie élevée, respect de l'environnement et possibilité de réguler l'intensité lumineuse en modulant l'intensité électrique [75, 79]. Les lampes LED devraient se développer à l'avenir dans le domaine de la photochimie [75].

6.1.1. O₃/UV

L'ozonation couplée aux UV est un procédé d'oxydation avancé bien connu qui permet de favoriser la décomposition de l'ozone moléculaire (Equation 9).

L'ozone en solution aqueuse absorbe les rayons UV générant des espèces oxydantes :



Le peroxyde d'hydrogène peut à son tour être photolysé et générer des radicaux hydroxyles :



Les performances du traitement sont augmentées par rapport à l'ozone seul. Ramírez – Cortina, Cortés-Jaimes [60] ont par exemple montré que le couplage Ozone/UV permet d'augmenter la DBO₅ d'un effluent textile de 50% rendant l'effluent biodégradable au contraire de l'ozonation seule qui n'a pas eu d'impact sur le ratio DBO₅/DCO.

Les performances de ce couplage dépendent de plusieurs paramètres et notamment :

- du pH,
- de la concentration initiale des polluants à dégrader,
- de la puissance de l'irradiation UV,
- de la durée de la réaction,
- de la présence de scavenger,
- de la turbidité, couleur.

6.1.2. H₂O₂/UV

L'irradiation (à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 300 nm) du peroxyde d'hydrogène provoque la rupture de la liaison O-O (rupture homolytique) provoquant la formation de 2 radicaux hydroxyles :



Du point de vue du rendement stœchiométrique (1 mol de H₂O₂ → 2 moles de OH[•]), ce procédé est le plus efficace. Cependant, le coefficient d'absorption molaire à 254 nm (capacité d'une molécule à absorber les UVC à 254 nm traduisant l'aptitude d'une molécule à être photolysée) de H₂O₂ est faible (18,6 L.mol⁻¹.cm⁻¹). Pour un rayonnement UV donné, ce coefficient conduit à un rendement en radicaux OH[•] bien inférieur à celui obtenu par le procédé ozone / UV (facteur 20) [82].

Le rendement de photolyse de l' H_2O_2 peut toutefois être amélioré en milieu basique. Le coefficient d'absorption molaire de l'anion hydroperoxyde à 253,7 nm ($240 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) est plus élevé que celui du peroxyde et la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène (dismutation) est maximale lorsque le $\text{pH} = \text{pKa}$ [28] :



Les rendements peuvent aussi être améliorés en utilisant des concentrations élevées de H_2O_2 (> 10 mg/L) ou en appliquant une irradiation dans la gamme de 200 à 250 nm augmentant le coefficient d'absorption molaire [82].

Xylem a étudié, sur la base des performances d'une unité industrielle en Corée, les ratios irradiation UV/dose H_2O_2 optimum pour atteindre 70% d'élimination du 2-Methylisoborneol en production d'eau potable (Figure 12).

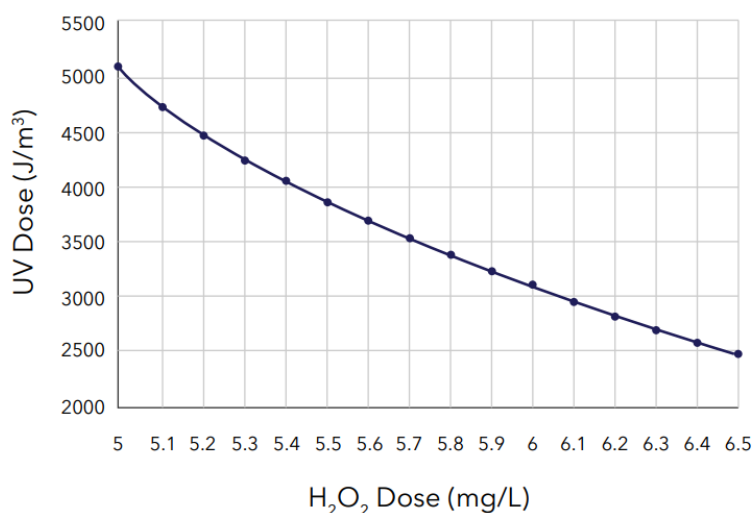


Figure 12. Ratios irradiation/dose H_2O_2 pour atteindre 70% d'élimination du 2-Methylisoborneol [83]

Ce type de courbe permet de déterminer quel est le ratio optimal d'un point de vue économique.

La mise en œuvre du couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ est moins complexe que l'irradiation de l'ozone d'autant que le peroxyde est infiniment soluble dans l'eau. A ce jour, ce couplage est plus répandu que le couplage UV/O_3 à l'échelle industrielle [84]. En revanche, ses performances sont limitées par le faible coefficient d'absorption molaire de H_2O_2 en UV.

6.1.3. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Ce couplage permet de générer des radicaux hydroxyles selon les mécanismes réactionnels décrits pour les couplages O_3/UV et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Les performances de dégradation sont très élevées. Elles augmentent avec les concentrations d' O_3 et de H_2O_2 appliquées jusqu'à un seuil à partir duquel les performances diminuent par inhibition des radicaux OH^\cdot [85].

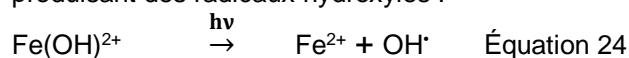
Yonar, Kaplan Yonar [62] ont en effet montré que ce couplage permettait d'obtenir des performances de traitement plus élevées comparativement aux procédés UV, O_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et O_3/UV . Le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ présentait, en revanche, le coût de traitement le plus élevé, il était ainsi 30% plus onéreux que le couplage O_3/UV pour des performances proches.

L'application industrielle de ce procédé est par conséquent limitée à des cas très spécifiques en raison du coût global très élevé [57].

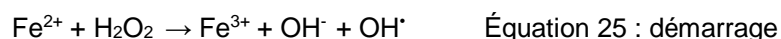
6.1.4. Photo-Fenton : H₂O₂/Fe(II)/UV

Le procédé photo-fenton a été développé pour s'affranchir des inconvénients du procédé fenton et notamment des consommations de produits chimiques et productions de boues élevées.

L'irradiation UV permet de régénérer le fer ferreux oxydé pendant la réaction de fenton tout en produisant des radicaux hydroxyles :



Le fer ferreux réagit ensuite selon la réaction classique de fenton.



Ce couplage permet d'améliorer le procédé fenton [56]:

- Performances augmentées,
- Diminution des consommations de fer,
- Réduction de la production de boues,
- De plus, certains composés organiques (carboxylates) réduits peuvent être traités efficacement.

Hermosilla, Cortijo [56] ont par exemple montré que l'irradiation UV couplée au procédé Fenton permet de :

- réduire drastiquement la consommation de fer (facteur 32) par rapport au procédé Fenton seul sans impacter le rendement d'abattement de la DCO,
- Diminuer la production de boue qui passe de 25% du volume total d'effluent à 1%.

Miller, Wadley [86] affirme que le procédé photo-Fenton est plus adapté aux applications industrielles que le procédé Fenton en raison de l'augmentation des vitesses de réaction qui sont de quelques minutes plutôt que de plusieurs heures.

En revanche son coût reste élevé du fait de l'irradiation UV malgré que l'utilisation de rayonnement solaire soit possible [87].

6.2. Performances

Le Tableau 9 synthétise les résultats d'études sur le traitement des effluents par des procédés d'oxydation photochimique.

Tableau 9. Recueil des performances de traitement des procédés d'oxydation photochimique (Compilation RECORD 2020)

POAs	Effluents / Concentrations initiales	Echelle (volume)	Conditions	Durée	Performances	Sources
O ₃ /UV	Effluents de production textile DCO : 560 mg/L DBO ₅ /DCO : 0,21	Labo. (3L)	14 mg O ₃ /L 0,4 L O ₃ /min pH : 7,5 UV	60 min	DCO : 43% DBO ₅ /DCO : 0,56	[60]
O ₃ /UV	Effluent d'une station essence prétraité biologique DCO : 112 mg/L COD : 45 mg/L DBO ₅ /DCO : 0,12	Labo. (1,8 L)	O ₃ (15 mg/L)/UV pH : 7,2	60 min	COD~47% (~23% avec O ₃ seul) DBO ₅ /DCO : 0,22	[88]
O ₃ /UV	Effluent textile DCO : 172 mg/L Couleur : 0,185 cm ⁻¹	Labo. (2,8 L)	O ₃ : 2 g/h UV 254 nm (0,68 mW/cm ²) 22°C pH 3 (optimal)	60 min	DCO : 95% Couleur : 98%	[62]

POAs	Effluents / Concentrations initiales	Echelle (volume)	Conditions	Durée	Performances	Sources
O ₃ /UV	Effluent pétrochimique (alkyl benzène linéaire) DCO : 300-350 mg/L DBO ₅ /DCO : 0,25-0;28	Labo. (2 L)	O ₃ : 0,27 g/h UV 365 nm (60 mW/cm ²)	180 min	DCO : 51% DBO ₅ /DCO : 0,51	[89]
H ₂ O ₂ /UV	Eau pure Carbamazepine 20 mol/L	Labo. (0,4 L)	H ₂ O ₂ : 5 mol/L pH : 5 UV 254 nm	4 min	100% COT: 35%	[90]
H ₂ O ₂ /UV	Effluent textile DCO : 172 mg/L Couleur : 0,185 cm ⁻¹	Labo. (2,8 L)	H ₂ O ₂ : 50 mg/L UV 254 nm (0,68 mW/cm ²) 22°C pH 9 (optimal)	60 min	DCO : 91% Couleur : 96%	[62]
H ₂ O ₂ /UV	Effluent pétrochimique (alkyl benzène linéaire) DCO : 300-350 mg/L DBO ₅ /DCO : 0,25-0;28	Labo. (2 L)	H ₂ O ₂ : 100 mM UV 365 nm (60 mW/cm ²) pH 7	180 min	DCO : 49% DBO ₅ /DCO : 0,46	[89]
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Eau pure Carbamazepine - mol/L	Labo. (2L)	UV 254 nm (6x20 W) O ₃ : 0,9 mg/L H ₂ O ₂ : 5,5 mg/L UV: 3,3 mW.cm ⁻¹	5 min	100% Sous-produits de dégradation	[85]
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Effluent textile DCO : 172 mg/L Couleur : 0,185 cm ⁻¹	Labo. (2,8 L)	O ₃ : 2 g/h H ₂ O ₂ : 25 mg/L UV 254 nm (0,68 mW/cm ²) 22°C pH 3 (optimal)	60 min	DCO : 97% Couleur : 99%	[62]
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Effluent pétrochimique (alkyl benzène linéaire) DCO : 300-350 mg/L DBO ₅ /DCO : 0,25-0;28	Labo. (2 L)	O ₃ : 0,27 g/h UV 365 nm (60 mW/cm ²) H ₂ O ₂ : 100 mM pH : 7	180	DCO : 58% DBO ₅ /DCO : 0,55	[89]
Photo-fenton	Lixiviat DCO : 2 g/L	Labo. (4L)	UV (450 W) Fe : 1,5625 mmol/L H ₂ O ₂ : 75 mmol/L [H ₂ O ₂]/[fer] : 48 pH : 2,5 T: 25°C Centrifugation	30 min + 20 min mise à pH	DCO: 70%	[56]
Photo-fenton	Effluent production pharmaceutique Amoxicillin : 138 mg/L DCOs : 575 mg/L DBO ₅ /DCO : 0,1	Labo. (2L)	UV (6 W – 365 nm) H ₂ O ₂ : 18-54 mmol/L [H ₂ O ₂]/[fer] : 50 [H ₂ O ₂]/[DCO] : 2 pH : 3 30 min irradiation	30 min	100% DCO: 60% DBO ₅ /DCO : 0,43	[91]

Tous les procédés photochimiques présentés ont eu un impact positif sur la biodégradabilité des effluents traités [88, 89, 91]. En revanche, la minéralisation complète de la DCO n'est pas toujours atteinte et des sous-produits de dégradation sont générés malgré qu'une substance peut être complètement dégradée [85]. Vogna, Marotta [90] ont par exemple mesuré un abattement de 100% de la carbamazepine en eau pure alors que seul 35% du COT a été éliminé lors de l'application du couplage O₃/H₂O₂/UV.

6.3. Domaine d'application et mise en œuvre

Les procédés photochimiques sont appliqués sur des eaux faiblement chargées pour ne pas limiter la transmittance du rayonnement (couleur, turbidité). Des prétraitements de type filtration peuvent être nécessaires en amont. La performance des lampes UV diminue avec l'encrassement des gaines et la durée de vie des lampes. Des systèmes de contrôle de cette puissance et des opérations de maintenance doivent être prévues pour s'assurer de la qualité du traitement.

Les procédés fonctionnant à l’ozone nécessitent un groupe froid pour le fonctionnement des ozoneurs et un destructeur d’ozone pour éliminer des traces d’ozone présentes dans l’évent.

6.4. Niveau de développement et retours d’expériences

Suez et sa ligne de produits Ozonia se positionne sur la fourniture de procédés d’oxydation avancée à base d’ozone. Les polluants cibles cités par le fournisseur pour ce type d’application sont le 1,4-Dioxane, MTBE, NDMA, Atrazine, Diuron, Diclofénac, Carbamazépine, Ibuprofène, Hormones, Géosmine et 2-méthylisobornéol (MIB) [92].

Esco International (UK) dispose de références pour les couplages O₃/H₂O₂/UV, principalement en Asie.

Wedeco commercialise des unités couplant les procédés H₂O₂/UV (Photo 3).



Photo 3. Réacteur d’irradiation d’UV (3500 J/m², 4419 m³/h) du procédé Wedeco MiPRO™ couplant H₂O₂/UV [83]

La société Enviolet (Allemagne) a installé plus de 700 unités fonctionnant avec des procédés d’oxydation avancé avec photolyse. 700 unités supplémentaires ont été installées en collaboration avec des intégrateurs. Les capacités des unités installées sont faibles (< 10 m³/j) jusqu’à des débits de plus de 140 m³/h (3000 m³/j). Elles fonctionnent sur des effluents industriels concentrés et non sur des eaux de rejet de step qui ne correspondent pas au secteur d’activité d’Enviolet [93].

6.5. Données économiques

Les coûts d’investissement et de fonctionnement des procédés O₃/UV et H₂O₂/UV ont été étudiés dans le cadre du projet Armistiq. Les coûts sont évalués par rapport aux données de dimensionnement obtenues au cours d’essais avec des pilotes positionnés en sortie de station d’épuration urbaine en aval d’un filtre à sable. Deux scénarios ont été investigués :

- Scénario 1 : permet d’éliminer 50% des substances de l’étude quantifiées en entrée (excepté les métaux) à plus de 90%
- Scénario 2 : permet d’éliminer 75% des substances de l’étude quantifiées en entrée (excepté les métaux) à plus de 70%.

Les coûts d’investissement et de fonctionnement sont présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10. Coûts d’investissement et de fonctionnement des procédés O₃ et O₃/H₂O₂ adapté de [72]

		O₃/UV	H₂O₂/UV
		5 g O₃/m³ Ts : 3 min	10 mg/L H₂O₂ 795 mJ/cm²
Investissement €/(m ³ /j)	2740 m ³ /h – scénario 1	52	51
	660 m ³ /h – scénario 1	91	57
	2740 m ³ /h – scénario 2	55	51
	660 m ³ /h – scénario 2	95	57

		O ₃ /UV	H ₂ O ₂ /UV
		5 g O ₃ /m ³ Ts : 3 min	10 mg/L H ₂ O ₂ 795 mJ/cm ²
Fonctionnement €/m ³	2740 m ³ /h – scénario 1	0,09	0,17
	660 m ³ /h – scénario 1	0,05	0,07
	2740 m ³ /h – scénario 2	0,10	0,17
	660 m ³ /h – scénario 2	0,06	0,07

Le coût d'investissement intègre les intérêts intercalaires, les coûts de construction (génie civil, équipements, montage, essais et mise en service) et les coûts indirects (terrain, frais administratifs, frais de maître d'œuvre, frais de pré-exploitation et aléas divers) qui représentent 20 à 25 % des coûts d'investissement.

Les coûts de fonctionnement intègrent l'ensemble des dépenses :

- réactifs : oxygène (0,1 €/kg), H₂O₂ pur (1 €/kg)
- énergie (0,07 €/kWh),
- main d'œuvre, frais de maintenance, réparation, remplacement et contrôle qualité.

Les coûts d'investissement diminuent notablement avec la capacité de traitement pour le procédé O₃/UV au contraire du procédé H₂O₂/UV pour lequel les coûts sont assez stables. Le scénario impacte peu les coûts. Le couplage O₃/UV présente les coûts d'investissement les plus élevés quel que soit la capacité de traitement ou le scénario considéré. Ceci est particulièrement marqué pour la plus faible capacité de traitement. Le coût d'investissement est de 91-95 €/(m³/j) pour le traitement de 660 m³/h contre 57 €/(m³/j) pour le couplage H₂O₂/UV.

Au contraire, les coûts de fonctionnement sont plus faibles pour le couplage O₃/UV. Ils sont compris entre 0,05 et 0,1 €/m³ contre 0,07 à 0,17 €/m³ pour le couplage H₂O₂/UV.

Le coût de fonctionnement du procédé H₂O₂/UV a été évalué par De la Cruz, Esquius [94] suite à des essais conduits à l'essai pilote (Tableau 11). L'eau traitée a été prélevée en sortie du traitement biologique (lit fixé mobile) d'une station d'épuration urbaine.

Tableau 11. Coûts de fonctionnement liés au procédé H₂O₂/UV [94]. Conversion CHF = 0,81402 Euros le 29/12/2013.

	Unités	Rejet step
Paramètre de design		
Volume réacteur	L	37
Débit	m ³ /j	336
Ts	s	10
H ₂ O ₂	mg/L	50
COT initiale	mg/L	5 -7,5
Rendement 5 substances indicatives ⁵	%	>80
Fonctionnement		
	€/m³	0,11
H ₂ O ₂ (35%, 0,7 €/L)	€/m ³	0,953
Electricité lampes UV 750 kW (0,16 €/kWh)	€/m ³	0,009
Electricité pompes	€/m ³	0,002
Remplacement matériel dont 1 lampe UV/mois	€/m ³	0,008

Les coûts de fonctionnement déterminés par [94] sont du même ordre de grandeur que ceux estimés dans le projet Armistiq malgré un débit plus faible et des coûts unitaires plus élevés.

Le procédé photo-fenton testé par De la Cruz, Esquius [94] n'a pas amené de bénéfice en terme de performances de traitement. Les coûts de fonctionnement n'ont pas été estimés. Barndok, Hermosilla [87] ont évalué les coûts imputables à une unité photo-fenton traitant 120 m³/j d'eaux usées d'une industrie chimique polluées par du 1,4 dioxane (DCO : 475 mg/L). Les coûts d'investissement s'établissent à 12 000 €/(kg DCO éliminé/j) pour un coût de fonctionnement de 18,3 €/kg DCO éliminée.

⁵ Carbamazepine, Diclofenac, Sulfamethoxazolec, Benzotriazole, Mecoprop

6.6. Synthèse sur les procédés d'oxydation photochimique

Tableau 12. Synthèse sur les POAs photochimiques (Compilation RECORD 2020)

	O ₃ /UV	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Photo Fenton H ₂ O ₂ /Fe(II)/UV
Maturité	Unité industrielle	Unité industrielle	Unité industrielle (peu de références)	Unité industrielle (peu de références)
Performances	Elevées Minéralisation élevée Réactivité étendue [28]	Elevées Minéralisation élevée Réactivité très étendue [28]	Elevées Minéralisation élevée	Elevées Minéralisation élevée
Prétraitement	Filtration (élimination MES et turbidité)	Filtration (élimination MES et turbidité)	Filtration (élimination MES et turbidité)	Filtration (élimination MES et turbidité)
Produits chimiques	Oxygène (selon le type d'ozoneur), base	H ₂ O ₂	Oxygène (selon le type d'ozoneur), base H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ , Fer, Acide, base
Impact environnemental	Consommation énergétique	Consommation énergétique	Consommation énergétique	Consommation énergétique
Avantages	Retours d'expérience existants Temps de réaction court Désinfection	Retours d'expérience existants Performance Désinfection	Dégradation des composés organiques chlorés volatils [28]	Faible production de boues Consommation de fer réduite
Inconvénients et facteurs limitants	Réduction de la transmittance (encrassement tubes) Efficacité limitée par la turbidité/coloration des eaux Coûts (énergie) Faible solubilité de l'ozone Faible plage d'utilisation Stripping volatils Sous-produits de dégradation	Réduction de la transmittance (encrassement tubes) Efficacité limitée par la turbidité/coloration des eaux Stockage H ₂ O ₂ (instabilité) Temps de réaction long [28]	Réduction de la transmittance (encrassement tubes) Efficacité limitée par la turbidité/coloration des eaux Stockage H ₂ O ₂ (instabilité) Peu de retours d'expérience à l'échelle industrielles	Réduction de la transmittance (encrassement tubes) Efficacité limitée par la turbidité/coloration des eaux Stockage H ₂ O ₂ (instabilité) Temps de réaction long [28] Peu de retours d'expérience à l'échelle industrielles
Fournisseurs	Suez/Degrémont Enviolet GmbH O3 Water technologies, LLC	Xylem Wedeco Suez/Degrémont Enviolet GmbH Calgon Carbon	Esco International O ₃ Water technologies, LLC Xylem Wedeco	Aqua concept GmbH/ Enviolet GmbH Calgon Carbon

L'efficacité des procédés qui mettent en œuvre un rayonnement dépend des caractéristiques de l'effluent et notamment du facteur de transmission des UV (coloration et turbidité). Les performances de traitement diminuent dans le temps avec l'encrassement des tubes UV.

7. Procédés d'oxydation catalytique

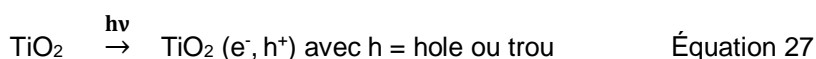
7.1. Principe

Les catalyseurs sont mis en œuvre en couplage avec une irradiation UV ou de l'ozone pour réduire les cinétiques de traitement ou les consommations d'ozone.

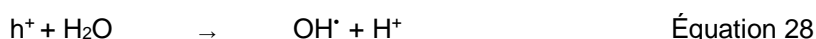
7.1.1. UV/Catalyseur

La photocatalyse hétérogène consiste à exciter par un rayonnement de longueur d'onde appropriée des oxydes de métaux présentant des propriétés semi-conductrices. Plusieurs oxydes métalliques peuvent être utilisés (TiO₂, ZnO, ZrO₂, CdS..) mais l'oxyde de titane TiO₂ reste le plus employé en raison de sa disponibilité, de son coût et de sa stabilité chimique [95]. Le TiO₂ présente, de plus, l'avantage d'être un des rares semi-conducteurs à pouvoir être activé par une irradiation solaire malgré un faible rendement (6% de l'énergie solaire absorbée) [39].

L'absorption de photons d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur crée des paires électrons libres dans la bande de conduction (e⁻) et des trous d'électrons (h⁺) dans la bande de valence selon l'équation 16. Ceci confère des propriétés oxydoréductrices au solide.



Ces paires (e⁻/h⁺) peuvent se recombiner et ainsi désactiver le catalyseur ou démarrer des transferts électroniques à l'interface liquide solide [28, 74]. Elles réagissent avec l'eau, l'oxygène ou directement avec les composés organiques (R) pour générer des espèces radicalaires [74] selon les équations ci-après.



Les mécanismes réactionnels qui interviennent sont multiples :

- Oxydation directe par les trous,
- Réduction par les e⁻ libres de la bande de conduction,
- Oxydation par les espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur.

La photocatalyse ne permet pas de minéraliser [74] :

- des molécules contenant un cycle triazine qui vont générer le 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazine (acide cyanurique), non toxique comme sous-produits de dégradation,
- des fluorocarbures du fait qu'il n'est pas possible de rompre les liaisons C-F par photocatalyse.

Le catalyseur peut être sous forme dispersée (poudre) ou supportée. Les concentrations doivent être optimisées. Des concentrations trop élevées de TiO₂ peuvent réduire les performances du traitement en limitant la pénétration de la lumière [96].

7.1.2. O₃/Catalyseur

Le couplage de l'ozone avec un catalyseur permet de limiter les consommations en ozone tout en augmentant les performances de traitement. Les cinétiques de réaction sont généralement augmentées.

L'ozonation catalytique homogène est réalisée par addition d'un ion métallique en solution (manganèse, cuivre, nickel, cobalt, magnésium, fer). L'inconvénient majeur de cette mise en œuvre est la complexité liée à la récupération du catalyseur présent sous forme dissoute.

La catalyse hétérogène permet de contourner cette difficulté avec l'emploi de catalyseur sous forme solide.

Legube B. and Karpel Vel Leiner [97] ont proposé deux hypothèses pour décrire les mécanismes réactionnels de l'ozonation catalytique :

- La première hypothèse est que le catalyseur a principalement un rôle d'adsorbant, l'ozone et le radical hydroxyle OH• étant les espèces oxydantes. La molécule organique symbolisée par AH serait adsorbée rapidement sur les sites hydroxylés du catalyseur ($\equiv \text{Me-OH}$) pour former un complexe de surface ($\equiv \text{Me-A}$). L'ozone et/ou le radical OH•, plus concentrés à la surface du catalyseur qu'au sein de la phase aqueuse, oxydent le complexe donnant des sous-produits adsorbés ($\equiv \text{Me-P}$ et $\equiv \text{Me-R}$) et des sous-produits finaux désorbés (P', R') au sein de la phase aqueuse.
- Dans le deuxième mécanisme proposé [98], le catalyseur peut réagir, d'une part, avec l'ozone, et d'autre part, avec le micropolluant adsorbé. L'ozone réagit, tout d'abord, sur les sites métalliques du catalyseur ($\equiv \text{MeRed} \rightarrow \equiv \text{Meox}$) conduisant à la formation de radicaux hydroxyles, par un mécanisme comparable à celui de l'action de O₃ sur Fe(II) [98]. Le composé organique AH s'adsorbe sur le catalyseur oxydé ($\equiv \text{Meox}$) donnant le complexe ($\equiv \text{Meox-A}$) qui est oxydé par transfert d'électrons ($\equiv \text{Meox-A} \rightarrow \equiv \text{Meox-A}^\bullet$). Puis les espèces radicales A• sont facilement désorbées pour être oxydées encore par l'ozone et les radicaux OH• au sein de la phase aqueuse [98]

De nombreux catalyseurs ont été testés notamment à l'échelle du laboratoire. Il s'agit principalement de charbons actifs, de zéolithes et d'oxydes métalliques (Al₂O₃, SiO₂ et TiO₂...) [30, 98, 99].

7.2. Performances

Le Tableau 13 synthétise les résultats d'études sur le traitement des effluents par des procédés d'oxydation catalytique.

Tableau 13. Recueil des performances de traitement des procédés d'oxydation catalytique (Compilation RECORD 2020)

POAs	Effluents / Concentrations initiales	Echelle (volume)	Conditions	Durée	Elimination	Sources
UV/Catalyseur	Effluent d'une station essence prétraité biologique DCO : 112 mg/L COD : 45 mg/L DBO ₅ /DCO : 0,12	Labo. (1,8 L)	UV/TiO ₂ (0,3 g/L) pH : 7,2	60 min	COD~58%	[88]
UV/Catalyseur	Eau pure / DCO 1130 mg/L Chlorpyrifos 50 mg/L, cyperméthrin 50 mg/L, chlorothalonil 250 mg/L	Labo. (0,6 L)	TiO ₂ (1,5 g/L) UVA (6 W) pH 6	5h	DCO : 26% COT : 9%	[96]
UV/Catalyseur	Eau de rejet STEP urbaine DCO : 28 mg/L	Labo. (1,3 L)	Cérium dopé TiO ₂ (0,2 g/L) pH : 7,5 UV : 290 - 400 nm	15 min	Augmentation de la toxicité (-25% de croissance d'algues vertes sur eau traitée)	[100]
UV/Catalyseur	Eau pure 3,4-dichloroaniline 240 µmol/L	Labo. (0,1 L)	UV 125 W > 340 nm 0,6 g/L TiO ₂	24h	100% COT : 100%	[101]
UV/Catalyseur	Eau pure Diuron 180 µmol/L toxicité rotifère (CE ₅₀ : 75 µg/L) et microalgue CE ₅₀ : 55 µg/L	Labo. (0,1 L)	UV 125 W > 340 nm 0,6 g/L TiO ₂	9h	100% COT : 100% Diminution toxicité rotifère (CE ₅₀ : 3260 µg/L) et microalgue (CE ₅₀ : 11251 µg/L)	[101]
O ₃ /catalyseur	Effluent d'une station essence prétraité biologique DCO : 112 mg/L COD : 45 mg/L DBO ₅ /DCO : 0,12	Labo. (1,8 L)	O ₃ (15 mg/L)/TiO ₂ (0,3 g/L) pH : 7,2	60 min	COD~35% (23% avec O ₃ seul) + DBO ₅ /DCO : 0,36	[88]

POAs	Effluents / Concentrations initiales	Echelle (volume)	Conditions	Durée	Elimination	Sources
O ₃ /catalyseur	Effluent de pétrochimie brut DCO : 500 mg/L	20 m ³ /h (40 m ³)	Procédé OCS® en suspension	Unités réelles	DCO : 75 % BTEX : 99.9% 1,3 gO ₃ /gDCOe contre 37% pour O ₃ 3,2 gO ₃ /gDCOe	[102]
	Effluent pharmaceutique (eaux de lavage) DCO : 1700 mg/L	unité mobile (100L/h)			DCO : 75 % 2,1 gO ₃ /gDCOe contre DCO 37% pour O ₃ 8,2 gO ₃ /gDCOe	
	Lixiviat (Traitement de finition après procédé physico-chimique) COT : 170 mg/L	unité mobile (100L/h)			COT : 82 % 3,2 gO ₃ /gCOTe contre 60% pour O ₃ 5,2 gO ₃ /gDCOe	
	Traitement de surface (Bains de nickel chimique) DCO : 690 mg/L Métaux complexés	unité mobile (50L/h)			DCO : 85 % 2,1 gO ₃ /gDCOe contre 80% pour O ₃ 8,3 gO ₃ /gDCOe	
O ₃ /catalyseur	Eau usée urbaine traitée COD = 6,5 mg/L	Labo. (1 L)	O ₃ + catalyseur minéral en lit (Toccata)	/	COD : 90% (39% pour O ₃ seul)	[103]
O ₃ /UV/ Catalyseur	Effluent d'une station essence prétraité biologique DCO : 112 mg/L COD : 45 mg/L DBO ₅ /DCO : 0,12	Labo. (1,8 L)	O ₃ (15 mg/L)/TiO ₂ (0,3 g/L) pH : 7,2	60 min	COD~91% (% avec O ₃ seul) + DBO ₅ /DCO : 0,28	[88]
UV/H ₂ O ₂ / Catalyseur	Eau pure/ DCO 1130 mg/L DBO ₅ : 0 mg/L Chlorpyrifos 50 mg/L, cyperméthrin 50 mg/L, chlorothalonil 250 mg/L	Labo. (0,6 L)	TiO ₂ (1,5 g/L) UVA (6 W) pH 6 H ₂ O ₂ (100 mg/L)	5h	DCO : 54%, COT : 22% DBO ₅ /DCO : 0,26	[96]

Le couplage UV/Catalyseur ne permet pas d'obtenir systématiquement des rendements élevés et la toxicité de l'effluent peut augmenter au cours du traitement [100]. Carrier [101] a cependant mesuré des performances de dégradation très élevées pour le 3,4-dichloroaniline et le diuron en eau pure avec une minéralisation complète.

Les couplages avec O₃/catalyseur ou O₃/UV/catalyseur permettent d'obtenir des performances élevées et des consommations en ozone réduites par rapport à l'ozonation seule [102].

7.3. Domaine d'application et mise en œuvre

Les procédés d'oxydation catalytique nécessitent un prétraitement pour éliminer les matières en suspension consommatrices d'ozone ou limitantes pour la transmission des UV.

Le catalyseur peut être mis en œuvre sous forme de poudre (suspension) ou en lit fixé permettant de supprimer l'étape de séparation aval pour la récupération du catalyseur.

Les procédés fonctionnant à l'ozone nécessitent un groupe froid pour le fonctionnement des ozoneurs et un destructeur d'ozone pour éliminer des traces d'ozone présentes dans l'évent.

Au contraire du couplage O₃/catalyseur, la photocatalyse hétérogène (UV/catalyseur) est probablement réservée aux faibles débits [4] en raison des faibles cinétiques de traitement.

7.4. Niveau de développement et retours d'expériences

7.4.1. UV/Catalyseur

La photocatalyse hétérogène a été largement étudiée en laboratoire et peu mise en œuvre industriellement. Elle est considérée comme une technique émergente relevant des meilleures technologies disponibles pour le traitement de l'eau d'après le BREF CWW [4].

✚ Le procédé Phytocat® de Aubépure SARL

Un fournisseur français propose un procédé photo catalytique pour le traitement des effluents phytosanitaires issus en particulier des lavages de pulvérisateurs. Le procédé Phytocat®, breveté, utilise la photocatalyse avec irradiation UVA pour la dégradation des effluents (Figure 13).

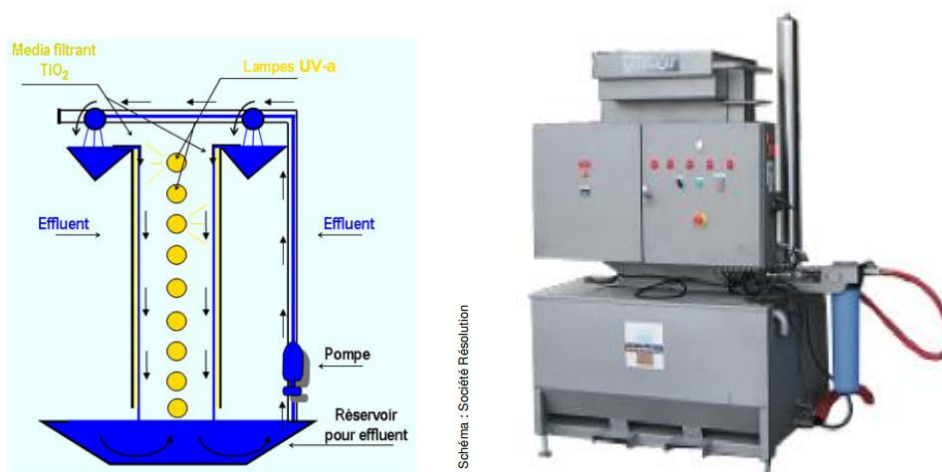


Figure 13. Schéma de principe du procédé Phytocat® (gauche) et photographie (droite) (Résolution)

Ce procédé commercialisé en Europe par la société Aubépure Sarl est reconnu comme efficace par Le ministère de la Transition écologique et solidaire pour le traitement des effluents phytopharmaceutiques (Avis du 30/08/18). L'efficacité du procédé est contrôlée par la mesure de tests d'écotoxicité daphnies et algues.

L'effluent à traiter est préfiltré en amont du procédé, une bâchée de 500 L est ensuite pompée dans le phytocat® pour le traitement. Celui-ci se fait par ruissellement de l'effluent sur un plan vertical recouvert d'un média-filtrant, support non tissé recouvert de silice et de poudre de dioxyde de titane (TiO₂) du fournisseur Ahlstrom. Le rayonnement UVA active le phénomène de photocatalyse pour l'oxydation des molécules organiques. La bâchée est traitée en 15 jours permettant de traiter 12 à 24 m³/an selon le modèle. Le préfiltre et le média filtrant sont changés à chaque cycle de traitement et éliminés en tant que déchets dangereux.

Les coûts d'investissement et de fonctionnement fournis par Aubépure Sarl sont présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14. Coûts d'investissement et de fonctionnement du procédé Phytocat® [104]

Modèle	Investissement	Fonctionnement	
		Coût estimé	Hypothèses
12 m ³ /an	28 000 €	118 € / m ³	360 j de fonctionnement Maintenance annuelle 900 € (média neuf et élimination) Consommation électrique (600 W)
24 m ³ /an	33 000 €	93 € / m ³	360 j de fonctionnement Maintenance annuelle 1200 € (média neuf et élimination) Consommation électrique (1200 W)

Le premier appareil mis en service en 2005 fonctionne encore aujourd'hui. Ce procédé est compact (1 m² au sol) et simple de mise en œuvre.

✚ Titanium AOP system (Advanced Hydro Limited) : TiO₂/UV [105]

Le procédé de la société Advanced Hydro Ltd (Royaume Uni) consiste à irradier le milieu dans une canalisation revêtue de dioxyde de titane pour produire des radicaux hydroxyles (Figure 14).

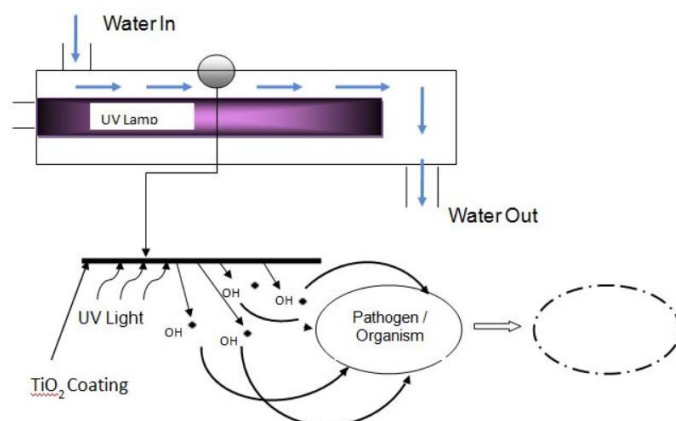


Figure 14. Principe de fonctionnement du procédé Titanium AOP [106]

Des centaines d'unités ont été vendues en Amérique du Sud, Europe et Asie principalement pour la désinfection des eaux potables et d'autres applications commerciales telles que les tours de refroidissement. La consommation électrique affichée par le fournisseur est au maximum de 0,08 kWh/m³. Ce procédé n'est que rarement utilisé pour le traitement de la DCO dure n'étant pas efficace pour des concentrations supérieures à 50 mg/L.

✚ Enviolet

La société Enviolet commercialise le procédé Deep Clean UV qui consiste à irradier le catalyseur (TiO₂) avec des UV. Ce procédé est utilisé pour le traitement des eaux non chargées (DCO < 5 mg/L) à l'exemple de la dégradation des micropolluants en eau potable [107].

Ahmed and Haider [108] ont suggéré que les futures études se focalisent sur le design des réacteurs photocatalytiques pour permettre le développement du procédé.

7.4.2. O₃/Catalyseur

Concernant le couplage O₃/catalyseur, plusieurs fournisseurs proposent des couplages mettant en œuvre des catalyseurs, les références industrielles sont toutefois peu nombreuses.

✚ Ondéo Degrémont : TOCCATA® [109]

Le procédé TOCCATA® de la société Ondéo Degrémont couple l'ozonation avec un catalyseur à base de cobalt. Le catalyseur peut être mis en œuvre :

- sous forme de poudre dans un réacteur « lit entraîné » dans lequel l'ozone est injecté sous forme de fines bulles. Un procédé séparatif (décantation, membrane ...) est nécessaire en sortie de réacteur pour recycler le catalyseur.
- Sous forme de particules de quelques mm de diamètre dans un réacteur à lit fixe dans lequel circule l'ozone.

Le procédé n'est pas commercialisé à ce jour.

SEREP : TECHNAVOX® [110]

Technavox, entité de SEREP, appartenant au groupe SARPI/VEOLIA, a développé un système d'Ozonation Catalytique Supportée (OCS®) pour la dégradation de la DCO dure, des micropolluants et la décomplexation des métaux. Le catalyseur, composé de poudre d'oxydes métalliques est utilisé en couplage avec l'ozone. Les mécanismes réactionnels ne font pas intervenir des radicaux hydroxyles mais des transferts électroniques qui favorisent la cassure des liaisons à la surface du catalyseur. L'ozone adsorbé sur le catalyseur TA03 modifie les propriétés de surface du catalyseur permettant d'adsorber les molécules qui sont oxydées sur les sites actifs. La désorption des sous-produits de dégradation permet ensuite de libérer les sites actifs du catalyseur.

Ce couplage permet d'améliorer les performances d'oxydation par rapport à l'ozonation seule pour certaines molécules à l'exemple des BTEX, des organo-azotés et de l'acide succinique. Les consommations énergétiques sont aussi diminuées. La présence de matière en suspension doit être limitée dans les effluents à l'entrée du système OCS afin de ne pas générer une surconsommation en ozone liée à leur oxydation.

Le procédé de première génération mettait en œuvre un catalyseur sous forme de poudre. Aujourd'hui, le procédé a été amélioré avec le supportage du catalyseur sur des mousses d'acier inoxydable (Photo 4) ou de céramique, dont le diamètre des mailles permet de limiter les risques de colmatage.



Photo 4. Catalyseur supporté par des disques (diamètre de 20 cm et épaisseur de 0,5 cm) [110, 111]

Ce supportage permet de s'affranchir de l'étape de filtration fine en amont du procédé ainsi que de l'étape de séparation du catalyseur en aval. Ce lit fixe permet d'accepter une concentration de MES jusqu'à 100 mg/L en entrée.

Aujourd'hui le procédé connaît quelques applications industrielles (Photo 5) :

- Secteur de la cosmétique : une unité fonctionnant selon le procédé de première génération (catalyseur non supporté) dégrade des effluents cosmétiques en sortie d'un biotraitement. L'unité de 2 m³/h dégrade la DCO dure résiduelle pour atteindre le seuil de rejet de 125 mg/L,
- Secteur de l'énergie : une unité mobile traite les eaux de lavage d'un échangeur de chaleur. L'installation élimine 3 g/L de DCO au débit de 1,5 m³/h et permet de respecter le seuil de rejet de 145 mg/L DCO (< 30 mg/L atteint),
- Secteur pétrolier : une unité traite 20 m³/h avec 2 lignes de 10 m³/h. Les polluants cibles sont les BTEX et la DCO associée avant rejet en mer. L'installation est dimensionnée pour éliminer 380 mg/L de DCO et l'intégralité des BTEX présents.



Photo 5. (de gauche à droite) unité OCS mobile 2 m³/h - unité mobile OCS 100 L/h (pilote industriel) - unité OCS 20 m³/h (images fournies par SEREP)

La société ESCO International (Royaume Uni) commercialise le procédé CATADOX qui peut coupler selon les besoins l'ozonation, l'irradiation UV, l'H₂O₂ et un catalyseur métallique (Figure 15).

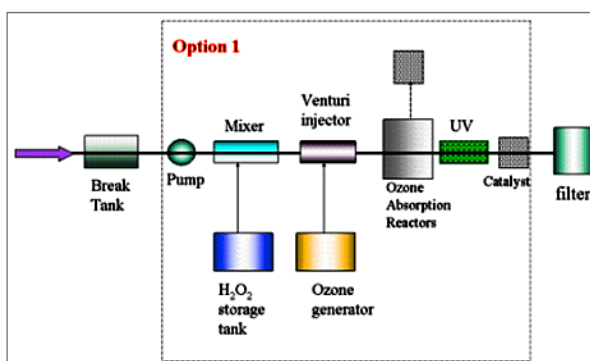


Figure 15. Procédé d'oxydation avancée CATADOX [112]

Ce procédé est applicable aux effluents présentant une DCO < 1 g/L (idéalement < 0,5 g/L). Une filtration en amont est nécessaire pour atteindre un taux de MES < 10 mg/L. La plus importante unité installée fonctionne sur des eaux de process d'une entreprise de semi-conducteur en Espagne. Elle traite 300 m³/h.

7.5. Données économiques

Le procédé Phytocat® (UV/catalyseur) commercialisé par la société Aubépure Sarl est présenté dans le §7.1.1. Les coûts de fonctionnement s'établissent entre 93 et 118 €/m³ pour des débits traités de 24 et 12 m³/an respectivement. Les coûts d'investissement sont de 28 000 et 33 000 € selon le modèle.

Le couplage O₃/catalyseur est industrialisé mais peu de références existent aujourd'hui et les coûts restent confidentiels. La société O3 Water technologies affiche toutefois des fourchettes de coûts [113] :

- un coût d'investissement de 1000 à 10 000 \$/(m³/j) incluant le générateur d'oxygène, l'ozoneur et le réacteur d'ozonation catalytique sur lit supporté,
- une consommation d'ozone comprise entre 0,1 et 10 gO₃/gDCO.

7.6. Synthèse sur les procédés d'oxydation catalytique

Tableau 15. Synthèse sur les POAs catalytiques (Compilation RECORD 2020)

	UV/Catalyseur	O ₃ /Catalyseur	O ₃ /UV/Catalyseur	O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Catalyseur
Maturité [114]	Unité industrielle (peu de références)	Unité industrielle (peu de références)	Unité industrielle (peu de références)	Unité industrielle (peu de références)
Performances	Variables Peu de résultat sur la minéralisation [28]	Elevées Minéralisation élevée	Elevées Minéralisation élevée	Elevées Minéralisation élevée
Prétraitement	Filtration (élimination MES et turbidité)	Elimination DCO biodégradable et MES	Filtration (élimination MES et turbidité)	Filtration (élimination MES et turbidité)
Produits chimiques	Catalyseur	Catalyseur Oxygène (selon le type d'ozoneur)	Oxygène (selon le type d'ozoneur)	Oxygène (selon le type d'ozoneur) H ₂ O ₂
Impact environnemental	Elimination catalyseur Energie si lampe UV	Elimination catalyseur Consommation énergétique	Elimination catalyseur Consommation énergétique	Elimination catalyseur Consommation énergétique

	UV/Catalyseur	O ₃ /Catalyseur	O ₃ /UV/Catalyseur	O ₃ /UV/H ₂ O ₂ /Catalyseur
Avantages	Pas de produit chimique (hors catalyseur) Simplicité de fonctionnement Fonctionne avec des UVA/lumière du jour Adapté aux composés chlorés [28]	Le procédé d'ozonation est bien connu Cinétiques augmentées / O ₃ Non sensible aux inhibiteurs de radicaux selon procédé	Efficacité	Efficacité
Inconvénients et facteurs limitants	Non applicable aux eaux turbides, colorées et chargées Efficacité et durée de vie des lampes Peu de références industrielles Perte d'activité du catalyseur (changement, régénération à prévoir) Temps de réaction longs [28]	Peu de références industrielles	Coûts Peu de références industrielles	Coûts Peu de références industrielles
Fournisseurs	Advanced Hydro ltd Aubepure SARL Enviolet GmbH	SEREP/SARPI Veolia Suez/Degrémont O ₃ Water technologies, LLC	Esco International	Esco International

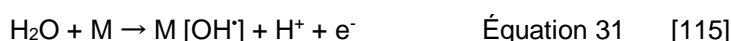
8. Procédés d'oxydation électrochimique

Les procédés d'oxydation électrochimique présentent de nombreux avantages au niveau de leur mise en œuvre du fait qu'ils ne nécessitent pas de produits chimiques, ne produisent pas de boues, sont compacts et modulaires. Ils pourraient être une solution alternative pour le traitement des polluants réfractaires.

8.1. Principe

8.1.1. *Electro-oxydation*

L'électro-oxydation utilise un champ électrique pour oxyder des polluants organiques ou inorganiques à l'anode. L'électrolyse de l'eau conduit à la formation du radical hydroxyle (OH[•]) adsorbé sur des sites actifs de l'électrode « M » suivant l'équation :



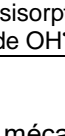
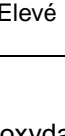


Le devenir des radicaux dans le milieu dépend de la nature de l'anode et de leur interaction avec la surface de l'électrode.

Les électrodes

Les électrodes peuvent être classifiées selon la valeur de la surtension de dégagement d'O₂ qui correspond à la différence de potentiel nécessaire pour oxyder l'eau en oxygène (Tableau 16).

Tableau 16. Caractéristiques techniques d'électrodes anodiques adapté de [33, 115]

Type	Anode	Potentiel d'oxydation (V _{ENH})	Surtension de dégagement d'O ₂ (V _{ENH}) ⁶	Surface active	Pouvoir d'oxydation
Active	RuO ₂ -TiO ₂	1,4 – 1,7	0,2 – 0,5	Chimisorption de OH [•] 	Faible 
	IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1,5 – 1,8	0,3 – 0,6		
	Pt	1,6 – 1,9	0,4 – 0,7		
Non active	PbO ₂	1,8 – 2,0	0,6 – 0,8	Physisorption de OH [•] 	Elevé 
	SnO ₂	2,0 – 2,2	0,8 – 1,0		
	SnO ₂ - F	2,0 – 2,2	0,8 – 1,0		
	SnO ₂ - Sb ₂ O ₅	1,9 – 2,2	0,7 – 1,0		
	TiOx	2,4 – 2,8	1,2 – 1,6		
	BDD	2,2 – 2,8	1,0 – 1,6		

Les anodes sont généralement classées en deux groupes correspondant aux mécanismes d'oxydation mis en jeu :

- Les anodes actives ont une faible surtension de dégagement d'oxygène et par conséquent un potentiel de chimisorption (adsorption des OH[•] à la surface de l'anode) élevé. La désorption des OH[•] étant difficile voire impossible, l'oxydation de l'eau conduit majoritairement à transformer les radicaux hydroxyles en oxygène moléculaire [33].



⁶ par rapport au potentiel standard d'évolution d'O₂ de 1,23 V_{ENH} à pression atmosphérique et pH nul

Ces électrodes sont en titane, titane platiné et oxydes de métaux mixtes (MMO) dites DSA® (Dimensionally Stable Anodes) à base de ruthénium et/ou d'iridium [33].

- Les anodes inactives présentent une forte surtension d'oxygène et une faible interaction de surface (chimisorption) avec les radicaux hydroxyles générés. Les OH⁻ sont physisorbés à la surface de l'anode par des interactions faibles.

Les électrodes ont un pouvoir d'oxydation d'autant plus élevé que leur pouvoir de chimisorption est faible.

Les cathodes ont pour seul rôle de fermer le circuit. Elles sont en matériau inerte chimiquement et thermiquement de type acier inoxydable, titane ou carbone (feutre, graphite, carbone vitreux) [33].

Un comparatif des électrodes utilisées en électro-oxydation est présenté dans le Tableau 17.

Tableau 17. Comparaison des performances des électrodes utilisées en électro-oxydation d'après [33, 116-119] (Compilation RECORD 2020)

Electrodes	Avantages	Inconvénients	Efficacité	Prix
MMO : RuO ₂ -IrO ₂ , IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ , etc	Nombreuses mises en forme disponibles commercialement Bonnes propriétés conductrices Stabilité élevée [119] Possibilité de régénérer le revêtement d'oxyde catalytique [119]	Durée de vie courte, Empoisonnement possible	Plus faible pouvoir oxydant	Faible
Pt	Inerte (stable dans une large gamme de potentiel et de pH), Faible surtension de dégagement d'oxygène	Surtension de dégagement d'oxygène faible Faible pouvoir de minéralisation des composés organiques Faible utilisation en traitement des eaux industrielles [119]	Faible	Elevé
PbO ₂	Bonne efficacité de courant Surtension de dégagement d'oxygène élevé Facile à fabriquer Pouvoir de minéralisation relativement élevé	Faible résistance à la corrosion Relargage possible de Pb ²⁺ toxique	Faible performance en traitement des eaux industrielles [119]	Très Faible
TiOx	Plusieurs mises en forme possibles dont plaques et poreuses Stable en milieu agressif et corrosif Bonne conductivité Possible inversion de polarité	Dégradation à des densités de courant moyenne ou forte	Elevée	Elevé
BDD	Inerte dans des conditions difficiles (agressif, corrosif), Pouvoir de minéralisation élevé (surtension d'oxygène élevée), Stabilité électro chimique même à des densités de courant élevées, Résistance à la corrosion [119], Excellentes propriétés conductrices même à faibles températures [119] Possible inversion de polarité	Taille d'électrode limitée Efficacité réduite pour des solutions diluées [119]	Activité la plus élevée	Très élevé

Les électrodes BDD sont aujourd'hui les plus utilisées en raison de leur stabilité électrochimique, résistance à la corrosion et performances [116, 117].

Les mécanismes d'oxydation

L'oxydation directe s'effectue sur l'électrode tandis que l'oxydation indirecte est réalisée in situ par des intermédiaires d'oxydation en solution.

Oxydation directe

L'oxydation directe (Figure 16) est réalisée sur la surface de l'anode par échange direct d'un ou plusieurs électrons avec une espèce électroactive (Equation 22) [33, 120].

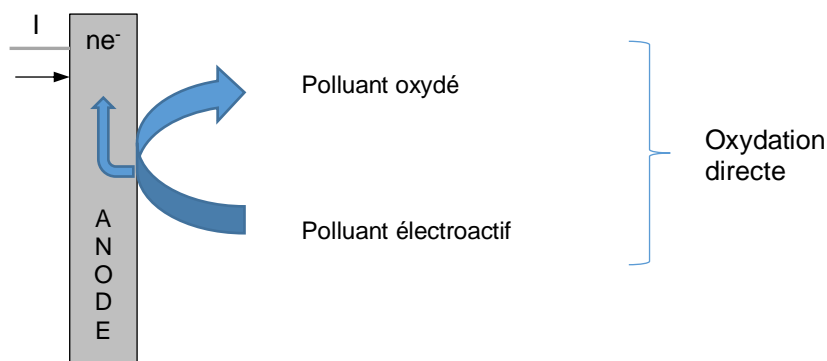
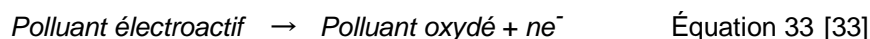


Figure 16. Mécanismes d'oxydation directe lors de l'oxydation anodique adapté de [33, 121]

Cette voie d'oxydation est très sélective, le simple transfert d'électrons ne permet de dégrader que les polluants électroactifs limitant l'applicabilité du procédé [33].

Oxydation indirecte

En oxydation indirecte, les radicaux hydroxyles sont faiblement liés à la surface des électrodes (électrode non active) leur permettant de réagir avec les espèces en présence. Ils peuvent oxyder la matière organique (R) dans une zone électrochimique très proche de l'électrode :



D'autres espèces radicalaires peuvent se former à la surface de l'anode en présence de sels. Des oxydants stables peuvent aussi être générés par recombinaison des radicaux libres (Figure 17).

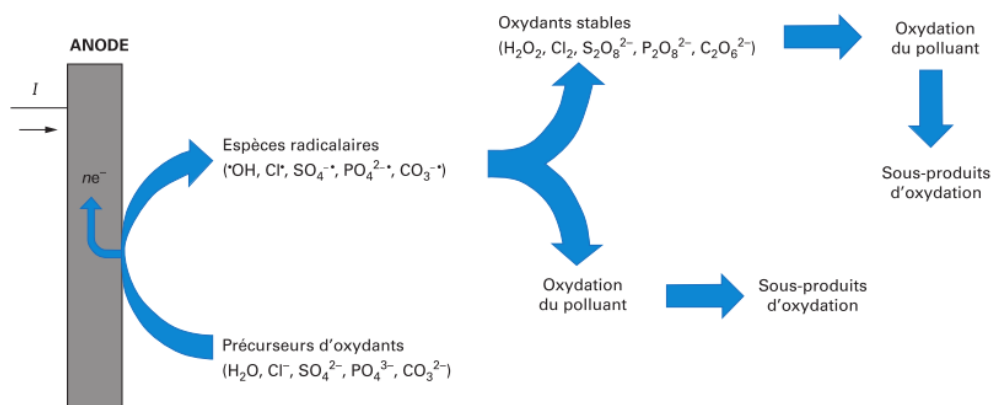
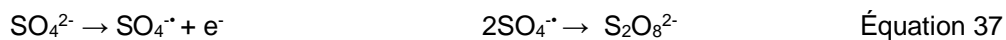


Figure 17. Mécanismes d'oxydation indirecte lors de l'oxydation anodique [33]

Les espèces formées dépendent des espèces en présence [33] :



Le dichlore (Cl_2), l'acide hypochloreux (HClO), l'hypochlorite (ClO^-) et l'ozone (O_3) peuvent aussi être générés à la surface des anodes actives ou non actives [33]. Les électrodes actives sont plus performantes que les électrodes non actives pour oxyder les chlorures en espèces oxydantes chlorées [32, 122] :



La présence de sels permet de diminuer l'énergie consommée et de générer des espèces réactives favorables aux performances. La présence d'espèces chlorées permet par exemple d'améliorer la dégradation de cyanures [32].

Ces sels peuvent toutefois être problématiques lorsqu'ils sont à l'origine de la production de sous-produits d'oxydation stables et potentiellement toxiques [33] :

- Chlorates (ClO_3^-), perchlorate (ClO_4^-) et bromate (BrO_4^-) formés avec des électrodes non actives, ce phénomène est accentué par les densités de courant élevées,
- Produits organochlorés et dérivés chlorés inorganiques. Leur génération est favorisée en présence de chlorure avec certaines anodes en oxyde métallique mixte (MMO) [32]. Ces polluants sont difficilement dégradés par les radicaux hydroxyles du fait de leur structure très équilibrée au niveau de la répartition des charges [123].

Les paramètres influents

De nombreux paramètres influent sur le procédé d'électro-oxydation et notamment la nature des électrodes, le temps de traitement, la concentration et le type de polluants.

- La nature des électrodes (selon qu'elles sont actives ou non actives) influe sur les mécanismes réactionnels et la production de radicaux hydroxyles. Le type d'espèces oxydantes générées est dépendant des matériaux d'électrodes [117]. Les matériaux les plus performants présentent des surtensions d'oxygène élevées à l'exemple du diamant dopé au bore (BDD). D'autres électrodes inactives sont commercialisées aujourd'hui : le dioxyde de plomb, dioxyde d'étain dopé ou non (par exemple par l'antimoine ($\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5$) ou le fluor $\text{SnO}_2 - \text{F}$, le dioxyde de titane sous stœchiométrique TiO_{2x-1} ($4 \leq x \leq 9$) dénommé de façon simplifiée TiO_x [33]. Les performances des électrodes (efficacité du courant) et leur durée de vie dépend de leur nature mais aussi des conditions d'utilisation.
- le pH peut jouer un rôle en électro-oxydation car il est associé à la nature des espèces oxydantes formées. Selon la nature de l'effluent traité, le pH a peu d'influence dans une plage de 2 à 10 [124]. Certains travaux ont toutefois montré que les performances pouvaient être améliorées à pH acide en particulier en présence d'ions chlorures qui amènent à la formation de chlore Cl_2 et par la suite d'acide hypochloreux (HClO) [125]. Cette même étude montre que les performances

sont améliorées à pH 10 par rapport au pH neutre (6,7). Les polluants déprotonés (pH basique) sont plus réactifs avec les oxydants qu'à pH acide [33] étant plus vulnérables à une attaque électrophile [125].

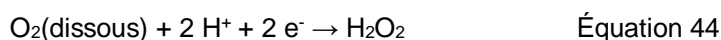
- la densité de courant est un des paramètres opératoires les plus influents [41]. Les performances (dégradation de la pollution, biodégradabilité) augmentent avec la densité de courant jusqu'à une valeur seuil [124].
- La température. La température peut influencer sur les performances de traitement sans que son impact soit clairement établi. Une augmentation de la température pourrait améliorer les performances en améliorant le transfert de masse (par réduction de la viscosité du milieu) [126]. Un effet inverse pourrait toutefois être obtenu par la décomposition de certains oxydants à haute température [126].
- Les conditions hydrodynamiques. Le transfert de masse de substances organiques à la surface de l'électrode joue un rôle dominant dans les procédés d'électro-oxydation. Celui-ci peut être amélioré en jouant sur l'agitation, le débit de recirculation (en semi-batch) et la forme des électrodes.
- La concentration et la nature des polluants.

Les conditions du milieu et la présence de certaines molécules les exposent à :

- L'encrassement et par conséquent à une désactivation de l'anode liée au dépôt de polymères à sa surface [127]. Cette désactivation (empoisonnement) est liée à la nature de l'anode mais aussi aux conditions de traitement (densité de courant), à la nature et à la concentration des composés organiques [115]. Les cycles phénoliques peuvent en particulier être à l'origine d'un empoisonnement des électrodes. Les électrodes de diamant ne sont pas sensibles à l'encrassement en raison de la génération de radicaux hydroxyles capables d'oxyder tout matériau polymère déposé à la surface de l'anode [128].
 - L'entartrage qui provoque une perte d'efficacité du courant. Une inversion de polarité des électrodes peut inverser le phénomène et dissoudre des dépôts (carbonates,...). Cette inversion est possible en utilisant à la cathode des matériaux d'anodes qui sont stables en conditions oxydantes et réductrices à l'exemple du BDD ou du Ti/Pt [33].
- Le type et la concentration en électrolyte. L'électro-oxydation consiste à faire passer un courant entre deux électrodes nécessitant la présence d'électrolytes dans le milieu. Une conductivité minimale est nécessaire. Pour Lin and Chang [129] l'oxydation indirecte devient prédominante pour une conductivité supérieure à 2 mS/cm [129]. Mousset and Diamand [33] recommande pour les eaux faiblement salines (< 1 mS/cm) de réduire la distance inter électrodes pour limiter la consommation énergétique. La présence de sel impacte la durée de vies des électrodes. Les électrodes BDD malgré leur résistance sont susceptibles d'être désactivées en milieu corrosif [128]. Certaines électrodes comme le PbO₂ sont aussi sensibles à la présence des chlorures.

8.1.2. Electro-fenton

L'intérêt du procédé de fenton peut être augmenté en le couplant avec l'électro-oxydation. Ce procédé utilise l'électrochimie pour générer in situ l'oxydant (H₂O₂) et/ou le catalyseur de fer. Le procédé conventionnel nécessite l'apport de fer(II) tandis que H₂O₂ est généré à la cathode en milieu acide :



La production de H₂O₂ n'est généralement pas élevée et dépend des conditions du milieu (solubilité de l'oxygène, température, pH) et des propriétés de la cathode [32]. Une aération est généralement requise pour que la concentration en oxygène dissous ne soit pas limitante pour la production de H₂O₂ [130].

Les électrodes poreuses à 3 dimensions en feutre de carbone et celles en carbone polytétrafluoroéthylène (PTFE) à diffusion d'oxygène seraient les plus adaptées pour la production de H₂O₂ [32].

Le fer II consommé par la réaction de Fenton peut être régénéré en continu à la cathode :



Une concentration de 0,1 mmol/L de fer serait suffisante pour le démarrage des réactions [32].

Des variantes de ce procédé existent, le fer II peut par exemple être généré par dissolution d'une anode en fer et le peroxyde peut être ajouté au milieu et non électro-généré.

Les performances du procédé dépendent de nombreux facteurs [131, 132] :

✚ Milieu réactionnel / réactifs :

- pH,
- conductivité,
- température: une plage de 35 à 40°C est considérée comme optimale,
- concentration en oxygène,
- nature et concentration des réactifs : quantité de H₂O₂ électro-générée, concentration en fer, nature du catalyseur ferrique.

✚ Matériel : configuration du réacteur, type d'électrodes, tension appliquée, vitesse d'agitation, distance inter électrodes,

✚ Polluants : concentrations

La densité de courant appliquée est le principal paramètre à contrôler du fait qu'il impacte la génération de H₂O₂ et la régénération de Fe²⁺. La cinétique de réaction augmente avec la densité de courant qui doit cependant rester inférieure au potentiel de réduction de H₂O₂ pour le conserver en solution [32]. Une densité de courant trop élevée favorise les réactions parasites et diminue l'efficacité du procédé [32].

Certaines limites à ce procédé ont été identifiées et en particulier les taux relativement faibles de H₂O₂ générés [131].

Les unités en fonctionnement sont rares et ne mettent pas en œuvre le procédé conventionnel (avec électro-génération de H₂O₂) mais le procédé « Fered-Fenton » avec régénération du fer à la cathode.

La société taiwanaise Ever-Clear a installé une dizaine d'unités, fonctionnant selon le procédé « Fered-Fenton », à Taiwan et en Chine. Une dizaine [133]. Le procédé permettrait de diminuer la production de boues de 50% tout en obtenant des performances de traitement de la DCO comprises entre 80 et 99% [134]. Ce procédé est dédié au traitement de composés chimiques toxiques (à l'exemple du chlorure de vinyle, BTEX, chlorobenzène, 1,4 dioxane, aldéhyde, pentachlorophénol) et aux effluents présentent une DCO comprise entre 1 et 50 g/L ou de [134].

D'autres sociétés proposent ce procédé à l'exemple de la société RedElec (Suisse) qui a installé ses premières unités sur des effluents industriels chargés (COT > 10 g/L).

L'industrialisation du procédé conventionnel d'électro-fenton nécessite des études complémentaires pour évaluer la faisabilité du procédé en mode continu et sur des eaux réelles [130]. Des essais à l'échelle pilote doivent être menés pour développer le design du réacteur et étudier les consommations énergétiques des différentes configurations [130].

8.2. Performances

Le Tableau 18 synthétise les résultats d'études sur le traitement des effluents par des procédés d'oxydation électrochimique.

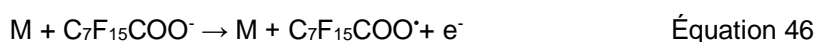
Tableau 18. Performances de l'électro-oxxydation seule ou en couplage appliquée au traitement de la DCO réfractaire (Compilation RECORD 2020)

POAs	Effluents / Concentrations initiales	Echelle (volume)	Electrodes	Conditions	Durée	Elimination	Sources
EO	Eau pure/ Pentachlorophénol 2 mg/L	Labo. (1 L)	Pt (anode) Inox (cathode)	$E_{\text{él}} = 30 \text{ V}$ 100 ppm Na_2SO_4 $T=25^\circ\text{C}$	1h	35%	[135]
EO	Eau pure/ Diuron 18-26 mg/L	Labo. (0,25 L)	BDD/BDD	$\text{DC}=60 \text{ mA/cm}^2$, $\text{pH} = 12$ $T^\circ\text{C} = 10^\circ\text{C}$	8h	100% (70% COD)	[136]
EO	Eau pure/ Sulfaméthoxazole 100 mg/L	Labo. (0,5 L)	BDD/BDD	$\text{DC}=30 \text{ mA/cm}^2$ 5 g/L Na_2SO_4 $T=25^\circ\text{C}$	1,7h	100% (33% COT)	[137]
EO	Eau pure/ Chlorpyrifos 0,1 et 1 mg/L	Labo. (5 L)	BDD (anode)/Inox (cathode)	$\text{DC}=15 \text{ mA/cm}^2$ 5 g/L Na_2SO_4	12h	100% Mais sous produits de dégradation	[138]
EO	Lixiviat DCO : 11,5 g/L DBO ₅ /DCO : 0,24	Labo. (1 L)	Ti-Ir-Ru (anode)/graphite (cathode)	$\text{DC}=150 \text{ mA/cm}^2$	1h	54% DCO DBO ₅ /DCO:0, 54	[139]
EO	Effluent pharmaceutique DCO : 129 mg/L N-NH ₄ : 69 mg/L 6 mS/cm	Réelle (10 m ³)	Ti/PbO ₂ (anode)/Ti (cathode)	1440 A/m ³	40 min	79% DCO 93% N-NH ₄	[140]
EO	Eau pure / Composés perfluorés 0,114 mol/L/composé	Labo. (0,04 L)	Si/BDD (anode)/Ti (cathode)	0,59 mA/cm ² 32°C 1,4 g/L NaClO_4	2h	97,5% PFOA	[141]
Electro-fenton	Eau pure/ Metronidazole ⁷ 100 mg/L DBO ₅ /DCO: 0	Labo. (0,25 L)	Graphite (cathode) Platine (Anode)	0,07 mA/cm ² 20°C $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:0,1 mmol/L Na_2SO_4 : 50 mmol/L	20 min	100% (32% COT en 2 h) DBO ₅ /DCO: 0,24 (0,5h), 0,70 (2h)	[142]
Electro-fenton	Lixiviat prétraité (coagulation) DCO: 950 mg/L DBO ₅ /DCO: 0,1 111 S/cm	Labo. (1 L)	Fe/fer	H_2O_2 :750 mg/L $\text{pH} :4$, 2500 mA	30 min	69% DCO DBO ₅ /DCO: 0,3	[129]
Electro-fenton	Effluent textile DCO :1800 mg/L 0,5 mS/cm	Labo. (0,25 L)	Fer/fer (électrodes solubles)	H_2O_2 :1 978 mg/L 350 mA	60 min	71% DCO	[65]

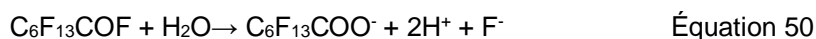
Des composés faiblement dégradables par les radicaux OH[•] à l'exemple des composés perfluorés de type PFOA et PFOS ont pu être dégradés par électro-oxxydation [143]. Zhuo, Deng [141] ont ainsi obtenu 97,5% de dégradation du PFOA avec des électrodes de diamant. Les mécanismes d'électro-oxxydation des composés perfluorés (PFOA et PFOS) ont été proposés par l'auteur :

Mécanismes d'électro-oxxydation des PFOA [141]

Différentes réactions en chaîne interviennent et conduisent à la formation de HF et de composés perfluorés simplifiés.



⁷ Hors liste polluants. Non biodégradable.



Les équations 27 à 31 se répètent.

Mécanismes d'électro-oxydation des PFOS [141]

La dégradation du PFOS conduit à la formation d'un radical perfluoroalkyl (équation 33) qui peut ensuite suivre la voie de dégradation décrite selon les équations 28 à 31.



Les procédés électrochimiques peuvent permettre d'atteindre des performances élevées, en revanche, la minéralisation complète de la DCO n'est pas toujours atteinte [136, 137] et des sous-produits de dégradation sont générés malgré qu'une substance peut être complètement dégradée [138].

Li, Li [139] ont évalué la biodégradabilité anaérobie d'un lixiviat avant et après électro-oxydation. La biodégradabilité de l'effluent est augmentée passant de 28% à 90%. Aboudalle, Djelal [142] ont montré qu'après 20 min de traitement, le procédé électro-fenton permet d'éliminer 100% du métronidazole ce qui est insuffisant pour améliorer la biodégradabilité de l'eau polluée. Les sous-produits de dégradation générés pendant cette première phase sont peu biodégradables. Un traitement d'une heure minimum est nécessaire pour atteindre un ratio DBO₅/DCO proche de 0,5.

Peu d'études ont été publiées sur l'impact de ces procédés sur la toxicité ou l'augmentation de la biodégradabilité. Le risque existe pourtant en raison de la potentielle génération de sous-produits d'oxydation toxiques. De plus, de nombreuses études sont réalisées à partir de matrices pures et non sur des matrices réelles.

8.3. Domaine d'application et mise en œuvre

Domaine d'application

Les procédés d'électro-oxydation sont généralement appliqués à des effluents présentant une DCO comprise entre 0,5 et 10 g/L [144] et préférentiellement inférieure à 5 g/L [4, 128].

Le procédé d'électro-oxydation développé par Siemens serait adapté au traitement de concentrations plus élevées (domaine optimal compris entre 30 et 100 g/L de DCO) avec des flux < 20 kg DCO/h. Une conductivité minimale de 20 mS/cm est requise [145]. Aucune application industrielle n'a cependant été installée à notre connaissance. De même, Axine (Canada) affirme que son procédé est applicable jusqu'à des concentrations en organiques de 100 g/L. Une unité est en fonctionnement sur un flux concentré à 70 g/L DCO.

L'électro-oxydation sera réservée au traitement de composés organiques concentrés, non biodégradables et présentant une conductivité élevée [33]. Les performances du procédé ne seront pas impactées par la coloration des effluents ou la présence de composés phénolés.

Mise en œuvre

Des gaz sont générés au cours du procédé avec par exemple l'émission de chlore à l'anode et de dihydrogène à la cathode. Des dispositifs d'extraction et de traitement doivent être mis en œuvre pour prévenir tout risque toxique ou explosif [33].

Un échangeur de chaleur est nécessaire pour réguler la température de l'effluent qui s'élève lors du traitement en raison de la dissipation de l'énergie électrique [33].

Concernant le prétraitement de l'effluent, la société Diacon (Allemagne) recommande une filtration à 200 µm au minimum pour éviter l'encrassement des espaces inter- électrodes. La DCO non réfractaire doit au maximum être éliminée en amont pour optimiser les coûts d'investissements et la consommation d'énergie. Les dépôts à la cathode peuvent être problématiques mais peuvent être traités par inversion de polarité ou simple rinçage à l'acide [146]. Une étape d'ajustement du pH peut être nécessaire [144].

8.4. Niveau de développement et retours d'expériences

L'électro-oxydation est considérée comme une technique émergente relevant des meilleures technologies disponibles pour le traitement de l'eau d'après le BREF CWW [4].

Le procédé n'est pas largement répandu mais plusieurs sociétés proposent aujourd'hui des unités de taille industrielle.

La société Orège (France) a développé le procédé SOFHYS fonctionnant avec des électrodes BDD. Il a été mis en œuvre industriellement sur deux sites :

- à Lacq pour le traitement d'effluent de la chimie.
- à Aix en Provence pour le traitement d'eaux saumâtres polluées par des hydrocarbures dans le domaine pétrolier.

Aujourd'hui ces deux unités sont à l'arrêt, les deux sites n'ayant plus le même besoin de traitement. Orège n'a pas à ce jour d'autres projets industriels.

De son côté, Veolia mène encore aujourd'hui des recherches sur le procédé d'électro-oxydation, mais aucune unité industrielle n'a été installée. Le groupe Suez/Degrémont ne se positionne pas sur cette technologie qui concerne un marché de niche (forte conductivité et petit débit).

La société Condias (Allemagne) développe et produit des électrodes en diamant et des cellules électrochimiques. Le procédé complet d'électro-oxydation n'est pas commercialisé directement par Condias. A ce jour, 8 unités industrielles ont été commercialisées, en Allemagne, France, Canada et Chine [144]. L'unité de plus grande capacité traite 7,5 m³/h d'eaux extrêmement toxiques (organophosphorés). Le coût d'investissement des unités d'électro-oxydation installées s'établit entre 250 et 500 k€ (ordre de grandeur) [144].

Le procédé d'électro-oxydation de la société Magneli Materials LLC [147]

La société Magnéli commercialise des unités équipées d'électrodes en phase de Magnéli (Ti₄O₇) à l'anode et à la cathode. Ces composés de type Ti_nO_{2n-1} avec 4 ≤ n ≤ 10 se positionnent entre le monoxyde de titane TiO et le dioxyde de titane TiO₂. Ils sont résistants à la corrosion et stables en présence d'un champ électrique. L'efficacité du procédé aurait été montrée pour le traitement de la DCO liée au 1,4 dioxane et la dégradation des hydrocarbures perfluorés en raison de réactions couplées d'oxydation et de réduction. Un pilote de 1 t/h permet la réalisation de tests industriels. La société Magneli Materials dispose d'une vingtaine de références industrielles dans les domaines de la fabrication de produits chimiques, la pharmaceutique, les centres d'enfouissement techniques (lixiviat) et le pétrole/gaz. Les effluents à traiter représentent généralement un débit faible mais leur traitement est complexe. Une unité de 90 t/h est en fonctionnement et permet d'éliminer la DCO résiduelle après un traitement biologique (150-200 mg/L). L'étape d'électro-oxydation permet d'atteindre une DCO de 7 – 20 mg/L en conformité avec les exigences réglementaires. La consommation électrique s'élève à 7 kWh/m³ dont 50% pour l'électro-oxydation et 50% pour les pompes. Ceci correspond à une consommation globale de 44 kWh/kg DCO éliminé.

Le procédé Zimpro® Electro-oxidation (ZEO) [145].

Depuis 2016, la société Siemens a développé un procédé d'électro-oxydation, avec électrode de diamant, pour le traitement des soudes usées [145]. Des essais ont montré, que le traitement permet d'éliminer les sulfures, thiosulfates, les mercaptans odorants et la majeure partie de la DCO, permettant ainsi le polissage final de l'effluent par un traitement biologique.

Le procédé est proposé pour le traitement de concentrations élevées (de 10 à 100 g/L de DCO) avec des flux limités à 20 kg DCO/h. L'efficacité du procédé diminue lorsque la DCO est inférieure à 10 g/L. Une conductivité minimale de 20 mS/cm est requise [145].

Les coûts de fonctionnement sont liés à la quantité de DCO éliminée, la consommation énergétique spécifique serait de l'ordre de 75 kWh/kg DCO [145]. Elle pourrait être réduite à 50 kWh/kg DCO pour le traitement des soudes usées en raison de leur conductivité élevée [148].

Ce procédé n'a pas, à notre connaissance, été mis en œuvre à l'échelle industrielle.

Le procédé d'Electro-oxydation de la société Axine [149].

La société Axine a développé un procédé d'électro-oxydation innovant pour le traitement des solvants, polymères, pesticides, aromatiques, substances pharmaceutiques et autres composés non biodégradables.

Le système breveté [150] est constitué d'empilements de cellules électrolytiques avec pour chaque cellule un polymère électrolyte solide qui sépare une anode et une cathode (Figure 18).

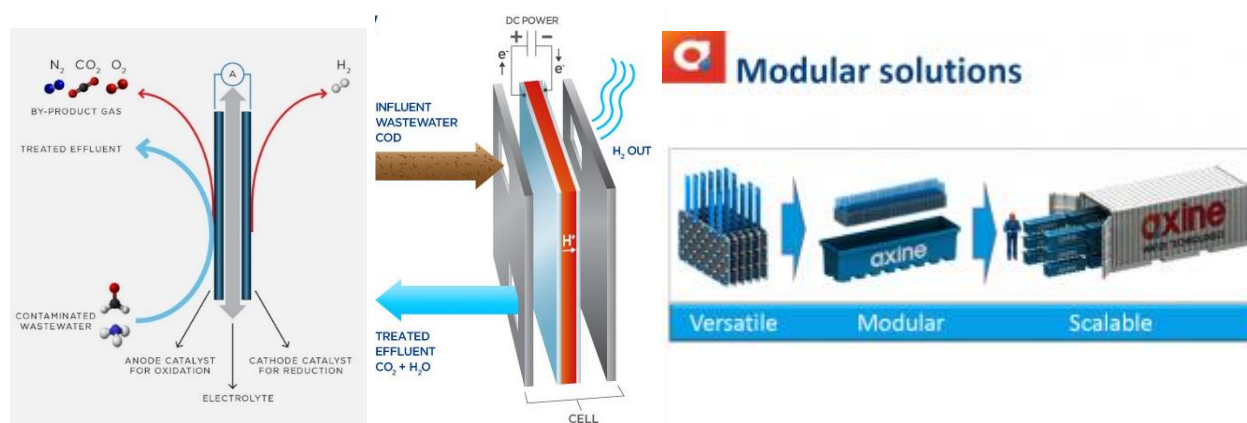


Figure 18. Principe de fonctionnement du procédé Axine [149]

Ce montage permettrait de fonctionner sans apport de sels, de réduire les consommations énergétiques et la désactivation de l'anode générée par l'accumulation de gaz.

Le procédé est modulable dans une gamme de débits de 0,3 m³/h à plus de 27 m³/h et pour des concentrations en matières organiques et ammoniac maximales de 100 g/L et 10 g/L respectivement. La société a installé plusieurs unités de traitement [151]. Une entreprise d'électronique dispose d'une unité pour le traitement de flux contaminés aux solvants (70 g/L DCO). Cet effluent était initialement traité par incinération. L'unité clé en main permet de réduire la DCO de 85% permettant de réutiliser les eaux pour les tours de refroidissement.

Une autre unité installée dans une usine pharmaceutique dégrade des solvants (acétone) et alcools (isopropanol) avant rejet. La DCO diminue de 1300 mg/L à moins de 10 mg/L [149].

Les unités sont entièrement automatisées et contrôlées à distance par les techniciens d'Axine.

8.5. Données économiques

Les procédés électrochimiques ont généralement des coûts de fonctionnement prohibitifs lorsqu'une minéralisation complète des polluants est recherchée [130]. Pour réduire ces coûts, l'électro-oxydation peut être utilisée en prétraitement d'un procédé biologique. La consommation énergétique est directement liée à la charge en DCO à traiter et à la conductivité de l'effluent.

Les coûts d'investissement de l'électro-oxydation sont mal connus, peu de publications ont en effet été écrites sur ce sujet et les données industrielles restent confidentielles. Les coûts disponibles sont présentés ci-après.

Une extrapolation à l'échelle industrielle a été réalisée par Woisetschlager, Humpl [152] à partir d'essais pilote (électrodes BDD/acier inoxydable) pour le traitement de lixiviat. Le pilote traitait 2,8 m³/h par

cellule d'électrolyse équipée de 1,05 m² d'anode BDD. La consommation énergétique s'élevait entre 22 et 95 kWh/kgDCO selon l'efficacité du courant. Ceci est du même ordre de grandeur que la consommation énergétique affichée par Siemens, celle-ci étant de 75 kWh/kg DCO [145].

Les coûts d'investissement, y compris les cellules d'électrolyse, le redresseur et les équipements peuvent être estimés à [152] :

- 47 500 €/m² pour une surface d'électrode de 2 m²
- 38 000 €/m² pour une surface d'électrode de 10 m².

Ces coûts sont supérieurs à ceux considérés par NeoCoat SA qui afficherait un coût de 14 000 €/m² pour des unités de type BDD [87].

Cao [140] ont estimé, suite à des essais réalisés à l'échelle préindustrielle (10 m³) les coûts d'investissement et de fonctionnement d'une unité d'électro-oxydation (Tableau 19). L'unité traite les rejets d'une station d'épuration de l'industrie pharmaceutique avec des électrodes Ti/PbO₂.

Tableau 19. Coûts d'investissement et de fonctionnement liés au procédé d'électro-oxydation [140] (conversion 1 USD=0.911577 € en 2016, Electricité : 0,1 €/kWh)

	Unités	Rejet step
Débit	m ³ /j	300
DCO initiale	mg/L	129
Rendement DCO	%	62
Investissement	€	114 860
	€/(kg DCO éliminée/j)	4790
<i>Cellule d'électro-oxydation</i>	€	97 539
<i>Générateur électrique</i>	€	8 204
<i>Auxiliaires</i>	€	9 116
Fonctionnement	€/m³	0,523
	€/kg DCO éliminée	6,5
<i>Consommation électrique</i>	€/m ³	0,438
<i>Maintenance électrode</i>	€/m ³	0,057
<i>Personnel</i>	€/m ³	0,028

Les coûts de fonctionnement s'élèvent ainsi à 7,2 €/kg DCO éliminée. Ces coûts intègrent ceux des électrodes qui ont une durée de vie de 3 ans et représentent 45% de l'investissement. Les coûts d'entretien et de renouvellement des électrodes reviennent dans ce cas à environ 10% des coûts de fonctionnement.

Barndok, Hermosilla [87] ont évalué les coûts imputables à une unité traitant 120 m³/j d'eaux usées d'une industrie chimique polluées par du 1,4 dioxane (DCO : 475 mg/L). Le procédé d'EO met en œuvre des électrodes de diamant et permet d'abattre 40% de la DCO. Le coût d'investissement global, incluant les coûts annexes (tuyauteries, électricité, ingénierie, imprévus, démarrage des unités), s'élève à 44 450 €/(kg DCO éliminée/j). Le coût d'investissement propre à l'unité d'électro-oxydation est évalué à 22 720 €/(kg DCO éliminée/j) ce qui est près de 5 fois supérieur au coût évalué par Cao [140]. Ceci peut être lié pour partie à la nature des électrodes qui sont en diamant pour l'exemple présentant les coûts les plus élevés.

Les coûts de fonctionnement sont en revanche du même ordre de grandeur : 6,5 €/kg DCO éliminé pour Cao [140] et 15,0 €/kg DCO éliminé pour Barndok, Hermosilla [87]⁸. Les consommations électriques sont de 55 et 71 kWh/kg DCO éliminé respectivement pour Cao [140] et Barndok, Hermosilla [87]. Dans cette publication, l'auteur a considéré que le coût de maintenance et de renouvellement annuel du matériel s'élevait à 3% des coûts d'investissement fixes. Ce poste représente ainsi 23% des coûts de fonctionnement.

Appliquée au procédé de fenton, l'électro-oxydation pourrait permettre d'améliorer les performances de traitement. En revanche, Eslami, Moradi [65] ont estimé que les coûts de fonctionnement étaient augmentés passant de 8,6 \$/kg DCO éliminé pour le procédé fenton seul à 17,6 \$/kg DCO éliminé avec l'utilisation d'électrodes solubles en fer.

⁸ Les coûts des analyses ne sont pas intégrés dans les calculs

8.6. Freins au développement et axes de recherches

Les principaux freins au développement de l'électro-oxydation concernent la formation potentielle de sous-produits de dégradation et le coût de mise en œuvre (consommations énergétiques et électrodes).

La formation de sous-produits d'oxydation potentiellement toxiques nécessite de réaliser un suivi de leur concentration (AOX, chlorates, perchlorate...) et des mesures de toxicité [117] pour s'assurer du bénéfice du traitement. Une adsorption sur charbon actif en grain peut être nécessaire pour réduire la concentration de sous-produits à l'exemple des organochlorés [117].

Les axes de recherche concernent principalement la conception des réacteurs et des électrodes pour réduire les coûts et remédier aux limitations du transfert de masse.

Les électrodes BDD ont rendu l'électro-oxydation plus compétitive pour le traitement de polluants toxiques et réfractaires présents dans des effluents concentrés en sels [33]. Le coût de ces électrodes et leur durée de vie sont encore aujourd'hui un point critique et impactent le bilan économique du procédé. Ce coût est lié en partie aux substrats (Nb, W, Ta) sur lesquels sont déposés les films de diamant [117]. La production des électrodes BDD se fait par dépôt chimique en phase vapeur ce qui limite la taille électrodes fabriquées [117].

Des optimisations sont encore nécessaires au niveau des matériaux d'électrodes pour augmenter leur performance, résistante/stabilité tout en réduisant leur coût [117]. La géométrie des électrodes fait aussi l'objet de recherches avec par exemple la production d'électrodes à 3 dimensions [117] pour optimiser la consommation énergétique et l'efficacité de traitement.

L'optimisation du transfert de masse est particulièrement nécessaire pour les faibles concentrations de polluants [153]. Le couplage de l'électro-oxydation et de la filtration membranaire pourrait être une solution. Des recherches sont menées avec des membrane électrochimiquement réactive (REM) qui sont des électrodes tridimensionnelles poreuses pouvant fournir une oxydation anodique en plus de la séparation physique [154].

Les électrodes à membranes réactives représentent une rupture technologique dans le domaine de l'électro-oxydation [155]. Le mode de filtration peut être de type frontal ou tangentiel (Figure 19).

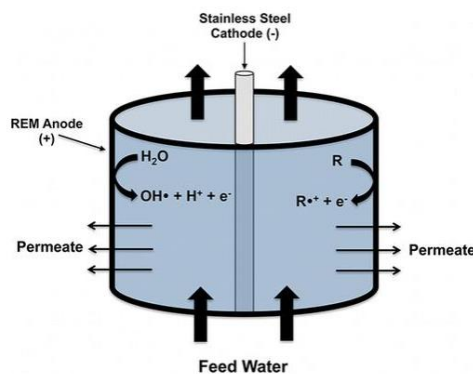


Figure 19. ERM en mode tangentiel [156]

Cette innovation autorise des surfaces électroactives élevées et améliore le transfert de masse par convection [155]. Les électrodes à base d'oxyde de titane paraissent prometteuses pour ce type d'application à l'exemple du Ti_4O_7 [156].

Le projet CElectron (2014-2017) financé par l'ANR a conduit à la conception d'un pilote équipé de matériau 3D en feutre de carbone à la cathode et REM en oxyde de titane à l'anode [157]. Sont impliqués dans le projet la société Saint-Gobain CREE, l'Institut Européen des Membranes (IEM), le laboratoire de Géomatériaux et Environnement de l'Université de Paris Est et le laboratoire de Génie Chimique de l'Université Paul Sabatier.

Des études sont encore nécessaires pour évaluer la durée de vie du matériel, sa résistance à la corrosion et au colmatage, mesurer les performances du procédé sur des effluents réels et évaluer la formation de sous-produits toxiques [155].

Pour réduire l'impact environnemental du procédé, la source d'électricité pourrait à l'avenir être d'origine renouvelable (solaire) ou produite à partir du dihydrogène produit à la cathode [33]

8.7. Synthèse sur les procédés d'oxydation électrochimique

Tableau 20. Synthèse sur les POAs électrochimiques (Compilation RECORD 2020)

	Electro-oxydation	Electro-fenton
Maturité	Unité industrielle (nombre de références limité)	Unité industrielle (Fered Fenton)
		Echelle pilote pour le procédé conventionnel avec électro-génération de H ₂ O ₂
Performances	Variables avec minéralisation incomplète possible	Variables avec minéralisation incomplète possible
Prétraitement	Filtration 200 µm	Filtration 200 µm
Produits chimiques	Absence	Fer, acide
Impact environnemental	Consommation énergétique Possible toxicité des sous-produits de dégradation	Consommation énergétique Production de boues
Avantages	Modulaire, Compact, Absence de produits chimiques et de production de boues, Flexible par rapport au changement de charge/débit, Automatisable. Facilité de mise en œuvre et de conduite N'est pas impacté par la couleur Elimination de NH ₄ ⁺ Peu dépendant du pH Adapté aux composés aromatiques [28] Applicable à des concentration en DCO plus élevées que les autres POAs	Consommation limitée de réactifs Faibles concentrations de réactifs permettant de limiter les réactions parasites consommatrices de radicaux OH [•] [32] Flexible par rapport au changement de charge/débit Dégradation quasi complète des organiques y compris les sous-produits d'oxydation [32] Amélioration de la biodégradabilité Performances augmentées
Inconvénients et facteurs limitants	Formation potentielle de sous-produits de dégradation toxiques, Présence de sels nécessaire (conductivité) Diminution des performances dans le temps (encrassement/corrosion des électrodes) Faibles vitesses de réactions [117] Coûts de fonctionnement élevés (énergie/électrodes) Limité par le transfert de masse Peu de retours d'expériences	pH acide nécessaire (Milieu corrosif/neutralisation des effluents) Electrodes résistantes pour un milieu corrosif (acide) Faible taux de génération de H ₂ O ₂ Production de boues Consommation de H ₂ O ₂ et Fe ²⁺ selon configuration Inefficace sur NH ₄ ⁺ [132]
Fournisseurs	Condias, Siemens, Axine, Xogen, Diacon, Novexx, Magneli Materials LLC, Arvia	Ever-Clear Greentec Enviromental Protection Technology Co., Ltd.

9. Procédés d'oxydation sonochimique

9.1. Principe

9.1.1. Ultrasons

Les ultrasons sont classifiés selon leur puissance et leur fréquence. Ils présentent une fréquence imperceptible par l'oreille humaine (> 16 kHz) et sont classifiés en [158] :

- Basse fréquence : 16 à 100 kHz,
- Haute fréquence : 100 à 1000 kHz,
- Très haute fréquence : > 1000 kHz.

Les ultrasons de faible puissance (< 1 W) sont utilisés par les sonars marins, le diagnostic médical et le contrôle non destructif [158]. A cette puissance, le milieu n'est pas modifié par le passage des ultrasons. Les ultrasons de puissance (> 10 W) appartiennent au domaine de la sonochimie dont les applications sont destructives [159]. La sonolyse appliquée au traitement de l'eau appartient à cette catégorie. Elle utilise des ultrasons pour la désinfection et la dégradation des polluants organiques.

La propagation des ultrasons dans le milieu se fait au travers d'une vague sinusoïdale qui génère des phénomènes de compression et de raréfaction des molécules dans le milieu (Figure 20).

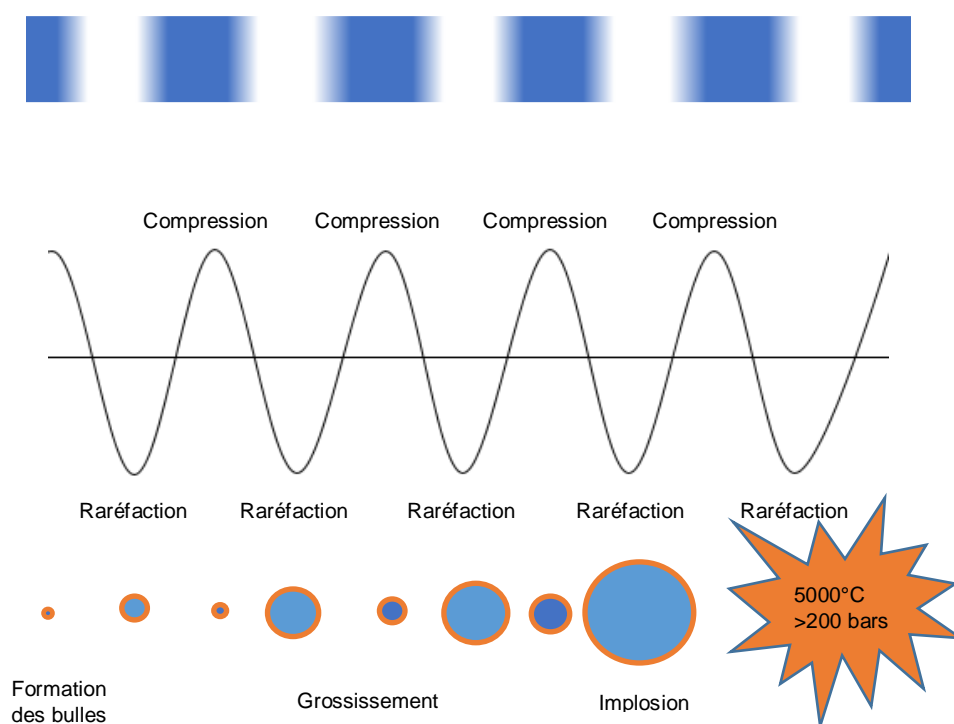
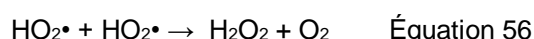
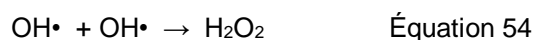


Figure 20. Génération acoustique d'une bulle de cavitation adapté de [160]

Lorsque la dépression est suffisamment élevée, des microbulles se forment (gaz dissous et vapeur d'eau). Le grossissement et rétrécissement successif des microbulles provoque leur instabilité. Quand les bulles de cavitation atteignent une taille critique, elles implosent créant, à l'échelle locale, des conditions de pression et de température extrêmes [161]. Différentes méthodes ont été utilisées pour évaluer ces conditions extrêmes. La spectroscopie par sonoluminescence a permis d'établir que la cavitation produisait des conditions locales à l'intérieur des bulles d'environ $5\,000$ K et $1\,000$ atm, avec des vitesses de chauffage et de refroidissement supérieures à 10^{10} K/s [162]. Des températures supérieures à $20\,000$ K ont été mesurées dans les bulles isolées qui peuvent s'effondrer de manière plus symétrique et efficace [162, 163]. Les calculs et expérimentations réalisées convergent vers ces températures et pressions très élevées [164-166].

L'énergie libérée lors du phénomène de cavitation génère des phénomènes de turbulence, micro-jets de liquide et forts cisaillements dans le milieu. A l'intérieur de la bulle, ou lors de son implosion, l'énergie

est suffisante pour rompre la liaison O-H de l'eau. Ce phénomène génère la formation d'espèces radicalaires [167] selon l'équation 46. D'autres réactions interviennent dont les principales sont reprises par les équations 47 à 49.



La fréquence des ultrasons conditionne leur impact dans le milieu :

- A basse fréquence (16 à 50 kHz), les actions sont physiques de type mécanique, thermique et hydrodynamique [168]. La durée de vie de la bulle de cavitation est supérieure à celle des radicaux. Ceux-ci auront tendance à se recombinaison dans la bulle et leur concentration dans le milieu sera faible [169].
- A hautes fréquences (200 à 1000 kHz), les actions sont chimiques avec la production de radicaux hydroxyles. Le temps d'implosion de la bulle est inférieur à la microseconde permettant un transfert rapide des radicaux dans le milieu [169].

Les mécanismes d'élimination des molécules sont quant à eux dépendant de la nature des molécules [170] (Figure 21):

- Les composés organiques volatils accumulés dans les bulles de cavitation sont pyrolysés sous l'effet des conditions extrêmes de température et de pression,
- Les composés hydrophobes non-volatils sont éliminés à l'interface liquide/gaz par attaque radicalaire ou dégradation thermique,
- Les composés hydrophiles présents dans la phase liquide sont dégradés par les radicaux hydroxyles transférés dans le milieu.

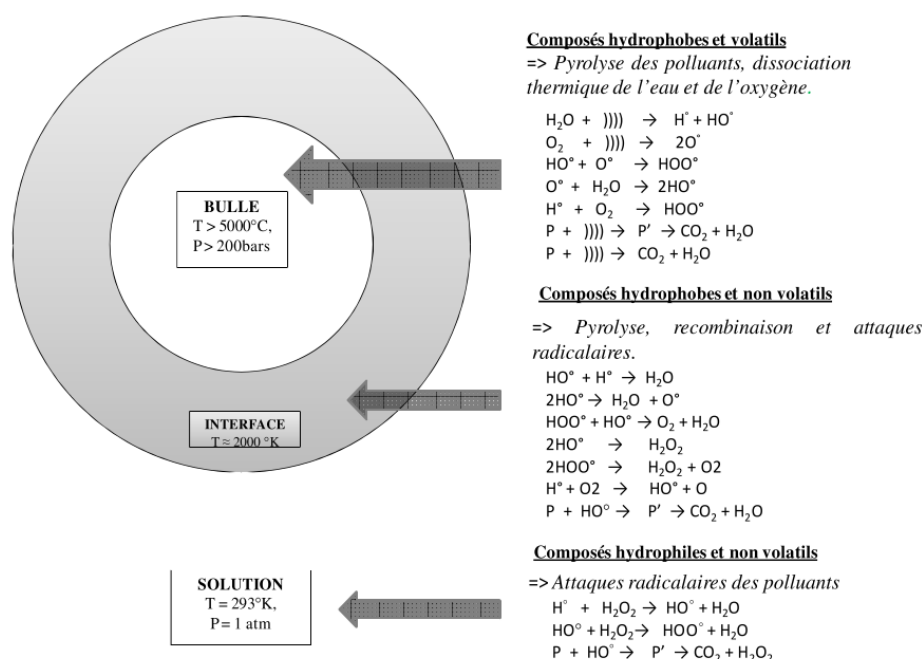


Figure 21. Bulle de cavitation, zones réactionnelles et réactions de dégradation [159].

Les paramètres influents

Différents paramètres influent sur l'efficacité du procédé :

- des paramètres techniques [159] :
 - o puissance et intensité acoustique,
 - o fréquence : l'efficacité de la dégradation des polluants organiques est améliorée à haute fréquence grâce à l'augmentation de la production de radicaux [159],
 - o géométrie du réacteur : l'onde sonore se déplace sur des épaisseurs faibles (7-8 cm) nécessitant une conception adaptée [168].
- la nature du milieu réactionnel [159] :
 - o pH. Un pH inférieur au pKa favorise la dégradation des composés avec des groupes carboxyliques ou phénoliques. Les composés avec des groupes amines seront plus rapidement dégradés pour un pH supérieur à leur pKa [170]. le pH aura peu d'effet pour les substances sans caractère acide/base (alcaloïde par exemple) [170].
 - o viscosité. Une faible viscosité diminue la puissance nécessaire à la cavitation,
 - o la température. La diminution de la température serait favorable,
 - o la présence de gaz dissous est nécessaire pour permettre le démarrage du processus de cavitation.
 - o concentration et type des molécules (hydrophobicité/hydrophilie, tension de vapeur) à dégrader.

L'efficacité des ultrasons est ainsi fortement dépendante des paramètres opératoires (fréquence, gaz dissous, puissance) qui doivent être optimisés [170].

9.1.2. Ultrasons en couplage

De nombreuses études ont été menées sur les ultrasons en couplage avec par exemple les procédés UV (sono-photolyse), ozone (sono-ozonolyse), électro-oxydation (sono-électrochimie) et fenton (sono-fenton). Ces couplages permettent d'augmenter la production de radicaux et d'oxydant (H₂O₂, O₃, UV) dans le milieu. Certains auteurs ont montré un effet positif des couplages qui permettent d'obtenir par synergie des performances plus élevées que l'addition des performances des procédés considérés individuellement. Cet effet est caractérisé par l'index de synergie (Index S) calculé à partir des performances des procédés (Index Sp) ou des cinétiques de dégradation (Index Sc).

$$Index\ Sp = \frac{\eta_{\text{couplage (US/procédé)}}}{\eta_{\text{US}} + \eta_{\text{procédé}}}$$

$$Index\ Sc = \frac{k_{\text{couplage (US/procédé)}}}{k_{\text{US}} + k_{\text{procédé}}}$$

Avec η : rendement de dégradation et k : cinétique de dégradation.

Des index supérieurs à 1 indiquent un effet positif du couplage. C'est le cas dans plusieurs des études présentées (Tableau 21) montrant le bénéfice du couplage par rapport à l'application des procédés individuellement. Cet indice peut être proche de 2 avec le couplage EO/US [135, 136], de 1,6 avec US/O₃ [171] et de 2 avec le couplage US/fenton [172].

Les ultrasons pourraient aussi être pertinents en couplage avec la photocatalyse. Ils participeraient au nettoyage de la surface du catalyseur solide permettant d'améliorer le transfert de matière au niveau du catalyseur [158].

Le couplage de la réaction Sono-Photo-Fenton hétérogène avec une filtration membranaire a été étudié au cours du projet SOFENcoMEM (2015-2018) financé par l'ANR (Agence Nationale de Recherche). Cette étude était coordonnée par le Laboratoire de Génie Chimique (LGC) du CNRS de Toulouse. Les ultrasons avaient pour objectif d'améliorer les performances de la réaction photo-fenton (synergie) et de décolmater la membrane utilisée pour la filtration des particules de fer [168]. Ce projet a fait l'objet de publications qui ont montré la synergie du couplage fenton/US qui permet de minéraliser 40% de l'ibuprofène contre 10% ou moins pour les procédés pris individuellement [172].

Le bénéfice du couplage n'est cependant pas notable ou peu marqué pour un certain nombre d'études [135, 173].

Les ultrasons peuvent aussi être utilisés en prétraitement de substances dangereuses afin de réduire leur effet inhibiteur avant un traitement biologique [170]. Peu d'étude se sont toutefois intéressées à cet aspect.

9.2. Performances

Le Tableau 21 synthétise les résultats d'études sur le traitement des effluents par des procédés d'oxydation sonochimique.

Tableau 21. Performances de la sonochimie seule ou en couplage appliquée au traitement de la DCO réfractaire (Compilation APESA, RECORD 2020)

POAs	Concentrations initiales dans l'eau pure	Echelle (volume)	Conditions	Durée	Elimination	Sources
US	Pentachlorophénol 2 mg/L	Labo. (1 L)	Puissance : 22,5 W/L 0,1 g/L Na ₂ SO ₄ T=25°C 35 – 700 kHz	1h	20% (35 kHz) 10% (500 kHz) 2% (700 kHz)	[135]
US	Diuron 18-26 mg/L	Labo. (0,25 L)	pH i = 12 0,1 g/L Na ₂ SO ₄ T°C = 10°C 20 kHz, 750 W	8h	39% (COD :11%)	[136]
US	Nitrobenzène 50 µg/L	Labo. Semi-continu (4 L)	Puissance : 64,1 W/L 0,65 : W/cm 20 à 40 kHz	1h	14 – 21 % ⁹ (COT: 8-12%)	[171]
US	PFOA 0,12- mmol/L	Labo. (0,3 L)	Puissance : 500 W/L 40 kHz pH : 4,3 25°C SO ₄ ²⁻ : 117 mmol/L	1h30	99,8% 46 % sans sulfate	[174]
US	PFOS 200 nmol/L PFOA 240 nmol/L	Labo. (0,6 L)	Puissance: 250 W/L Doubles fréquences: 20 kHz et 202 kHz	0,5h	PFOS : 12 % PFOA : 23 %	[175]
US	Diuron 180 µmol/L	Labo. (0,5 L)	488 kHz, 200W/L 30°C	4h	100% COT ~ 0-10% Décroissance toxicité microalgues CE ₅₀ 2,5 µg L ⁻¹ → 1176 µg L ⁻¹ mais toxicité rotifère inchangée	[101]
US	Diclofénac 50 µg/L	Labo. (1 L)	850 kHz, 94 W/L 22°C	5 min	38%	[173]
US	Chlorpyrifos 1 mg/L	Labo. (0,25 L)	130 kHz, pH 9, 2000 W/L ¹⁰	20 min	99%	[176]
US	Ibuprofen 20 mg/L	Labo. (1 L)	25°C pH: 4,3 US (20 kHz, 50 W/L)	3h	48%	[172]
US/EO	Diclofénac 50 µg/L	Labo. (1 L)	US: 850 kHz, 94 W/L EO: BDD/BDD 7,2 V Na ₂ SO ₄ : 30 mmol/L 22°C	5 min	93% Index Sc ~ 1,0	[173]

⁹ L'ozonation (1 mg/L) permet d'abattre 33% du nitrobenzène en 1h

¹⁰ Calculé

POAs	Concentrations initiales dans l'eau pure	Echelle (volume)	Conditions	Durée	Elimination	Sources
US/EO	Pentachlorophénol 2 mg/L	Labo. (1 L)	100 ppm Na ₂ SO ₄ T=25°C EO : Pt/Inox (E _{él} = 30 V) US (22,5 W/L, 35 – 700 kHz)	1h	35 kHz : 75%, Index Sp ~ 2,3 700 kHz : 40%, Index Sp ~ 1,3	[135]
US/EO	Diuron 18-26 mg/L	Labo. (0,25 L)	pH i = 12 T°C = 10°C EO : BDD/BDD (DC=60 mA/cm ²) US (20 kHz, 750 W)	8h	100% (90% COD) Index Sc ~ 1,8	[136]
US/ozone	Nitrobenzène 50 µg/L	Labo Semi-continu (4L)	US (64,1 W/L, 0,65 W/cm) O ₃ (1 mg/L)	1h	84 % Index Sp ~ 1,6 (COT: 68%)	[171]
US/Fenton	Ibuprofen 20 mg/L	Labo. (1 L)	25°C pH: 2,6 H ₂ O ₂ /Fe set to 48: [H ₂ O ₂] = 6.4 mM and [Fe ²⁺] = 0,134 mM	3h	100% (COT:40%) Index Sp ~ 2,0	[172]

Le PFOA et le PFOS sont faiblement dégradés par les ultrasons, 23 et 12% respectivement [175] en raison des liaisons C-F. Lin, Lo [174] ont augmenté le rendement d'élimination du PFOA (de 46% à 99,8%) par ajout de sulfates. Le taux de décomposition du PFOA et la performance de la défluoruration dépendent fortement de la dose de sulfate apportée (production de radicaux libres sulfates). Cette étude a démontré que la décomposition du PFOA peut être efficacement réalisée par un traitement sonochimique assisté par du sulfate à température ambiante [174].

Toutes les études présentées dans ce recueil ont été réalisées à l'échelle laboratoire sur des eaux synthétiques constituées du polluant cible dilué dans de l'eau pure. Les études réalisées sur des matrices réelles sont quasiment inexistantes montrant le faible niveau de développement des ultrasons appliqués au traitement de l'eau. Lorsque les ultrasons sont appliqués seuls, les performances ne sont pas toujours élevées et la minéralisation est incomplète [136, 171].

9.3. Domaine d'application et mise en œuvre

9.3.1. Domaines d'application

Les ultrasons de puissance connaissent différentes applications et notamment le nettoyage des pièces métalliques dans l'industrie mécanique. Dans l'environnement, les ultrasons sont principalement utilisés en traitement des boues pour augmenter leur biodégradabilité, réduire leur volume et solubiliser la matière organique.

En traitement des effluents, l'élimination de la pollution organique est recherchée par application de hautes fréquences.

9.3.2. Mise en œuvre

La génération d'ultrasons dans le milieu nécessite de coupler :

- Un générateur de fréquence qui délivre une haute tension sinusoïdale destinée à alimenter un transducteur,
- Un transducteur électromécanique qui transforme l'énergie électrique en vibration mécanique. En sonochimie, les céramiques piézo-électriques (notamment PZT : titanate zirconate de plomb) sont majoritairement utilisées dans la gamme de 20 kHz à plusieurs mégahertz [158]. Les fréquences générées sont propres à chaque type de céramique et ne sont pas réglables [159]. Le mouvement (succession de phases de compression et de détente) est généré en appliquant une différence de potentiel alternative entre les deux faces d'un cristal [158].
- Un amplificateur (booster) qui permet de régler l'amplitude de la vibration mécanique.

La conception des réacteurs vise à optimiser la puissance volumique (forte puissance dans un faible volume). Si elle est trop faible, la cavitation ne se produit pas mais si elle est trop forte, l'efficacité diminue [158].

Les ultrasons peuvent être appliqués en batch ou en continu. Le contrôle de la température des réacteurs est classiquement mis en œuvre [158].

Fonctionnement batch

Les ondes peuvent être transmises dans le milieu par une sonde immergée dite sonotrode (extrémité de l'émetteur) ce qui permet de transmettre l'onde directement sans passage à travers une paroi (Figure 22) [158]. L'émetteur peut aussi être positionné en fond de cuve dans des systèmes cup-horn (Figure 22).

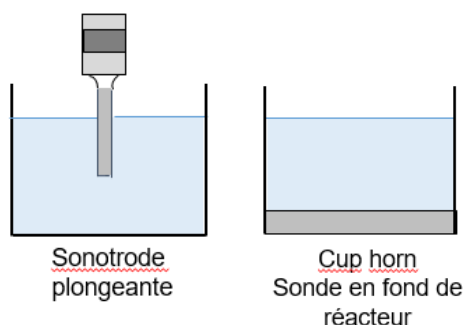


Figure 22. Réacteurs sonochimiques batch de type sonotrode et Cup horn [158, 168]

Certains systèmes ne mettent pas en contact l'émetteur et le milieu permettant d'améliorer la tenue des matériaux dans le temps et de limiter l'encrassement. Dans ce cas, les transducteurs sont fixés contre les parois des cuves ou des tubes (Figure 23).

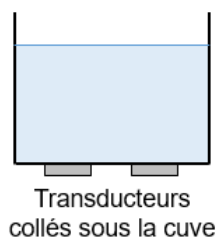


Figure 23. Réacteurs sonochimiques batch fermé [158]

Le fonctionnement selon un mode batch sera adapté au traitement de faibles volume d'effluent. Un fonctionnement en continu sera nécessaire pour le traitement de flux plus élevés.

Fonctionnement continu

Différents montages peuvent être mis en œuvre pour un fonctionnement en mode continu (Figure 24).

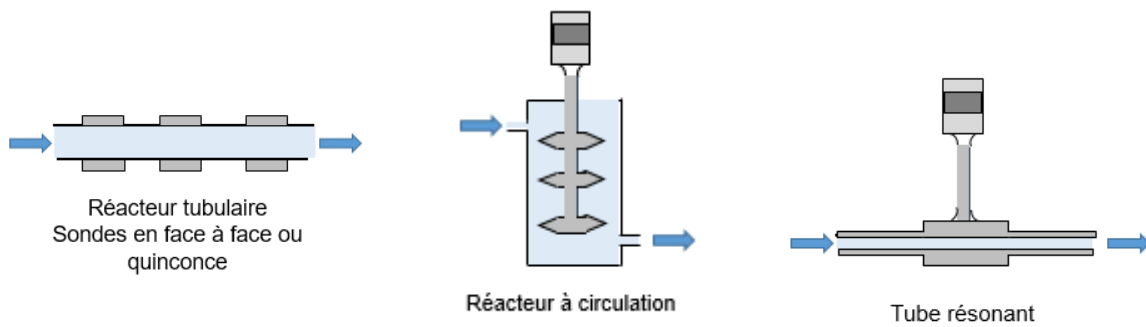


Figure 24. Exemples de montage permettant un traitement par ultrasons en mode continu [158, 168]

Les sonotrodes peuvent être positionnées le long d'un tube en face à face ou en quinconce (réacteur tubulaire) [168]. D'autres systèmes peuvent aussi être envisagés :

- L'immersion de la sonde dans le réacteur dans lequel circule de fluide (réacteur à circulation),
- La vibration d'un tube de géométrie cylindrique sur une section de sa longueur (tube résonant). Ceci permet de focaliser l'énergie sur l'axe du tube. Cette focalisation est aussi obtenue en utilisant des sondes annulaires [158].
- Le placement des émetteurs dans le tube en ne laissant qu'un mince film liquide est aussi une solution (réacteur Bandelin) [158].

Un échangeur de chaleur est nécessaire pour réguler la température de l'effluent qui s'élève lors du traitement.

9.4. Niveau de développement et retours d'expériences

Les ultrasons sont utilisés à l'échelle industrielle pour le nettoyage et les process de production en industrie (dispersion, émulsion, dégazage, lyse cellulaire, synthèse). Au niveau de l'environnement, les ultrasons sont principalement utilisés pour le prétraitement des boues. Les fréquences appliquées sont faibles (20-40 kHz) pour maximiser les forces de cisaillement [177]. Ce prétraitement est utilisé sur les boues de station d'épuration pour augmenter les performances de la digestion anaérobie. Des exemples d'application industrielle existent en Europe et dans le monde [177].

En revanche au niveau du traitement des effluents, aucun développement à l'échelle pilote ou industrielle n'a été identifié. Les études laboratoires sur cette thématique sont pourtant nombreuses comme cela est illustré sur la Figure 3. Les recherches sont toutefois limitées à des effluents synthétiques pour évaluer la dégradation d'un composé spécifique.

Les coûts de mise en œuvre apparaissent aujourd'hui prohibitifs pour la dépollution des effluents. L'avenir de cette technologie pourrait être aux couplages, qui permettent de réduire les coûts (Figure 25). Les ultrasons seraient réservés à des applications spécifiques à l'exemple de la dégradation de composés volatils ou hydrophobes.

Certaines sociétés, à l'exemple de Hielscher et Synetude commercialisent des équipements ultrasoniques pouvant fonctionner en continu à puissance élevée. A ce jour, ces équipements ne sont pas appliqués à la dépollution de l'eau.

9.5. Données économiques

Le coût des ultrasons est intrinsèquement lié à la nature des composés à dégrader. Le coût du traitement des contaminants hydrophobes (i.e. trichloréthylène) est 10 fois plus faible que celui nécessaire pour dégrader des contaminants hydrophiles [178].

Mahamuni and Adewuyi [178] ont comparé les coûts de traitement des US seuls ou en couplage à des procédés d'oxydation plus classiques (Figure 25). Ces coûts intègrent les coûts d'investissement en capital amorti et les coûts de fonctionnements.

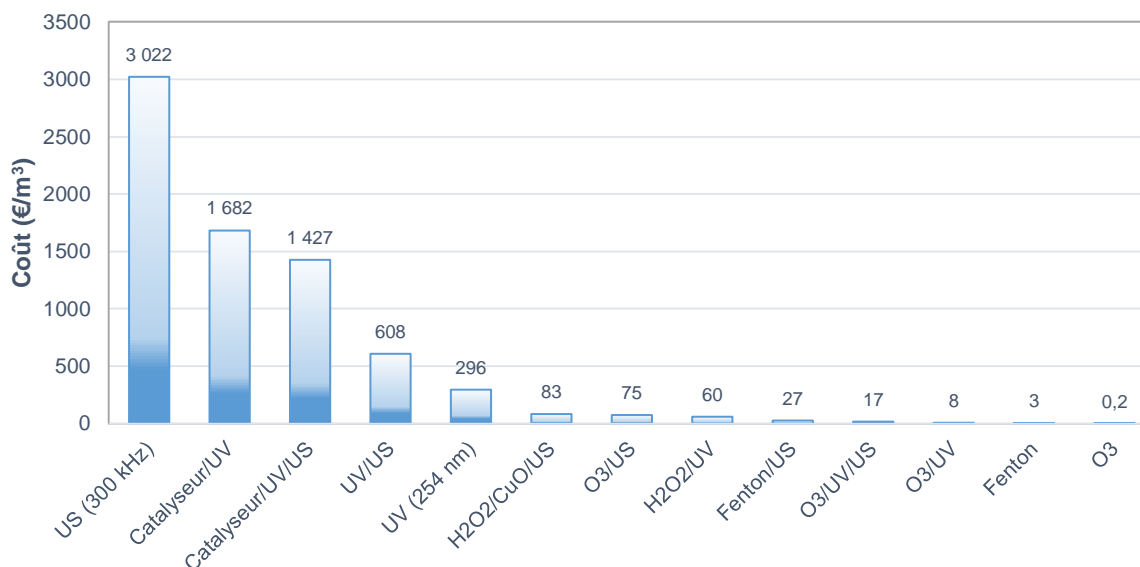


Figure 25. Coûts de traitement du phénol (90% d'élimination) au débit de 60 m³/h en considérant les coûts de fonctionnement et d'investissement (amortissement de 7% sur 30 ans). Graphique réalisé à partir des coûts calculés par Mahamuni and Adewuyi [178] d'après des données issues d'essais laboratoire (bibliographie) et de coûts fournisseurs.

Cette étude montre que le procédé d'US en combinaison est plus économique que le procédé à ultrasons seul.

La combinaison la plus intéressante pour la dégradation du phénol est le couplage O₃/UV/US avec 17 €/m³ ce qui reste deux fois plus élevé que le procédé sans US (O₃/UV). Mahamuni and Adewuyi [178] concluent que les procédés couplant les ultrasons sont 10 à 20 fois plus coûteux que les POAs bien établis tels que les couplages O₃/H₂O₂ et UV/H₂O₂. Ces conclusions doivent cependant être prises avec précautions du fait que les calculs de consommations énergétiques sont extrapolés à partir de résultats obtenus à l'échelle laboratoire pour un nombre réduit de publications. Les consommations énergétiques pourraient être surestimées par rapport à une mise en œuvre industrielle pénalisant les procédés fonctionnant à l'électricité et par conséquent les ultrasons.

Larparisudthi [179] affirme ainsi que l'utilisation seule des ultrasons n'est pas économiquement rentable comparativement aux procédés de dépollution existants. La poursuite des recherches sur les ultrasons en tant que POA doit prendre en compte ces effets synergiques lorsqu'ils sont utilisés en couplage afin d'augmenter les performances et réduire les coûts.

Les coûts de fonctionnement élevés des ultrasons sont principalement liés au faible rendement de conversion de l'énergie [168, 178] inhérent au procédé lui-même. Des pertes énergétiques interviennent tout au long du processus [168]:

- au niveau du transducteur (perte d'énergie électrique),
- lors de la conversion de l'énergie acoustique en énergie de cavitation (perte d'énergie mécanique),
- par atténuation de l'onde et sa réflexion dans le milieu,
- lors du transfert thermique (explosion de la bulle).

Le rendement de conversion de l'énergie dépend du matériel mis en œuvre mais aussi du milieu. La présence de volatils et les viscosités élevées diminuent la puissance transférée [180]. Des rendements énergétiques de 34% ont été mesurés avec une sonotrode fixe immergée [180].

9.6. Freins au développement et axes de recherches

Les ultrasons seuls ou en couplage permettent d'éliminer un certain nombre de polluants sans atteindre toutefois des taux de minéralisation élevés. Le couplage des ultrasons permet par un effet de synergie d'améliorer les performances de traitement. L'intérêt économique des ultrasons n'est cependant pas avéré comparativement à des procédés plus classiques de traitement de l'eau.

Plusieurs pistes de recherche sont avancées pour réduire ces coûts :

- Le couplage des ultrasons avec d'autres procédés d'oxydation [168, 178]
- La modification du mode d'application des ultrasons pour réduire les coûts de fonctionnement avec par exemple une sonication séquentielle à forte puissance sur une durée courte [168]
- L'utilisation des ultrasons en tant que prétraitement d'un procédé biologique. Les futures études sur les ultrasons devraient considérer l'impact des ultrasons seuls ou en couplage sur la toxicité et la biodégradabilité des sous-produits d'oxydation générés à partir de matrices réelles [170]. Le prétraitement des polluants inhibiteurs ou non biodégradable par ultrasons pourrait être une voie de développement du procédé.

Plus généralement, peu d'études ont été menées sur des matrices réelles, en effet la majorité des publications se réfèrent à des matrices synthétiques testées à l'échelle laboratoire. Des travaux sont encore nécessaires sur la conception des réacteurs pour passer de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote ou industrielle [170]. Des besoins existent au niveau de l'amélioration des rendements de transfert d'énergie [161].

Pour Larpparisudthi [179], lorsque le procédé aura été optimisé au niveau de la puissance fournie pour une échelle industrielle, la rentabilité globale des ultrasons sera justifiée au regard des enjeux environnementaux.

9.7. Synthèse sur les procédés d'oxydation sonochimique

Les ultrasons seuls seront efficaces pour éliminer les polluants de nature hautement hydrophobe ou volatile [170]. Cependant, ils ne permettent généralement pas d'atteindre des taux de minéralisation supérieurs à 10% du fait que les produits de dégradation sont généralement de nature hydrophile et non volatile [170]. Leur coût énergétique élevé pénalise aussi leur applicabilité à l'heure actuelle pour le traitement de polluants dans l'eau. Leur avenir pourrait être plus prometteur en couplage avec d'autres procédés.

Tableau 22. Synthèse sur les POAs sonochimiques (Compilation RECORD 2020)

	US	US en couplages
Maturité	R & D / Brevet	R & D / Brevet
Performances	Taux de minéralisation faible Adapté aux polluants volatils ou hydrophobes	Dépendant du type de couplage
Prétraitement	Elimination DCO biodégradable	Elimination DCO biodégradable
Produits chimiques	Néant	Selon couplage O ₃ , H ₂ O ₂ ...
Impact environnemental	Possible évaporation de composés organiques nécessitant un traitement [161] Consommation énergétique	Consommation énergétique
Avantages	Absence de produits chimiques Ne produit pas de boues Facilité de mise en œuvre et de conduite Fonctionne à température et pression ambiante Plusieurs voies de dégradation Modulable, compact	Performances améliorées Consommations énergétiques réduites

	US	US en couplages
	Efficacité indépendante de la coloration, de la turbidité et de la minéralisation du milieu [101]	
Inconvénients et facteurs limitants	En développement Energivore Rendements faibles Refroidissement nécessaire Durée de traitement longue Résistance de la sonde dans le temps En développement	En développement Refroidissement nécessaire
Fournisseurs	Non commercialisé	Non commercialisé

10. Procédés d'oxydation physique

10.1. Principe

Le traitement par décharge plasma ou rayonnement ne consomme pas de produit chimique et ne produit pas de boues ce qui en fait des procédés prometteurs pour le traitement de l'eau.

Les procédés de rayonnement ionisant produisent par radiolyse de l'eau une grande variété de radicaux qui peuvent être difficilement générés par les autres POAs [181]. C'est le cas de l'électron aqueux (e^-_{aq} , espèce réductrice) et du radical hydrogène H^\cdot .

10.1.1. Décharge plasma

Le plasma est considéré comme le 4^{ème} état de la matière. Il est défini comme un gaz ionisé, constitué de particules en permanente interaction (photons, électrons, anions, cations, radicaux libres et des espèces atomiques ou moléculaires neutres). Une énergie électrique appliquée à haute tension permet d'exciter et d'ioniser un gaz neutre. Ceci permet de produire, par la collision inélastique des électrons libres, des espèces oxydantes (radicaux hydroxyles, oxygène atomique, etc), mais également des rayonnements UV, et des bombardements électroniques [182, 183].

Un plasma est donc un milieu qui résulte d'un apport d'énergie (bombardement électrique, rayonnement, décharge électrique, onde de choc, champ électromagnétique, énergie thermique ou ultrasonique...) à un gaz [184].

La température des électrons et des ions formés caractérise le type de plasma (Figure 26).

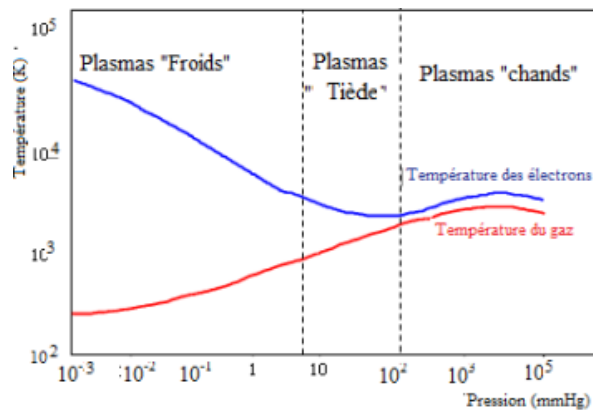


Figure 26. Types de plasma en fonction de la température des électrons et du gaz [185]

Les plasmas peuvent être classés en deux catégories principales: les plasmas chauds et les plasmas froids (non thermiques). Le milieu intermédiaire, dit plasma « tiède », est obtenu à température modérée et à pression proche de la pression atmosphérique [186].

Le plasma froid est caractérisé par une température électronique bien supérieure aux espèces lourdes (ions). L'énergie fournie n'est dans ce cas pas suffisante (ou la durée de vie du plasma trop courte) pour que les électrons transfèrent leur énergie aux particules lourdes [187]. La température moyenne du gaz reste proche de la température avant la décharge plasma. En pratique le plasma est dit froid jusqu'à quelques centaines de degrés Celsius [188]. Le plasma froid est aussi appelé plasma hors équilibre thermodynamique du fait qu'il est très loin de l'équilibre thermodynamique [188].

Le procédé de génération le plus simple consiste à générer un champ électrique avec des électrodes conductrices soumises à une importante différence de potentiel électrique [188]. Ceci peut être réalisé à pression atmosphérique par décharge couronne, décharge à barrière diélectrique (DBD), et décharge d'arc électrique rampant ou « glidarc » [186].

Généralement, il existe trois modes de décharge plasma, la décharge au-dessus de la surface du liquide, la décharge directe dans le liquide et la décharge au travers d'un bullage dans le liquide [189]. Lorsque le plasma est généré en phase gazeuse, les particules peuvent ensuite par diffusion ou collision

avec la surface du liquide créer des molécules réactives en phase liquide [183]. Les décharges produites directement en phase liquide ont des consommations énergétiques augmentées [183].

Les plasmas non thermiques peuvent être produits à pression atmosphérique et ont par conséquent des perspectives d'application industrielles plus étendues [190] que les plasmas thermiques. Ils sont par ailleurs connus puisqu'utilisés dans les générateurs d'ozone.

Leur application a été testée, à l'échelle laboratoire, pour la dépollution de l'eau [183, 186, 191]. Leur emploi en dépollution connaît actuellement un essor en raison de leur facilité de mise en œuvre [185] mais leur applicabilité industrielle reste encore aujourd'hui un challenge [186]. De nombreux obstacles restent à surmonter. Il est en particulier nécessaire de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des polluants pour optimiser le procédé [186]. La conception des réacteurs à plasma pour le traitement de l'eau est extrêmement complexe et difficile. Des essais sur des longues durées sont nécessaires pour évaluer la fiabilité du procédé, sa durabilité ainsi que les aspects sécurité [192].

10.1.2. Rayonnement γ

Les rayonnements gamma sont des rayonnements électromagnétiques d'un photon à haute fréquence. Ceux utilisés en traitement de l'eau utilisent des sources radioactives, principalement le Cobalt (^{60}Co) et dans une moindre mesure le Césium (^{137}Cs). Le radioélément, en se désintégrant, émet un flux de rayonnement gamma. Celui-ci est pénétrant en raison de sa courte longueur d'onde.

L'utilisation de sources radioactives pour le traitement de l'eau nécessite la mise en place d'un dispositif de radioprotection très lourd [193]. Ceci limite le développement de ce procédé au profit des faisceaux d'électrons qui génèrent un débit de dose (dose absorbée par unité de temps) plus élevé [181].

10.1.3. Faisceaux d'électrons [194]

Les accélérateurs d'électrons sont utilisés depuis les années 70 dans des secteurs d'activité très variés à l'exemple de la médecine (radiographie, radiothérapie, stérilisation du matériel médical), de l'industrie (vulcanisation, polymérisation) et de l'agroalimentaire (stérilisation, conservation des aliments).

L'interaction des électrons accélérés avec les molécules d'eau va induire la radiolyse de l'eau et la production de radicaux oxydants et réducteurs (Figure 27).

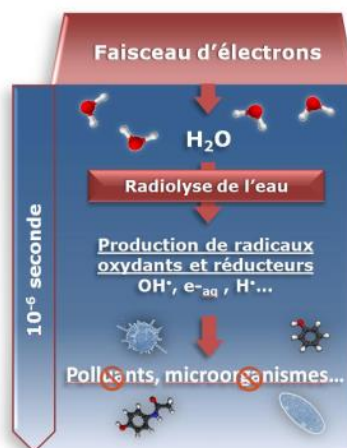
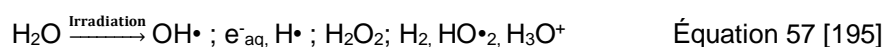


Figure 27. Principe de fonctionnement du procédé de traitement des eaux par faisceau d'électrons [194]

La radiolyse de l'eau est très rapide (10^{-7} s) et conduit à l'équation globale suivante :



Ces radicaux sont efficaces tant au niveau de la dégradation des polluants (pesticides, hydrocarbures, médicaments, hormones, organohalogénés, dioxine, PCB...) que de la désinfection par altération de l'ADN et de la structure cellulaire des microorganismes. L'efficacité des réactions de réduction sera toutefois limitée en présence d'oxygène dissous qui conduit à la consommation des espèces réductrices générées par la radiolyse de l'eau (e^-_{aq} , $\text{H}\cdot$) [195].

Dans le cas d'effluents industriels, le couplage des faisceaux d'électrons avec d'autres procédés de traitement conventionnels (par exemple le traitement biologique) permet de réduire les consommations énergétiques.

Les avantages de ce procédé sont l'absence de consommables (hors électricité) et de production de boue ou d'autres pollutions. Le traitement est modulable par rapport à la charge polluante et au débit avec une efficacité constante. La nature de la matrice (température, salinité, coloration ou turbidité) n'affecte pas les capacités de traitement du procédé.

Les accélérateurs d'électrons ont des rendements énergétiques très élevés : l'énergie électrique est convertie en énergie de faisceau d'électrons accélérés avec un rendement de 60 à 80% [196]. Les puissances des faisceaux d'électrons peuvent atteindre plusieurs centaines de kW. La nature des rayonnements émis par ce procédé (faisceau d'électrons et rayonnement X) implique des mesures de sécurité et de radioprotection.

Des relations existent pour évaluer la profondeur de pénétration des électrons dans la matière. Pour les énergies supérieures à 1 MeV, une relation a été proposée par Leek and D. [197] :

$$\text{Profondeur de pénétration (cm)} = \frac{0,524 \times E - 0,1337}{d}$$

Avec : E = Énergie du faisceau (MeV) et d = densité de la matière (g/cm³)

La pénétration d'électrons dans la matière à irradier est ainsi proportionnelle à l'énergie appliquée et inversement proportionnelle à la densité de la matière.

10.1.4. Micro-ondes

Les radiations électromagnétiques qui ont une fréquence comprise entre 300 MHz et 30 HGz sont qualifiées de micro-ondes [198].

Les molécules polaires soumises aux micro-ondes se réorientent constamment en direction du champ électrique qui oscille en permanence. Ceci crée un échauffement du milieu en raison des interactions intramoléculaires.

L'énergie fournie par un rayonnement micro-ondes n'est pas suffisante pour oxyder chimiquement des molécules [198]. Des recherches ont été conduites au niveau laboratoire sur le couplage des micro-ondes principalement avec H₂O₂ [199, 200].

10.2. Performances

Le Tableau 23 synthétise les résultats d'études sur le traitement des effluents par des procédés d'oxydation physiques.

Tableau 23. Performances des procédés d'oxydation avancée physiques appliquée au traitement de la DCO réfractaire (Compilation RECORD 2020)

POAs	Effluents / Concentrations initiales	Echelle (volume)	Conditions	Durée	Elimination	Sources
Plasma non thermique	Eau potable/diclofénac 50 mg/L	Labo. (55 mL)	Décharge couronne au-dessus de l'eau 24 W	15 min	100% COT : 50% (30 min)	[201]
Plasma non thermique	Eau pure/ Carbamazépine 0,1 mmol/L	Labo. (1L)	DBD Tambour rotatif 500 W	30 min	98%	[202]
γ (⁶⁰ Co)	Eau dopée Pentachlorophenol 0,1 mM	Labo. (non défini)	0,15 kGy	-	55%	[203]
γ (⁶⁰ Co)	Effluents hospitaliers 10 µg/L	Labo. (10 mL)	4,8 kGy/h 500 Gy	6 min	100% DCF, 63% CBZ	[204]

POAs	Effluents / Concentrations initiales	Echelle (volume)	Conditions	Durée	Elimination	Sources
	Diclofénac (DCF) Carbamazepine (CBZ)				La toxicité Microtox est dépendant de la dose d'irradiation	
Faisceaux d'électrons	Eau pure/ PFOS 100 mg/L	Labo. (15 mL)	900 kJ/kg 2000 kJ/kg	9 min 21 min	61% 68% Toxicité réduite	[205]
Faisceaux d'électrons	3 Effluents de teinturerie	Labo. (246 mL)	2,5 à 40 kGy	-	Couleur : 55-96% Elimination toxicité (Daphnia): 33-55%	[206]

Les procédés physiques ne font pas l'objet de beaucoup de publications. Celles-ci sont de plus généralement axées sur des eaux synthétiques constituées du polluant cible dilué dans de l'eau pure et non sur des matrices réelles. Les performances de ces procédés peuvent être très élevées. Les faisceaux d'électrons sont efficaces pour réduire la toxicité des effluents traités [205] [206].

Certains composés sont toutefois partiellement résistants au traitement. Le PFOS n'est pas complètement minéralisé par le faisceau d'électrons malgré la présence de radicaux oxydants et réducteurs [205]. La toxicité est cependant diminuée. Les performances de ce procédé pourraient être améliorées sur ces composés en favorisant la génération de radicaux réducteurs.

10.3. Domaine d'application et mise en œuvre

Les applications pilotes et industrielles avec irradiation mettent en œuvre principalement des faisceaux d'électrons [181] avec des puissances installées allant jusqu'à 400 kW [196]. Ce procédé est utilisé soit en amont d'un procédé biologique soit en traitement final (désinfection et/ou dégradation de micropolluants récalcitrants) [196]. En fonction de l'objectif du traitement, des doses fortement absorbées (~ 20 kGy) ou peu absorbées (<2 kGy) sont nécessaires [196].

Les accélérateurs à faisceau d'électrons peuvent traiter plusieurs centaines de milliers de m³ d'eaux par jour à un niveau de dose de 1 kGy [196]. Des énergies comprises entre 1 et 5 MeV sont nécessaires pour le traitement des eaux industrielles [196].

Un échangeur de chaleur est nécessaire pour réguler la température de l'effluent qui s'élève lors du traitement.

10.4. Niveau de développement et retours d'expériences

Peu d'unités industrielles utilisent aujourd'hui un procédé par irradiation. Le procédé par rayonnement γ présente certaines limites qui freinent son développement. Il ne permet pas de fonctionner en mode continu et fournit des débits et doses absorbées moins élevées que les faisceaux d'électrons [196]. Les rayonnements γ sont principalement utilisés à des fins de recherche. Une unité industrielle aurait toutefois été construite en Floride dans les années 70 (38 m³/j, 0,5 kGy)[181].

Des références industrielles existent en revanche pour le procédé par faisceaux d'électrons. Le large développement du procédé est limité par l'investissement élevé, la faible pénétration des irradiations dans le liquide et des difficultés liées à l'acceptabilité sociale (rayonnement).

Deux unités ont été installées en Chine et en Corée du Sud.

Référence chinoise

La ville de Jinhua dispose de la première unité chinoise fonctionnant avec des faisceaux d'électrons. Inaugurée en 2017, elle traite 1500 m³/j d'eaux usées issues d'une teinturerie (Photo 6).



Photo 6. Procédé par faisceau d'électrons de l'unité chinoise de Jinhua. Photo de l'institut de technologie nucléaire et énergétique, Université Tsinghua, Beijing [207]

Référence coréenne [208]

L'unité coréenne (Photo 7) du complexe industriel de Daegu Dye traite les effluents d'une plateforme chimique d'une centaine d'entreprises (textiles, imprimeries...) qui rejettent 80 000 m³/j. Le faisceau d'électrons (1MeV, 400 kW, 1kGy) a été installé pour palier à la saturation des traitements chimiques et biologiques existants. Le procédé est placé en amont de la filière biologique et traite 10 000 m³/j. Il permettrait de réduire la DCO et la DBO₅ de 30-40% tout en réduisant la production de boues et le temps de séjour dans le réacteur biologique.



Photo 7. Installation industrielle de faisceaux d'électrons de l'unité de Daegu [209]

En France, la société EVHÉO (1 personne) a été créée en 2010 pour développer les applications des accélérateurs d'électrons dans le domaine de l'environnement. EVHÉO fait partie du groupe Vivirad SA (Strasbourg) et propose une offre allant de l'expertise initiale jusqu'à la conception de l'unité de traitement. En collaboration avec l'institut IC2MP de Poitiers (UMR CNRS 7285), la société EVHÉO propose la réalisation d'essais grâce à l'utilisation d'un pilote unique en Europe dédié aux tests de traitement de fluide ou de solide par faisceau d'électrons.

10.5. Données économiques

Les procédés par décharge plasma, rayonnement γ et micro-ondes ne sont pas à ce jour appliqués industriellement pour le traitement de la DCO dure. Les coûts ne sont pas connus. En revanche, plusieurs applications existent au niveau des faisceaux d'électrons.

Les données économiques concernant le procédé par faisceaux d'électrons ont été publiées pour la référence coréenne (Tableau 24).

Tableau 24. Coûts de fonctionnement de l'unité de Daegu d'après [210]

Poste	Coût k\$/an	Commentaire
<i>Coûts fixes</i>		
Intérêts	240	6%
Amortissement	200	20 ans
<i>Coûts variables</i>		
Electricité (0,05 \$/kWh)	320	800 kW
Personnel	100	3 rotations
Maintenance ...	60	1,5% investissement
<i>Coût global annuel</i>	<i>920</i>	
Coût unitaire (8000 h/an) : 0,3 \$/m ³		

Construite en 2015, l'unité de 10 000 m³/j aurait coûté 4 000 k\$ dont 50% pour l'accélérateur d'électron et 1 500 k\$ pour les travaux de construction (bâtiment, réseaux, construction). Un coût de fonctionnement de 500 k\$/an a été reporté ce qui correspond à 0,3 \$/m³ traité en intégrant l'amortissement et les intérêts [208]. La consommation électrique s'élève à environ 1,7 kWh/m³.

10.6. Synthèse sur les procédés d'oxydation physique

Tableau 25. Synthèse sur les POAs physiques (Compilation RECORD 2020)

	Décharge plasma	Rayonnement gamma	Faisceaux d'électrons	Micro-ondes
Maturité	Pilote Industriel	Pilote Industriel	Unité industrielle (peu de références)	R & D / Brevet
Performances	Elevées	Elevées	Elevées	Faibles
Prétraitement	Elimination DCO biodégradable	Elimination DCO biodégradable	Elimination DCO biodégradable	Elimination DCO biodégradable
Produits chimiques	Aucun	Aucun	Aucun	Aucun
Impact environnemental	Consommation énergétique	Consommation énergétique	Consommation énergétique	Consommation énergétique
Avantages	Dégradation rapide et efficace Production in situ d'oxydants puissants (OH [']) Non-sélectifs Regroupement de plusieurs procédés (ozonation, UV ozonation, H ₂ O ₂ /UV etc.) en un seul Compact [183, 186, 187]	Performant Bonne pénétration du rayonnement	Rendement de conversion de l'énergie élevé Traitement de débit élevé Possibilité de stopper instantanément l'irradiation Non sélectif Cinétiques de traitement élevées Produit des radicaux oxydants et réducteurs Non radioactif	Facile à mettre en œuvre
Inconvénients et facteurs limitants	Limité aux effluents faiblement concentrés Risque de corrosion des électrodes [185] Consommation énergétique Absence de référence industrielle [183, 186, 187] Refroidissement nécessaire	Non commercialisé Ne permet pas de fonctionner en mode continu Débits et doses absorbés moins élevés que les faisceaux d'électrons Refroidissement nécessaire Radioprotection importante nécessaire (radioactivité)	Investissement élevé Faible pénétration des irradiations Acceptabilité sociale Radioprotection nécessaire Nécessité de collecter et traiter (voire valoriser) l'ozone généré Peu de références industrielles Refroidissement nécessaire	Non commercialisé Peu efficace seul pour la dégradation de molécule organique Refroidissement nécessaire
Fournisseurs	Non commercialisé	Non commercialisé	VIVIRAD S.A./EVHeO	Non commercialisé

11. Procédés de réduction avancée

Les Procédés de Réduction Avancée (PRAs) constituent une nouvelle classe de traitement pour la dégradation de polluants réfractaires aux procédés d'oxydation.

Ils sont étudiés pour dégrader des polluants oxydés à l'exemple des perchlorates, chlorates, chromates, nitrates, nitrites, arséniate, séléniate, bromates, un certain nombre de radionucléides et les composés organo halogénés [29, 143].

Les composés organiques chlorés et fluorés (perfluorés, polychlorure de vinyle, dichloroéthane...) sont généralement difficilement éliminés par les procédés d'oxydation en raison des fortes liaisons entre le carbone et les halogènes [211]. C'est en particulier le cas des composés perfluorés de type PFOA et PFOS pour lesquels de faibles cinétiques de réaction sont mesurées avec les radicaux OH[•] (< 10⁷ mol⁻¹.L.s⁻¹)[212]. Des sous-produits d'oxydation toxiques peuvent de plus être générés.

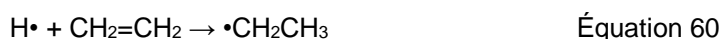
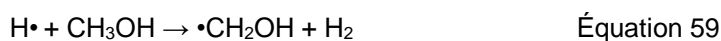
Les PRAs combinent un agent réducteur avec un procédé d'activation pour générer des radicaux réducteurs: SO₂^{•-}, SO₃^{•-}, HS^{•-}, e⁻_{aq} et H[•] [29]. Les agents réducteurs sont généralement le sulfite (SO₃²⁻), dithionite (S₂O₄²⁻), sulfide (S²⁻), iodure de potassium (KI) ou l'ion ferreux (Fe²⁺). Les procédés d'activation sont les UV, les US, les micro-ondes et les faisceaux d'électrons.

L'électron aqueux (e⁻_{aq}) présente un fort pouvoir réducteur avec un potentiel de -2,9 V. Il peut réagir rapidement avec de nombreuses espèces oxydées y compris celles comportant des liaisons carbone – halogène [211].

L'électron aqueux agit comme un nucléophile avec les molécules organiques et sa réactivité est grandement améliorée par la présence de substituants électrophiles adjacents à des doubles liaisons alcènes ou liés à des cycles aromatiques [37]. Une réactivité accrue est aussi rapportée lorsque les molécules organiques contiennent des atomes d'halogène substituants, auquel cas l'anion formé élimine rapidement l'ion halogène [37] :



L'atome hydrogène a un potentiel de réduction (-2,3 V) inférieur à l'électron aqueux et les mécanismes de réduction sont souvent différents [37]. Il réagit avec les composés organiques en extrayant un atome d'hydrogène de molécules saturées comme présenté ci-après [37] :



Le couplage UV/sulfite est un des procédés de réduction les plus attractifs [211, 213]. Le pic d'absorption maximale des sulfites se situe à 276 nm [29].

Les espèces générées diffèrent selon le pH de mise en œuvre [211] :



L'anion radical sulfite pourrait agir comme oxydant ou réducteur car il peut accepter un électron pour former du sulfite ou donner un électron et réagir avec de l'eau pour former du sulfate [214].

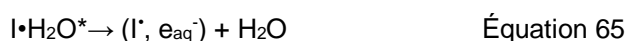
Sheikhmohammadi, Yazdanbakhsh [215] ont étudié l'efficacité de ce couplage pour augmenter la biodégradabilité du 2,4,6-trichlorophénol (TCP) en amont d'un traitement biologique. Les taux de dégradation et de minéralisation étaient de 100 et 30% respectivement pour les conditions opératoires optimales (pH 7,0; [sulfite] / [TCP] = 3,1; Irradiation UV de 87 μW cm⁻²; 2 mg/L d'oxygène dissous et un temps de réaction de 80 min). La concentration initiale de TCP était de 250 mg/L correspondant à une DCO de 363 mg/L. Un post-traitement biologique a été utilisé pour dégrader la DCO résiduelle jusqu'à une valeur de 37 mg/L (12 h d'aération). Cette étude a montré que la présence d'oxygène dissous

impacte fortement les performances de la réaction de réduction [215]. Il inhibe l'action des électrons aqueux en réagissant selon l'équation suivante :



D'autres composés ont été reconnus comme inhibiteurs pour ces procédés de réduction à l'exemple de l'azote oxydé (nitrite et nitrate) [216] et des acides humiques [213]. Au contraire les ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-) à la concentration de 2-8 mmol/L n'ont pas impacté les performances de dégradation des bromates [213].

Le couplage KI/UV (254 nm) a été étudié pour la dégradation des composés perfluoroalkyliques. L'iode en présence d'UV forme un complexe cage dans l'eau qui peut ensuite se dissocier en e_{aq}^- et I^{\bullet} selon les équations suivantes [217] :



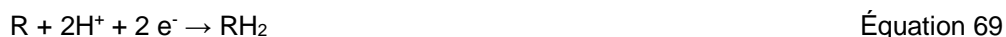
Les essais laboratoire réalisés à partir d'un effluent industriel ont montré que près de 96% du PFOA était éliminé après 12h d'irradiation en présence d'iodure de potassium (0,3 mM). Un pH de 9 était appliqué pour limiter la production de gaz à effet de serre (hydrocarbures iodés, CHF_3 et C_3F_6). Un inertage du réacteur à l'azote était nécessaire pour éviter la consommation des électrons aqueux par l'oxygène. Les rendements d'élimination des autres acides perfluorés ont été mesurés entre 38,3% et 62,0% [217].

La nature des sous-produits formés et la vérification via une méthode de marquage isotopique ont permis d'identifier deux principales voies de défluoration du PFOA : le clivage direct des liaisons C – F attaquées par des électrons aqueux en tant que nucléophile; et l'élimination progressive du CF_2 par irradiation UV et hydrolyse [217].

Cas particulier de l'électro-réduction

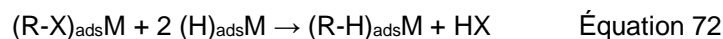
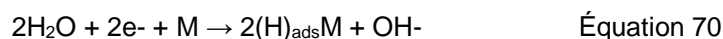
L'électrochimie peut être utilisée en tant que procédé réducteur. Ce procédé est basé sur l'hydrogénéolyse électrocatalytique, dans laquelle des atomes d'hydrogène chimisorbés générés sur la cathode par électrolyse de l'eau provoquent la rupture des liaisons carbone-halogène des contaminants [218, 219]. La réduction des aldéhydes, des cétones et des composé organohalogénés conduit à la formation d'alcools et d'hydrocarbures moins toxiques [119].

Les mécanismes de réduction des composés organiques sont présentés ci-après [119, 220]:



La déchloration efficace du 2-chlorophénol a été réalisée par réduction électrochimique à l'échelle du laboratoire. Des rendements de déchloration de 100% avec production de phénol ont été obtenus avec des électrodes en Pd-Ni / Ti pour un potentiel de -0,40 V Ag/AgCl_s [219]. L'auteur prévoit de tester l'efficacité de ce procédé en couplage avec une dénitrification biologique pour finaliser la dégradation [219].

Les contaminants sans liaison C-H peuvent être dégradés par des réactions successives de déhalogénéation [221]. L'hexachlorobenzène (C_6Cl_6) a été éliminé à 53% et 43% avec respectivement l'utilisation de cathodes en zinc et en acier inoxydable [222]. La réduction par perte successive d'atome de chlore a été identifiée comme la principale voie de dégradation [222] :



Avec « M » l'électrode

Les mécanismes de dégradation et par conséquent les intermédiaires de réaction générés dépendent des électrodes utilisées [222].

L'électro-réduction fait face à des contraintes réelles, la principale étant la compétition avec la réduction de l'eau en hydrogène et la réduction de l'oxygène qui limitent l'efficacité du courant et augmentent les coûts. Le développement de réacteurs permettant le passage de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote puis industrielle reste encore à réaliser [220].

Synthèse sur les procédés de réduction avancés

Les procédés de réduction avancée doivent faire l'objet de recherches complémentaires pour envisager un futur développement. De nombreux domaines doivent encore être explorés pour mieux appréhender l'impact de l'oxygène, de la force ionique et de la matière organique naturelle sur les performances de dégradation [214]. Un inertage des réacteurs de traitement pourrait être nécessaire pour limiter les inhibitions liées à l'oxygène.

Les mécanismes de dégradation mis en jeu ne sont pas encore bien identifiés [214] et la connaissance des sous-produits de réduction est nécessaire. Les futures recherches devraient évaluer les possibilités de couplage des procédés de réduction avec d'autres procédés et en particulier les biotraitements pour l'élimination des sous-produits de dégradation [211].

12. Comparatif technico-économique et environnemental des procédés de traitement

12.1. Comparatif des procédés d'oxydation avancée

12.1.1. Conditions d'application des procédés d'oxydation avancée

Le Tableau 26 synthétise les données relatives aux conditions d'application des procédés d'oxydation avancée. Le niveau de développement technologique des procédés est estimé par l'indice TRL (ou Technology Readiness Level) dont l'échelle d'évaluation est présentée en Annexe 2. Les niveaux de maturité sont découpés comme suit :

- Echelle laboratoire : TRL 1 à 4
- Echelle pilote : TRL 5 à 7
- Echelle industrielle : TRL 8 et 9

Les données affichées dans la colonne « indicateur économique » sont présentées à titre d'exemple et peuvent varier fortement en fonction des matériels mis en œuvre, des débits appliqués et de la nature de l'effluent à traiter (organiques et inhibiteurs).

Tableau 26. Conditions d'application des procédés d'oxydation avancée (Compilation RECORD 2020)

Catégorie	Procédés	Maturité (TRL)	Application				Facteurs favorables	Facteurs défavorables	Indicateur économique
			Cible / polluants	Concentration DCO g/L	pH	Durée (min)			
Chimique	O ₃	TRL: 9	DCO	< 5 g/L	pH basique si voie radicalaire	10	Effluent basique	Présence volatils (risque stripping) Présence de bromures Formation de sous-produits d'oxydation Composés sans liaison CH	3,4 à 29,6 €/kg DCOe [223] ¹¹ 56,5 €/kg DCOe [224] ¹²
	O ₃ /H ₂ O ₂ (perozone)	TRL: 9	Pesticides, composés organiques traces [28]	< 5 g/L	pH neutre / basique	10 [28]	Effluent basique Nécessité de désinfection	Présence volatils (risque stripping) Composés sans liaison CH [28]	45,7 €/kg DCOe [224] ¹²
	H ₂ O ₂ /Fe (II) (Fenton)	TRL: 9	Phénols, huiles, cyanures, DCO, couleur [28]	2 – 30 g/L	pH acide	30-60 [28]	Effluent acide DCO > 0,8 g/L	Absence d'exutoire pour les boues Composés sans liaison CH [28]	1,7 à 2,5 €/kg DCOe
Photochimique	O ₃ /UV	TRL: 9	COV, DCO, complexes cyanurés, complexants [28]	< 1 g/L	pH neutre	20-180 [28]	Nécessité de désinfection Faible charge	Présence volatils (risque stripping) Turbidité/couleur Composés sans liaison CH [28]	22,1 €/kg DCOe [223] ¹¹
	H ₂ O ₂ /UV	TRL: 9	Pesticides, solvants, phénols, cyanures, COT [28]	< 1 g/L	pH neutre	1-180 [28]	Nécessité de désinfection Faible charge	Turbidité/couleur Alcalinité [28] Composés sans liaison CH [28]	6,5 à 79,9 €/kg DCOe [223] ¹¹ 0,78 kWh/m ³ [114]
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	TRL: 8	Composés organiques chlorés volatils [28]	< 1 g/L	pH neutre	40-120 [28]	Nécessité de désinfection Faible charge	Coûts	7,6 à 27,0 €/kg DCOe [223] ¹¹
	H ₂ O ₂ /Fe(II)/UV	TRL: 8	Solvants, hydrocarbures [28]	< 1 g/L	pH acide	60-90 [28]	Effluent acide Faible charge	Absence d'exutoire pour les boues Coûts	4,3 à 17,3 €/kg DCOe [223] ¹¹

¹¹ Les coûts affichés pour la référence (Pazdzior, 2018) sont issus de données extrapolées à partir de résultats laboratoires obtenus à partir d'effluents textiles. Ils intègrent les coûts des réactifs et la consommation énergétique.

¹² Hors cout personnel

Catégorie	Procédés	Maturité (TRL)	Application				Facteurs favorables	Facteurs défavorables	Indicateur économique
			Cible / polluants	Concentration DCO g/L	pH	Durée (min)			
Catalytique	Catalyseur/UV	TRL: 8	COT [28], COV [28], phytosanitaires	< 0,05 g/L	pH acide à basique	25-140 [28]	DCO < 50 mg/L	Turbidité/couleur Faibles cinétiques	Non connu
	O ₃ /Catalyseur	TRL: 8	Organiques chlorés, COT, pesticides, DCO [28]	< 5 g/L	pH neutre	10-110 [28]	Présence d'inhibiteurs de radicaux	Peu de références	Non connu
	O ₃ /UV/Catalyseur	TRL: 8	Organiques chlorés, COT, pesticides, DCO	< 1 g/L	pH neutre	10-110	Faible charge	Turbidité/couleur Peu de références	Non connu
Electrochimique	Electro-oxydation	TRL: 8	Composés aromatiques	<100 g/L	pH acide à basique	20-180	Conductivité > 2 mS/cm DCO élevée	Formation de sous-produits d'oxydation	7,2 à 14,0 €/kg DCOe 55 et 71 kWh/kg DCOe
	Electro-fenton	TRL: 8 Fered fenton TRL : 5	Composés aromatiques	<100 g/L	pH acide	20-120	Conductivité > 2 mS/cm DCO élevée	Le procédé conventionnel avec électro-génération de H ₂ O ₂ n'est pas commercialisé	15-64 kWh/kg DCOe [223] ¹¹
Sonochimique	US	TRL: 3	Polluants volatils ou hydrophobes	NC	Dépendant cible	20-300	Polluants volatils ou hydrophobes	Non commercialisé	90,9 à 493,6 €/kg DCOe [223] ¹¹
	Ultrasons en couplage	TRL: 3	Polluants volatils ou hydrophobes	NC	Dépendant cible	20-180	Polluants volatils ou hydrophobes	Non commercialisé	Non connu
Physique	Décharge plasma	TRL: 5	NC	NC	NC	< 30 min		Non commercialisé	Non connu
	Rayonnement γ	TRL: 5	NC	NC	NC	< 30 min		Non commercialisé	Non connu
	Faisceaux d'électrons	TRL: 8	pesticides, hydrocarbures, médicaments, hormones, organohalogénés, dioxine, PCB	< 1 g/L	pH acide à basique	< 10 s	Présence de polluants oxydés (réduction avancée) Débit élevé et faible charge	Peu de retours d'expériences	2 kWh/m ³ , DCO éliminée non connue [210]

Catégorie	Procédés	Maturité (TRL)	Application				Facteurs favorables	Facteurs défavorables	Indicateur économique
			Cible / polluants	Concentration DCO g/L	pH	Durée (min)			
	Micro-ondes	TRL: 3	NC	NC	NC	Non connu		Non commercialisé	Non connu

NC : Non connu

Les coûts d'investissements et de fonctionnement sont les premiers critères de décision quant aux domaines d'application d'un procédé. Un effluent concentré présentera préférentiellement un faible débit pour que le traitement soit économiquement viable. Considérant ce critère économique, la Figure 28 est proposée pour identifier les domaines d'application privilégiés des principaux POAs.

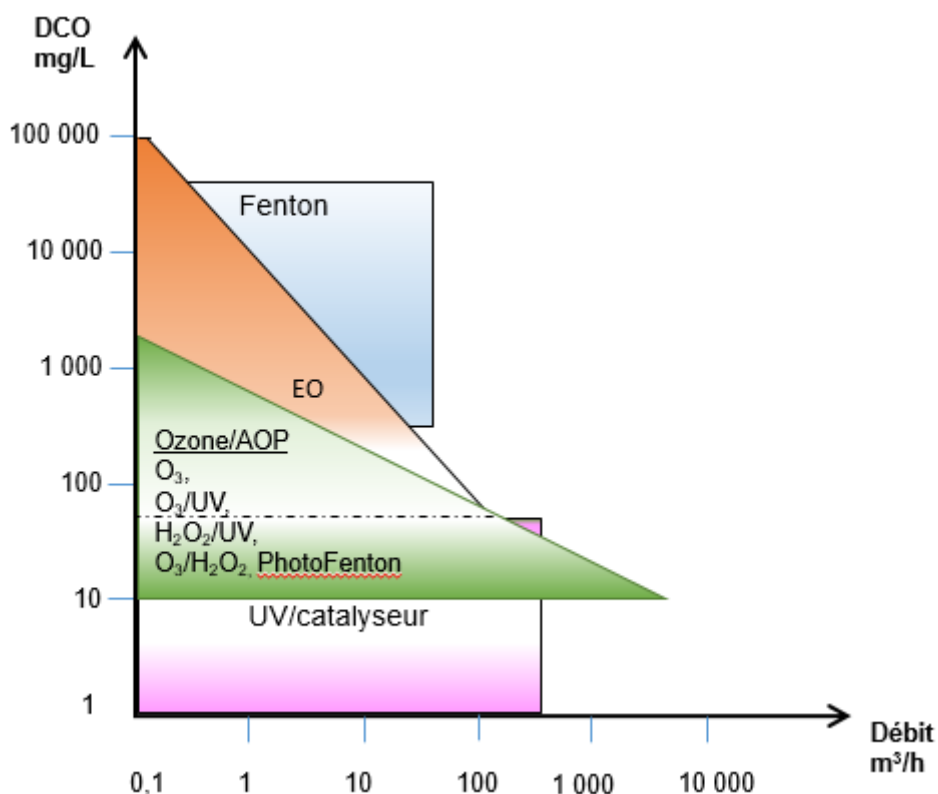


Figure 28. Domaines d'application des POAs en fonction du débit et la concentration en DCO [32, 225, 226] (Compilation RECORD 2020)

Les POAs chimiques avec ozone ou UV seront généralement limités au traitement d'effluents peu chargés avec des concentrations en DCO inférieures à 5 voire 1 g/L. Il est toutefois possible de traiter des concentrations beaucoup plus élevées à l'exemple de la société Enviolet qui propose des solutions d'oxydation UV jusqu'à des concentrations de 100 g/L DCO.

Le procédé Fenton est généralement limité aux concentrations de 30 g/L de DCO tandis que l'électro-oxydation pourrait être appliquée jusqu'à des concentrations de 100 g/L pour les plus petits débits.

12.1.2. Critères d'évaluation des procédés d'oxydation avancés : exemple de cotation

Les procédés d'oxydation présentent des caractéristiques propres et leur comparaison n'est pas aisée du fait qu'ils ne sont pas pressentis pour les mêmes applications (Tableau 26, Figure 28). Une approche multicritères est proposée pour évaluer et comparer les principaux POAs. L'approche développée a été adaptée de la publication de Fast, Gude [227] et se base sur l'évaluation des performances des procédés sur des critères techniques, environnementaux et économiques. Différents points clés ont été définis selon ces catégories de critères. Une base de cotation est aussi proposée pour faciliter la notation et permettre la reproductibilité de cette démarche. Les différents critères, points clés ainsi que la base de cotation sont listés dans le Tableau 27.

Tableau 27. Méthodologie appliquée pour la cotation des procédés (RECORD 2020)

Critères	Points clés évalués	Base de cotation
Techniques	Niveau de développement Fiabilité technique Performances Flexibilité/adaptabilité Niveau de complexité pour l'opérabilité	Nombre d'unités industrielles Fiabilité matériel Efficacité élevée et constante dans le temps Flexible en terme de variation de débit et de charge à traiter Basée sur le nombre de procédés et leur aspect innovant
Environnementaux	Consommation énergétique Toxicité Déchets	Electricité Génération de sous-produits d'oxydation ou rejets de produits chimiques Production de boues
Economiques	Coûts de fonctionnement Coûts d'investissement	Coûts Coûts

La cotation est réalisée en appliquant une note allant de 1 à 5. Les notes les plus élevées correspondent aux meilleures performances.

Cette méthodologie est appliquée pour comparer les principaux procédés d'oxydation que sont les couplages H₂O₂/UV, O₃/UV, l'électro-oxydation, le procédé Fenton et l'ozonation. Le cas d'étude utilisé est un effluent (débit de 60 m³/h) contenant du phénol (235,3 mg/L) éliminé à 90% par le procédé évalué. Ces hypothèses ont été retenues pour permettre l'accès aux données de coûts relatives au traitement d'un même effluent. Ces données, accessibles dans la publication de Mahamuni and Adewuyi [178], sont reprises dans l'étude réalisée par Fast, Gude [227]. Elles ont été complétées des données de coûts collectées pendant l'étude pour les procédés d'électro-oxydation et Fenton. L'ensemble des coûts ainsi que la méthodologie de calcul utilisée sont détaillés en annexe 3. La cotation des critères économiques s'appuie sur ces résultats.

Le coût global de traitement, calculé pour chacun des procédés étudiés, est présenté en Figure 29.

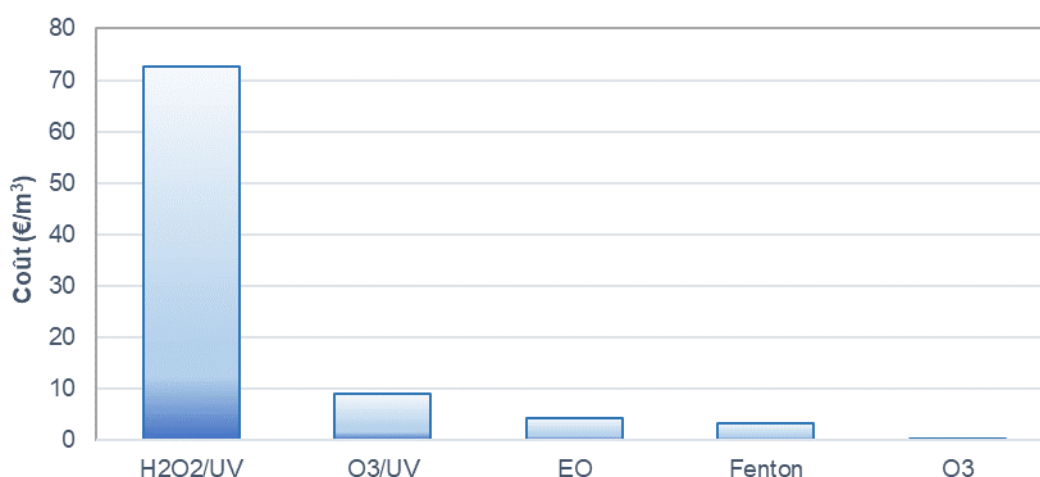


Figure 29. Coût de traitement du phénol (90% d'élimination) au débit de 60 m³/h en considérant les coûts de fonctionnement et d'investissement (amortissement de 7% sur 30 ans).

Les résultats de cette évaluation réalisée pour la dégradation du phénol montrent que le procédé H₂O₂/UV présente le coût le plus élevé. Ceci est essentiellement lié à la consommation de produits chimiques (H₂O₂). A l'inverse, l'ozonation présente le coût le plus faible.

La cotation des critères techniques et environnementaux est réalisée en s'appuyant sur les données inventoriées dans le Tableau 26 et la cotation des POAs réalisée par [227]. Les points clés utilisés pour la cotation sont développés ci-après :

- Niveau de développement
L'ozonation est le procédé le plus répandu, il obtient la note de 5. Le procédé d'électro-oxydation qui a été développé récemment et connaît encore peu de références industrielles obtient la note la plus faible.
- Fiabilité technique
Les procédés utilisant l'irradiation UV nécessitent d'entretenir et de remplacer périodiquement les lampes. La fiabilité du process est, de plus, dépendante de l'encrassement des tubes et de la puissance délivrée par la lampe qui diminue avec le nombre d'heures de fonctionnement. Les procédés O₃ et H₂O₂ fonctionnant avec UV obtiennent une note plus faible que ceux fonctionnant sans UV. Le procédé Fenton obtient une note de 3 en raison des opérations de maintenance nécessaire pour la régulation du pH, l'agitation, l'injection de produits chimiques, la séparation et le conditionnement des boues. L'électro-oxydation obtient une de 2 pour prendre en compte les opérations de maintenance des électrodes et les potentiels problèmes qui pourraient être rencontrés (moussage par exemple) sur un procédé qui compte aujourd'hui un nombre limité de références industrielles.
- Performances
L'ozone obtient une note de 3. Ses performances sont en-deçà des procédés en couplages en raison de sa sélectivité. Seul le couplage H₂O₂/O₃ obtient une note de 5. Les performances de traitement et les cinétiques de traitement son augmentées par rapport à l'ozone seul. Les procédés fonctionnant avec UV obtiennent une note de 4 en raison des limitations liées à la coloration et à la turbidité des effluents à traiter qui limitent la transmittance des UV. Le procédé Fenton obtient une note de 3. Les performances du Fenton nécessitent de réguler précisément les doses de produits chimiques et le pH de la réaction. Une mauvaise séparation des boues peut de plus pénaliser la qualité de l'eau traitée. Pour l'EO, une note de 2 a été retenue du fait que peu de retours d'expériences permettent aujourd'hui de connaître l'efficacité du procédé en conditions réelles et sa fiabilité dans le temps.
- Flexibilité/adaptabilité
Les procédés fonctionnant avec UV obtiennent la note la plus faible (3) en raison des limitations liées à la transmittance des UV. Les autres procédés obtiennent la note de 3,5. L'EO fonctionne exclusivement à l'électricité ce qui permet d'augmenter la densité de courant ou la durée du traitement pour s'adapter aux charges ou débit à traiter. De même, des adaptations des doses de produits chimiques (H₂O₂ et/ou Fer) ou des quantités d'ozone appliquées peuvent être réalisées pour les procédés O₃, H₂O₂/O₃ et fenton.
- Niveau de complexité pour l'opérabilité
Le procédé Fenton obtient la note de 3 en raison du nombre d'opérations nécessaire au process et en particulier le dosage de produits chimiques et la séparation des boues.
- Consommation énergétique
La cotation est réalisée à partir des consommations énergétiques des procédés détaillés en annexe 3. Le procédé Fenton obtient la note la plus élevée, les consommations énergétiques étant seulement liées au fonctionnement des pompes, agitateurs et à la déshydratation des boues.
- Toxicité
La cotation utilisée est tirée de la publication de Fast, Gude [227]. Cette toxicité est liée à la production de sous-produits d'oxydation et au potentiel rejet de fer pour le procédé Fenton.
- Déchets
Le procédé Fenton obtient la note la plus faible en raison des boues produites par le procédé.
- Coûts de fonctionnement et d'investissement : La cotation est réalisée à partir des coûts calculés et détaillés en annexe 3.

Les résultats de la cotation sont présentés dans le Tableau 28.

Tableau 28. Résultats de l'évaluation technico-économique des procédés d'oxydation avancée.
Evaluation adaptée de [227]

	O3	H2O2/O3	O3/UV	H2O2/UV	Fenton	EO
Critères techniques	3,9	4,1	3,4	3,6	3,3	3,1
Niveau de développement	5,0	4,0	3,0	4,0	4,0	2,0
Fiabilité technique	4,0	4,0	3,0	3,0	3,0	2,0
Performances	3,0	5,0	4,0	4,0	3,0	4,0
Flexibilité/adaptabilité	3,5	3,5	3,0	3,0	3,5	3,5
Niveau de complexité pour l'opérabilité	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	4,0
Critères environnementaux	3,7	3,7	3,0	3,3	2,7	3,3
Consommation énergétique	4,0	3,0	2,0	2,0	5,0	3,0
Toxicité	2,0	3,0	2,0	3,0	2,0	2,0
Déchets	5,0	5,0	5,0	5,0	1,0	5,0
Critères économiques	5,0	4,0	3,5	1,5	4,5	4,0
Coûts de fonctionnement	5,0	4,0	3,0	1,0	4,0	5,0
Coût d'investissement	5,0	4,0	4,0	2,0	5,0	3,0
Moyenne Score	4,2	3,9	3,3	2,8	3,5	3,5

Le procédé O₃ obtient les meilleurs résultats avec une moyenne de 4,2 suivi du couplage H₂O₂/O₃ qui obtient la note de 3,9. Les autres procédés ont des notes proches comprises entre 2,8 et 3,5.

L'ozonation apparaît comme la meilleure solution de traitement pour cette simulation réalisée à partir d'un effluent phénolé. Cette conclusion ne sera pas valable pour tout type d'effluent et en particulier en présence de molécules réfractaires à l'ozone. Les couplages de procédés générant des radicaux hydroxyles permettent d'élargir le spectre des molécules oxydables mais aussi d'augmenter les cinétiques de traitement.

Cette cotation a pour objectif d'apporter des éléments de comparaison des procédés pouvant aider à la décision. Le choix du procédé se fera en fonction de l'effluent à traiter (débit, charge, nature des polluants) et du contexte local. L'absence d'exutoire pour les déchets pénalisera par exemple le procédé Fenton, alors qu'au contraire un coût d'énergie élevé le favorisera.

Il faut toutefois préciser les limites de cet exercice et des résultats obtenus qui peuvent être discutables sur certains points :

- Les coûts considérés sont liés au traitement d'un effluent en particulier (nature, débit) et sont pour partie liés à des performances et consommations (ozone, H₂O₂, UV) obtenues en laboratoire [178]. Ces coûts seraient abaissés à l'échelle industrielle notamment au niveau des consommations électriques liées aux lampes UV. Les conclusions peuvent de plus être différentes selon la charge à traiter. Barndok, Hermosilla [87] ont par exemple calculé que lorsque la charge en DCO est faible, le procédé photo-fenton peut concurrencer l'ozonation mais présente ensuite des coûts plus élevés en raison d'une consommation énergétique excessive.
- Les critères techniques, environnementaux et économiques étudiés ont un même poids dans la note globale. Aucune pondération n'a été réalisée. Ce choix peut être discuté.

La méthodologie proposée permet toutefois de définir des critères techniques, environnementaux et économiques pouvant être retenus dans une démarche de choix.

12.2. Ozonation/POAs vs traitements conventionnels : adsorption sur charbon actif et procédés membranaires

12.2.1. Présentation des procédés étudiés

SUEZ [15] a inventorié les technologies adaptées au traitement tertiaire de la DCO dure, il s'agit de l'oxydation, du couplage oxydation/traitement biologique, de l'adsorption et de la filtration membranaire (nanofiltration et osmose inverse) [15].

L'évapo-concentration peut être citée pour compléter la liste des technologies applicables au traitement de la DCO dure. Cette technologie n'est, toutefois, généralement pas appliquée en traitement tertiaire mais plutôt réservée au traitement de faibles débits concentrés en DCO [8].

Ce volet de l'étude vise à présenter ces technologies, les comparer et définir leur domaine d'applicabilité. Il s'agit en particulier d'orienter le choix du traitement en fonction de l'effluent à traiter et d'évaluer les complémentarités de ces procédés.

✚ POA et ozonation

Les procédés d'oxydation avancés et l'ozonation sont présentés dans les § 4. à 10.

✚ L'adsorption

L'adsorption consiste à fixer de manière plus ou moins réversible des ions ou molécules à la surface d'un solide poreux. Les phénomènes d'adsorption mis en jeu dépendent de la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Celles-ci peuvent être physiques (physisorption) par l'intermédiaire de forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation [228] ou chimiques (chimisorption) lorsqu'un transfert d'électrons intervient créant des interactions fortes comme des liaisons covalentes.

Le processus d'adsorption peut être décomposé en quatre étapes [229] (Figure 30) :

- (1) Transfert de matière externe,
- (2) Diffusion de l'adsorbat dans les macropores et mésopores du grain d'adsorbant, généralement de la surface jusqu'à l'entrée des micropores,
- (3) Transfert de matière interne microporeux,
- (4) Adsorption de l'adsorbat : physisorption ou chimisorption.

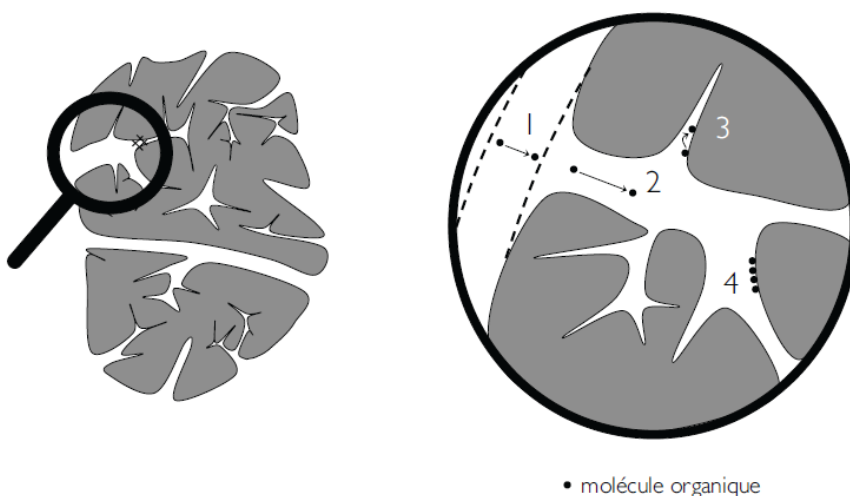


Figure 30. Représentation schématique du phénomène d'adsorption à l'intérieur d'un grain d'adsorbant [229]

Le charbon actif est reconnu comme l'adsorbant le plus efficace en raison de son importante surface spécifique (400 à 2 000 m²/g [228]). Il est obtenu par carbonisation de matières végétales (bois, tourbe, noix de coco...).

En traitement d'eau, le charbon actif est utilisé pour éliminer les goûts, odeurs, les matières organiques solubles et les micropolluants (phénols, métaux lourds, hydrocarbures, détergents, pesticides...). La performance de fixation des polluants est dépendante de la nature des polluants à éliminer (polarité, poids moléculaire, solubilité, concentration), du matériau adsorbant et des conditions de mises en œuvre (temps de contact, fréquence de réactivation, température, pH...).

Ce procédé n'est pas destructif puisqu'après saturation des sites actifs, le charbon doit être réactivé ou éliminé.

Le charbon actif est utilisé soit :

- Sous forme de grains dans un lit filtrant (CAG : Charbon Actif en Grains). Les unités fonctionnant en continu seront généralement équipées de plusieurs filtres pour permettre la continuité du traitement lors des interventions sur un filtre (phase de détassage/lavage pour le décolmatage du filtre, changement du charbon actif...).
- Sous forme de poudre par addition dans la filière de traitement de l'eau (CAP : Charbon Actif en Poudre). Une étape de séparation est alors nécessaire pour recirculer ou éliminer le CAP de la filière eau. Différents procédés permettent de réaliser cette séparation à l'exemple de la filtration sur sable et de l'ultrafiltration. Le CAP présente un coût 2 à 3 fois plus faible que le CAG [230]. Il ne peut en revanche pas être réactivé et est généralement éliminé par incinération. Le CAP est par conséquent utilisé principalement à faible dosage ou pour des usages ponctuels (écrêtage de pollution).

La filtration membranaire

La filtration membranaire est aussi un procédé non destructif qui permet de séparer, à travers une membrane, un effluent en deux flux, l'un épuré (perméat) et l'autre concentré (rétentat). Différentes technologies membranaires peuvent être appliquées selon la taille des espèces à éliminer (Figure 31).

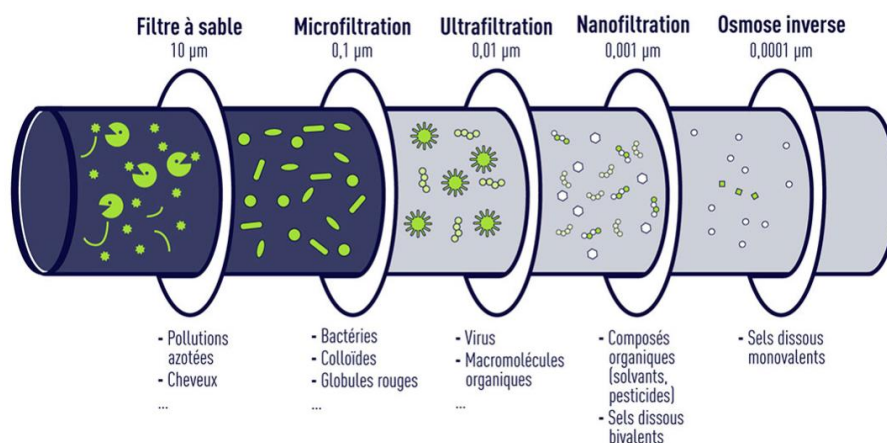


Figure 31. Rétention des micropolluants par filtration membranaire. Schéma tiré de [231]

Les procédés membranaires les plus adaptés à la séparation de la DCO dure sont la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) [8]. Des prétraitements poussés sont nécessaires en amont pour éviter le colmatage des membranes. L'ultrafiltration est généralement appliquée. La mise en œuvre d'une filtration membranaire se justifie lorsqu'un recyclage ou une réutilisation de l'eau traitée est nécessaire [8].

12.2.2. Performances

AOP et ozonation

Des expérimentations ont été menées dans le cadre du projet Micropolis pour évaluer l'aptitude de 42 micropolluants à être dégradés par l'ozone [232]. Les résultats obtenus ont permis de classer les polluants selon leur réactivité avec l'ozone moléculaire (Tableau 29).

Tableau 29. Classement de micropolluants selon leur réactivité avec l'ozone moléculaire [232].

Action – Rapide $kO_3 > 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Action – intermédiaire $10^3 < kO_3 < 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Action – lente $kO_3 < 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Sulfaméthoxazole	Progestérone	Kétoprofène
Propranolol	Erythromycine	Diazépam
Salbutamo	Cortisol	Acide fénofibrique
Sotalol	Clarithromycine	Cyclophosphamide
Triméthoprime	Isoproturon	Atrazine
Carbamazépine	Androsténédione	Simazine
Clindamycine	Cortisone	Imidaclopride
Diclofénac	Epitestostérone	Diuron
17 β Estradiol	Testostérone	Androstérone
Estrone	Acébutolol	Diméthoate
17 α Ethinyl Estradio	Métoprolol	Déxaméthasone
17 α Estradiol	Lévonorgestrel	Métronidazole
	Estriol	
	Théophylline	
	Noréthisterone	
	Pirimicarb	
	Ofloxacin	
	Aténolol	

Ces résultats ont permis de classer les polluants selon la voie d'oxydation la plus adaptée [232] :

- oxydation directe de l'ozone (groupe action rapide),
- oxydation directe par l'ozone avec des doses d'ozone assez fortes (groupe action intermédiaire),
- oxydation indirecte par des procédés d'oxydation avancée pour les polluants du 3^{ème} groupe qui réagissent lentement avec l'ozone.

Les POAs présentent des performances de traitement supérieures à celles de l'ozone pour certains polluants organiques (BTEX, AOX...), polluants émergents et pathogènes comme cela est représenté schématiquement sur la Figure 32 [92].

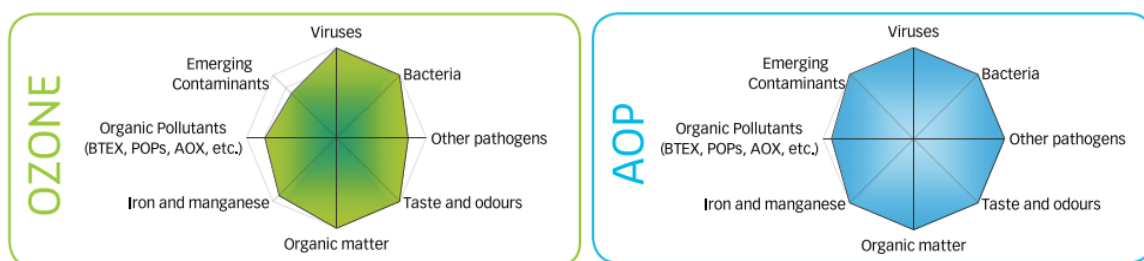


Figure 32. Comparaison des performances de traitement de l'ozone et des procédés d'oxydation avancés. Schémas tirés de [92]

Les POAs seront étudiés préférentiellement pour le traitement des polluants du 3^{ème} groupe. D'autres polluants cibles ont été identifiés par SUEZ : 1,4 dioxane, MTBE, N nitrosodiméthylamine, hormones, atrazine, geosmin et 2 Methylisoborneol [92]

L'intérêt des POAs en sortie de station d'épuration urbaine a été évalué au cours du projet Armistiq [72, 233]. L'ozone seul a permis d'éliminer 2/3 des micropolluants avec des rendements de plus de 70%. Le couplage O₃/H₂O₂ a permis d'augmenter de 20% le nombre de substances organiques bien éliminées (R>70%) par rapport à l'ozone seul sans toutefois augmenter le nombre de substances très bien éliminées (R>90%) [72]. **Les POAs n'auraient par conséquent que peu d'intérêt pour les eaux usées urbaines comparativement à une simple ozonation [234]. Ils sont en revanche pertinents en présence de molécules réfractaires à l'ozone.**

Certaines molécules restent toutefois problématiques à l'exemple des composés organiques chlorés et fluorés qui sont difficilement éliminés par oxydation. C'est le cas des composés fluorés de type PFOA et PFOS qui sont éliminés avec des rendements inférieurs à 10% pour le PFOA et 10-50% pour le PFOS [235]. Peu de différences de performances sont observées selon les POAs sur ce type de composés [235].

Hormis les performances de dégradation, la principale limite liée aux procédés d'oxydation concerne la formation de sous-produits d'oxydation potentiellement plus toxiques que les molécules initiales à l'exemple du bromate, chlorate et des produits organochlorés. Il est généralement possible d'éliminer ces sous-produits par la mise en place d'un traitement biologique en aval de l'étape d'oxydation [236].

Charbon actif

Les performances d'adsorption dépendent de la nature des molécules à fixer : structure chimique, poids moléculaire, taille, solubilité, hydrophobicité (log Kow), polarité, coefficient de partage (KD), tension de vapeur et concentration [237].

Les charbons actifs présentent une surface essentiellement non polaire hormis une légère polarité qui peut se produire par une oxydation de surface [228]. En conséquence, ils adsorbent préférentiellement les composés organiques non polaires ou faiblement polaires [228]. L'adsorption est ainsi plus efficace sur les composés non polaires faiblement solubles dans l'eau (non hydrophile) que sur les composés polaires [238]. Le poids moléculaire est aussi un paramètre influent puisque le charbon actif a une faible affinité d'adsorption pour les composés organiques de faible poids moléculaire et de très hauts poids moléculaire [239].

Parmi les substances réfractaires au traitement biologiques (liste présentée au § 3.2.2.) certaines substances sont peu ou pas adsorbables à l'exemple du glyphosate, chlorure de vinyle, trichloroéthane-1,1,2, diméthoate et du 1,2-dichloroéthane [238].

Au contraire, certains composés sont très bien éliminés par adsorption sur charbon actif [238, 239]:

- pesticides et herbicides (Metazachlore, Carbofuran, 2,4-D, Alachlore, Atrazine, Aldrine, Dieldrin, endrine, diuron, isoproturon, pentachlorophénol et Simazine),
- solvants aromatiques (Benzène, toluène, Nitrobenzènes, xylènes),
- aromatiques chlorés (PCBs, Chlorophénols),
- HAP (Acénaphthène, Benzopyrènes, anthracène, chrysène, naphthalène),
- chlorés non aromatiques (tétrachlorure de carbone, Trichloroéthylène)

Les performances d'élimination des composés fluorés sont moyenne à élevées avec des rendements de 64 ± 11% pour le PFOS et 45 ± 19% pour le PFOA [240]. Des rendements supérieurs (> 90%) ont été reportés par l'association américaine des travaux sur l'eau [235]. Le PFOS est mieux adsorbé que le PFOA du fait qu'il présente un nombre supérieur de liaisons C – F [143].

Des essais en laboratoire sont nécessaires pour définir la qualité du charbon la plus adaptée en fonction de l'effluent traité. Les performances de traitement seront évaluées de même que la dose de charbon la plus adaptée et le temps de contact optimum. Ces données permettront d'évaluer les coûts de fonctionnement et d'investissement.

En règle générale, ce procédé ne pourra pas être adapté aux effluents présentant une concentration en DCO supérieure à 500 – 1000 mg/L. Un prétraitement est nécessaire pour éliminer la matière organique non dissoute afin de protéger le lit contre les risques de colmatage et le blocage des pores par la matière organique. La DCO biodégradable sera éliminée préalablement à l'adsorption pour limiter la consommation de charbon. Des phénomènes de compétitions interviennent entre polluants au niveau

des sites d'adsorption. L'élimination de substances spécifiques (micropolluants) nécessite que la charge organique de l'effluent soit faible ($\text{COD} \leq 5\text{-}10 \text{ mg/L}$) pour éviter cette adsorption compétitive [84].

Les performances de traitement sont dépendantes de la nature de l'effluent mais aussi de paramètres de dimensionnement et des conditionnements d'exploitation. La vitesse de passage sur le filtre, sa hauteur et la fréquence de renouvellement du charbon sont des paramètres clés pour un procédé d'adsorption. Des analyses amont/aval doivent être réalisées pour s'assurer du maintien des performances de traitement. Celles-ci diminuent avec la saturation du lit qui nécessite de renouveler le charbon actif avant que les performances de traitement se dégradent.

Procédés membranaires

Le projet Ampère a montré que l'osmose inverse a des performances d'abattement des micropolluants très élevées. Des molécules difficilement éliminées par le charbon actif et l'ozonation peuvent ainsi être retenues [241].

Tout contaminant ayant un poids moléculaire supérieur à 180 Da sera retenu par une membrane d'osmose inverse [242]. Les composés chargés négativement seront mieux retenus que les composés neutres [84].

Les composés fluorés de type PFOA et PFOS, problématique pour l'oxydation et l'adsorption, sont très bien éliminés par osmose inverse avec des rendements supérieurs à 90% [235].

Les principales limites de la filtration membranaire sont liées aux coûts de mise en œuvre et à la gestion du rétentat. L'élimination de ce déchet qui peut représenter 20 à 30% du flux traité reste problématique.

Comparatif des performances

La comparaison des performances des procédés étudiés est complexe du fait que les mécanismes d'élimination des polluants sont très différents. La filtration membranaire et l'adsorption sont des procédés séparatifs alors que les procédés d'oxydation sont des procédés destructifs. De plus, les polluants retenus par OI ou CAG sont effectivement éliminés de l'eau traitée alors que les procédés d'oxydation génèrent généralement des sous-produits d'oxydation. La minéralisation incomplète des polluants fait qu'une partie des polluants partiellement dégradés sont présents au niveau de l'effluent traité.

Les performances sont de plus très dépendantes de la matrice (salinité, type et concentrations des polluants), de la technologie et de sa mise en œuvre (type de membrane, pression appliquée, nature du charbon, cinétiques...).

Malgré ces points de vigilance, une synthèse des performances des procédés est proposée par catégorie de polluants dans le Tableau 30.

Tableau 30. Rendements d'élimination de polluants émergents et prioritaires par des procédés d'oxydation, d'adsorption et de filtration membranaire (Compilation RECORD 2020) adaptée de [241] [72]

	Filtration membranaire (OI)	Charbon actif en grains	Ozone	POA (Ozone + H ₂ O ₂)
Organométalliques [243, 244]				
Médicaments bêta-bloquants	>70% hors oxyproprenolol (30-70%) [241]	Très bien éliminés pendant toute la durée des essais (>99% mois 6) [72] Hors timolol et nadolol (30-70%) [241]	Très bien éliminés (>98%) [72]	Diminution du rendement avec ajout de H ₂ O ₂ par rapport à O ₃ seul [72]
Médicaments antibiotiques	>70% [241]	Bien éliminés pendant toute la durée des essais (>73%) [72]	Bien éliminés (>72%) [72]	Très bien éliminés O ₃ /H ₂ O ₂ (>93%). Pas d'amélioration avec excès de H ₂ O ₂ . [72]
Autres médicaments (carbamazépine, diazépam, diclofénac et érythromycine)	>70% (érythromycine non mesuré) [241]	Bien éliminés pendant toute la durée des essais (>85% mois 6) [72]	Très bien éliminés (>99%) sauf diazépam (75%) [72]	O ₃ /H ₂ O ₂ : Pas d'amélioration / O ₃ sauf pour le diazépam (+22%) [72]
Surfactants / détergents	[243, 244]	[243, 244]	[243, 244]	[243, 244]
HAP	59-72% [245] 50-91% [246] 80% Naphtalène [247] > 90% Acénaphthylène, Phénanthrène, Pyrène [248] > 90% Benzo(a)pyrène [249]	Partiellement adsorbés (faibles concentrations) Rendement diminue au cours du temps [72] 72% Benzo(a)pyrene, 94% fluorène [249] Bien adsorbés [238, 239]	Très bien éliminés (acénaphthylène, acénaphthène et pyrène >90%) ou partiellement éliminés [72]	Amélioration du rendement / O ₃ avec ajout de H ₂ O ₂ (+15 à 50%) sauf pour les HAP très bien éliminés par O ₃ seul [72]
Composés fluorés (PFOA et PFOS)	>90% [235] à 99% [240]	64 ± 11% PFOS et 45 ± 19% PFOA [240] jusqu'à >90% [235] > 90% PFOA et PFOS [250]	<10% pour le PFOA 10-50% pour le PFOS [235]	<10% pour le PFOA 10-50% pour le PFOS [235] Possible par EO (peu de données disponibles)
Pesticides urées et triazine (Atrazine, diuron, simazine, isoproturon)	>70% Simazine et Diuron [241] 84-97 Atrazine [4]	Bien éliminés pendant toute la durée des essais (>85%) [72]	Partiellement éliminés (>55%) sauf diuron, très bien éliminé (91%) [72]	Amélioration du rendement (+5 à 50%). Meilleur rendement avec excès de H ₂ O ₂ [72]
Pesticides (glyphosate, AMPA)	<30% AMPA [241] >70% glyphosate [241] > 90% glyphosate et > 95% AMPA [251]	Éliminés au début des essais. Plus du tout éliminés au mois 3 pour l'AMPA et au mois 6 pour le glyphosate [72] Non fiable, rendements élevés sur charbon neuf [251] Faibles performances [238]	>70% glyphosate [241] AMPA 63% [241] 60-99 % glyphosate et 25-95% AMPA [251]	Amélioration de l'élimination AMPA/O ₃ avec O ₃ /H ₂ O ₂ (+27%) pour AMPA avec [72] >90% UV/H ₂ O ₂ et O ₃ /H ₂ O ₂ pour glyphosate <50% pour AMPA (UV/H ₂ O ₂) [251]

Rendements d'élimination	<30%	30 – 70 %	>70%
--------------------------	------	-----------	------

Un comparatif des performances de l'ozone et du charbon actif a été réalisé dans le cadre du projet MicroPoll. Il ressort de cette étude que l'ozonation suivie d'un filtre à sable et le charbon actif (en poudre) sont efficaces pour éliminer la majorité des micropolluants avec des taux d'élimination moyens similaires. L'ozone est très efficace pour certains types de polluants tandis que le CAP a une action sur une gamme plus large de substances (mais avec des rendements plus faibles) [236]. L'ozone et le CAP permettent de réduire significativement la toxicité des effluents et présentent des coûts comparables lorsque le CAP est séparé par filtre à sable [236]. Les coûts sont plus élevés lorsque l'ultrafiltration est utilisée pour la récupération de CAP.

La combinaison du traitement O₃/charbon actif est une option pour s'affranchir du risque de rejet de sous-produits d'oxydation toxiques qui sont adsorbés par le charbon actif. Ce couplage est mis en œuvre sur des stations d'épuration urbaines en suisse [252].

12.2.3. Coûts

Ozonation et AOPs

Les ozoneurs sont alimentés par de l'air pour les faibles capacités (maximum de 75 kgO₃/h par ozoneur) et par de l'oxygène pour les besoins plus importants (200 kg O₃/h maximum par ozoneur) [28]. Les ozoneurs fonctionnant à l'air ont des consommations d'énergie plus élevées que ceux fonctionnant à l'oxygène : 13 à 20 kWh/kg O₃ contre 7 à 13 kWh/kg O₃ [28]. Il faut en revanche considérer en sus les consommations d'oxygène qui sont de l'ordre de 8,3 kg O₂/ kg O₃ [253] avec un coût de l'oxygène d'environ 0,1 €/kg [254].

Le coût d'investissement dans les générateurs d'ozone est le premier poste de dépense. RECORD [50] établit ce coût entre 30 €/(gO₃/h) (pour des capacités supérieures à 10 kg/h) et 150 €/(gO₃/h) (hors ingénierie) [50]. Cette fourchette est cohérente par rapport aux données affichées dans d'autres publications. Mendret, Azais [255] considère un ratio, établi d'après des retours de fournisseurs et fabricants d'ozoneurs, de 100 \$/(gO₃/h) pour une capacité de 1,15 kgO₃/h. Landry Carter [256] a considéré un ratio de 54 \$/(gO₃/h) correspondant à un coût d'investissement de 2 500 000 \$ pour un générateur d'ozone de 46 kgO₃/h. Ce coût qui intègre le système d'injection, d'agitation et le destructeur d'ozone résiduel a été communiqué par la société Primozone.

Charbon actif (CA)

La consommation d'énergie liée au procédé d'adsorption est faible et imputable à celle des pompes (alimentation et détassage des lits).

La consommation de charbon actif peut être estimée en première approche à partir de la charge en DCO à traiter. Elle est classiquement de 250 à 500 g DCO/kg CA et peut parfois être bien plus élevée [8]. Ces consommations ainsi que les performances de traitement peuvent être évaluées en laboratoire par des isothermes d'adsorption.

Après saturation, le charbon actif doit être remplacé. La réactivation du CAG est réalisée dans des fours à haute température. En France, la réactivation du charbon se fait dans des centres spécialisés, celle-ci est trop onéreuse pour être réalisée sur les sites utilisateurs [84].

La société Chemviron, filiale de Calgon Carbon Corporation, appartenant au groupe Kuraray exploite, à Feluy (Belgique), le plus grand centre de réactivation de charbon actif d'Europe. Le rendement de réactivation est dépendant du type de charbon et de la nature des molécules adsorbées. Il peut être relativement faible (70-90 %) pour un charbon fabriqué à partir de bois tendre (pin) alors qu'il peut atteindre 98% pour du charbon fabriqué à partir de noix de coco [257]. L'acceptation en centre de réactivation nécessitera un certificat d'acceptation préalable avec des teneurs limites à respecter pour certains paramètres tels que le soufre, chlore et fluor.

Le coût d'achat du CAG est généralement compris entre 1 et 4 €/kg. Le coût de réactivation (0,6-0,7 €/kg hors transport) est un peu plus élevé que celui de l'élimination mais amène des économies sur l'achat de charbon neuf.

Lorsqu'il ne peut pas être réactivé, le charbon doit être éliminé pour un coût de l'ordre de 0,4 à 0,5 €/kg.

Le traitement au charbon actif peut être inapplicable lorsque les flux à traiter sont élevés en raison des coûts liés au retraitement du charbon.

Les coûts d'investissement ont été identifiés par la société IRH dans le cadre d'une étude réalisée pour l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (Tableau 31). Ils sont estimatifs et 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'aménage des utilités, les prestations du personnel du maître d'ouvrage, et la mission de maîtrise d'œuvre [258].

Tableau 31. Coûts d'investissement des filtres à charbon actif [258]

Débit à traiter (m ³ /h)	Investissement (k€) hors génie civil
1 - 10	10 - 20
10 - 20	20 - 40
20 - 60	40 - 60
Electricité instrumentation	5 -10

Les coûts d'investissement sont très dépendants de la capacité de traitement. Ils s'établissent entre 50 €/m³/j pour les capacités les plus élevées (60 m³/h) contre 625 €/m³/j pour les plus faibles débits (1 m³/h).

Des coûts notablement plus élevés ont été définis par Guo, Englehardt [259]. Pour estimer le coût global d'investissement (process, charge initiale de charbon actif, tuyauteries, contrôle et instrumentation) Guo, Englehardt [259] proposent une équation reliant l'investissement au débit :

$$\text{Log (Investissement (\$))} = 0,722 \times (\text{log(débit (en m}^3\text{/j)})^{1,023} + 3,443 \quad \text{Équation 74}$$

Cette équation a principalement été définie à partir d'un outil de simulation créé par la Water Research Foundation et l'USEPA. Les coûts d'investissement s'établissent entre 350 €/m³/j pour 60 m³/h et 960 €/m³/j pour 1 m³/h.

Les coûts d'investissement sont dépendants du débit à traiter mais aussi de la composition de l'effluent qui conditionne la nature des matériaux mis en œuvre et la vitesse de passage sur les filtres (et par conséquent leur volume). Ils dépendent aussi du nombre de filtres fonctionnant en série ou en parallèle.

Osmose Inverse

La filtration par osmose inverse nécessite un prétraitement plus performant que l'adsorption et l'ozonation. Les consommations d'énergie sont élevées et l'élimination du rétentat (10 à 30%) reste problématique et impacte le coût de fonctionnement. Ce procédé est généralement mis en œuvre lorsqu'il y a une volonté de réutilisation d'eau ou des contraintes très strictes sur les rejets (seuil très bas, débit d'étiage limitant des rejets dans les cours d'eau).

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 (Tableau 32). Ces coûts sont estimatifs et 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 [258].

Tableau 32. Coûts d'investissement des membranes de NF et OI [258]

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
300 - 400	450 - 650

Les coûts d'investissement sont ainsi de 9 000 €/m³/j pour les faibles capacités (10 m³/j) à environ 1 600 €/m³/j pour les débits de 200 à 300 m³/j. Environ 25 à 30% de frais annexes sont nécessaires en sus pour le montage, la mise en route, etc. [258].

Plumlee, Stanford [260] proposent une équation reliant l'investissement global (process et frais annexes) au débit pour les unités de nanofiltration ou d'osmose inverse. Cette équation est utilisable pour les débits élevés (> 3800 m³/j):

$$\text{Investissement (M\$/MGD)} = 7,14 \times \text{débit (en MGD)}^{-0,22} \quad \text{Équation 75 [260]}$$

Le coût d'investissement global s'élève ainsi à environ 1 500 €/m³/j pour une unité traitant 3800 m³/j.

Comparaison

Les performances de traitement de l'osmose inverse, du charbon actif et de l'ozone ont été étudiées par la compagnie de l'eau de Stockholm durant 4 ans. Les polluants étudiés étaient des composés pharmaceutiques [84] d'après [261]. La Figure 33 présente les résultats de cette étude.

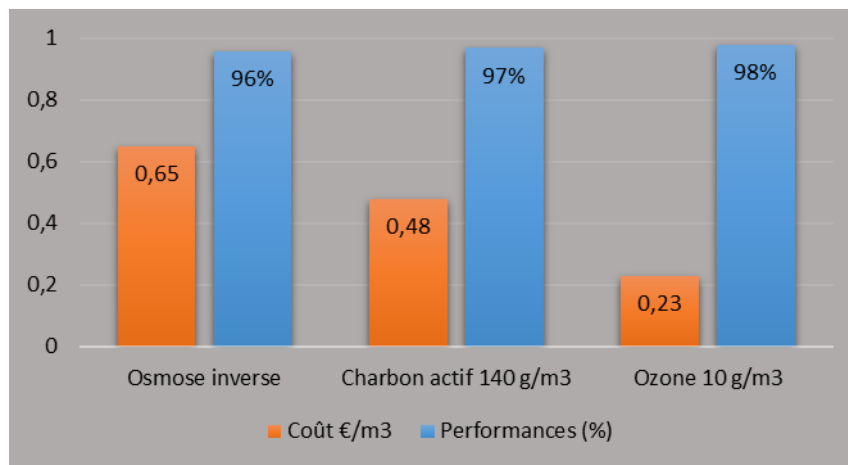


Figure 33. Performances et coûts de traitement de procédés de traitement tertiaire pour l'élimination de composés pharmaceutiques en sortie de station d'épuration [84] d'après [261].

Les performances de traitement sont élevées avec des rendements de 96 à 98 % pour les trois procédés considérés. Les coûts de traitement sont en revanche plus élevés pour l'osmose inverse avec un coût de 0,65 €/m³. Au contraire l'ozonation présente le coût le plus faible.

Des résultats comparables ont été obtenus au cours du projet Ampères qui a permis d'évaluer le coût des traitements tertiaires pour le traitement d'effluents urbains. Les coûts globaux (investissement + fonctionnement) de l'adsorption s'élèvent à 0,3 € H.T/m³ (avec réactivation) contre 0,4 € H.T/m³ pour l'osmose inverse [262]. L'ozonation est le traitement qui a l'impact financier le plus faible avec un coût de 0,1 à 0,2 € H.T/m³.

Comparaison des coûts : simulation de filières de traitement

Les études comparant les coûts des traitements tertiaires sont généralement réalisées pour des applications en sortie de station d'épuration urbaine [84, 261, 262]. Ce volet de l'étude vise à évaluer les coûts des filières de traitement tertiaires appliquées à un effluent présentant une concentration en DCO supérieure à celle des rejets urbains. Une simulation des filières de traitement a été réalisée pour comparer les coûts de l'ozonation, de l'adsorption et de la filtration membranaire. Un effluent industriel fictif été défini pour simuler des scénarios de traitement. Les filières de traitement étudiées sont présentées dans la figure ci-après.

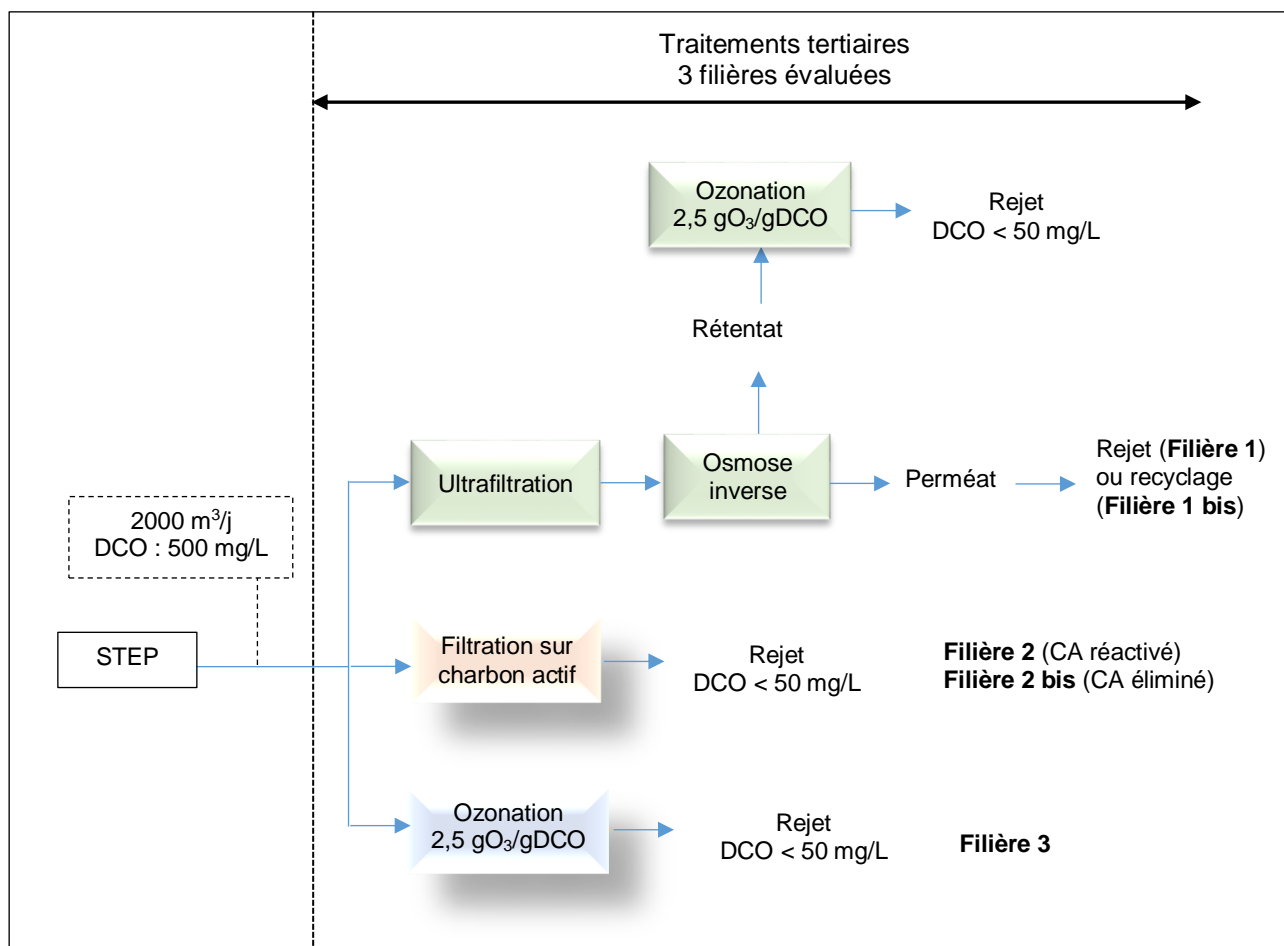


Figure 34. Filières de traitement considérées pour l'évaluation des coûts de traitement (RECORD 2020)

La filtration membranaire est utilisée pour les filières 1 et 1 bis. Une ultrafiltration est utilisée comme prétraitement en amont de l'ozonation. Le rétentat d'OI est traité par ozonation avant rejet. La filière 1 bis suppose que le perméat d'ozonation est recyclé alors qu'il est rejeté pour la filière 1.

Les filières 2 et 2bis épurent l'effluent par adsorption sur charbon actif. Dans un cas le charbon actif est réactivé (Filière 2) alors qu'il est éliminé dans le cas de la filière 2 bis.

L'ozonation est utilisée en traitement principal pour la filière 3.

Les hypothèses générales considérées pour cette simulation intègrent les données suivantes :

- Débit : 2000 m³/j, 24h/24, 365 jours/an
- Concentration en DCO : 500 mg/L
- 0,1 €/kWh
- Coût personnel : 50 €/h
- Les coûts sont annualisés et amortis sur une période de 20 ans pour le génie civil et les équipements [72] avec un taux 4,5%/an [236].

Le capital amorti est calculé comme suit [178] :

$$A = \frac{\text{Investissement total} \times r}{1 - \left(\frac{1}{1+r}\right)^n}$$

Avec r : le taux annuel d'amortissement (%) et n le nombre d'années considérées pour l'amortissement. D'autres hypothèses propres à chaque filière ont été retenues et sont listées dans le Tableau 33.

Tableau 33. Hypothèses considérées pour les calculs de coûts (RECORD 2020)

Filières	Procédés	Hypothèses	Sources
Filière 1 et 1 bis	UF	<p><u>Fonctionnement</u> Performances : 10% abattement DCO, Taux de conversion de 95%</p> <p>Energie : 0,3 kWh/m³ perméat Personnel : 21h/mois Consommables : Produits chimiques pour le lavage des membranes : 2% de l'investissement initial Remplacement des membranes : 0,025 \$/m³ Maintenance : 0,026 \$/m³</p> <p><u>Investissement</u> Investissement total (en M\$/MGD) = 3,57 x débit (en MGD)^{-0,22}</p>	[263] [264] [265] [259] [259] [260]
	OI	<p><u>Fonctionnement</u> Performances : 95% abattement DCO, Taux de conversion de 80%</p> <p>Energie : 2,8 kWh/m³ perméat Personnel : 0,2 €/m³ Consommables : Produits chimiques pour le lavage des membranes : 0,1 €/m³ Remplacement des membranes : 0,1 €/m³ Maintenance : 3% de l'investissement initial</p> <p>Filière 1 bis : économies d'eau de 1,45 €/m³ pour la réutilisation du perméat d'osmose inverse</p> <p><u>Investissement</u> Investissement total (en M\$/MGD) = 7,14 x débit (en MGD)^{-0,22}</p>	[266] [267] [268] [269] [265] [269] [270] [260]
	O ₃	<p><u>Fonctionnement</u> Performances : 90% d'efficacité de transfert d'ozone, 90% abattement DCO</p> <p>Energie : 10 kWh/kgO₃ (ozoneur à l'oxygène) Personnel : 150h/mois Consommables : 2,5 gO₃/gDCO 8,3 kg O₂/kgO₃ 0,1 €/kgO₂ Maintenance: coût lié au remplacement de pièces (1,5% investissement ozoneur)</p> <p><u>Investissement</u> Coût procédé : 30 €/(gO₃/h)</p>	70-90% [236] [28] [271] [68] [253] [254] [178]
Filière 2 et 2 bis	Charbon actif	<p><u>Fonctionnement</u> Performances : 300 g DCO/kg CA</p> <p>Energie: 0,018 kWh/m³ Personnel : 22h/mois Consommables : Filière 2 : Réactivation du CA au coût de 0,7 €/kg avec un rendement de 95%. Apport CA neuf au tarif de 2 €/kg. Filière 2 bis : Elimination du CA usé au tarif de 0,45 €/kg et rachat de CA neuf au tarif de 2 €/kg. Maintenance : coût lié au remplacement de pièces (1,5% du coût du procédé)</p> <p><u>Investissement</u> Log (Investissement (total en \$)) = 0,722 x log(débit (en m³/j))^{1,023} + 3,443</p>	[272] [273] [259]
Filière 3	O ₃	<p><u>Fonctionnement</u> Performances : 90% d'efficacité de transfert d'ozone, 90% abattement DCO</p> <p>Energie : 10 kWh/kgO₃ (ozoneur à l'oxygène) Personnel : 170h/mois</p>	70-90% [236] [28] [271]

Filières	Procédés	Hypothèses	Sources
		Consommables : 2,5 gO ₃ /gDCO 8,3 kg O ₂ /kgO ₃ 0,1 €/kgO ₂	[68] [253] [254]
		Maintenance: coût lié au remplacement de pièces (1,5% investissement ozoneur)	[178]
		<u>Investissement</u> Coût procédé : 30 €/(gO ₃ /h)	

Les coûts d'investissement et de fonctionnement annualisés pour chacune des filières ont été calculés à partir des hypothèses précitées. Ils sont présentés dans les Tableau 34 et Tableau 35.

Tableau 34. Coûts de fonctionnement annualisés pour les filières étudiées (k€/an) (RECORD 2020)

Filières	Procédés	Maintenance	Personnel	Consommables (produits chimiques, charbon actif, membranes)	Electricité	Total
Filière 1	UF-OI-O ₃	161	241	863	1 008	2 274
Filière 1 bis	UF-OI-O ₃ Economies d'eau	161	241	59	1 008	1 470
Filière 2	Charbon actif Réactivé	10	13	973	1	998
Filière 2 bis	Charbon actif Eliminé	10	13	2 981	1	3 005
Filière 3	O ₃	52	103	842	1 014	2 010

Tableau 35. Coûts d'investissement des filières étudiées (k€) (RECORD 2020)

Filières	Procédés	Procédé	Tuyauterie, électricité (30%)	Travaux de site (10%)	Maitrise d'œuvre (15%)	Ingénierie (15%)	Imprévu (20%)	Total
Filière 1 et 1 bis	UF	Inclus						1 788
	OI	Inclus						3 435
	O ₃	2 850	855	285	599	688	1 055	6 332
Filière 2 et 2 bis	Charbon actif	643		480				1 123
Filière 3	O ₃	3 472	1042	347	729	839	1 286	7 715

Les coûts de fonctionnement annuels et le capital annuel amorti permettent de calculer le coût global du m³ traité par filière. Les résultats sont présentés sur la Figure 35.

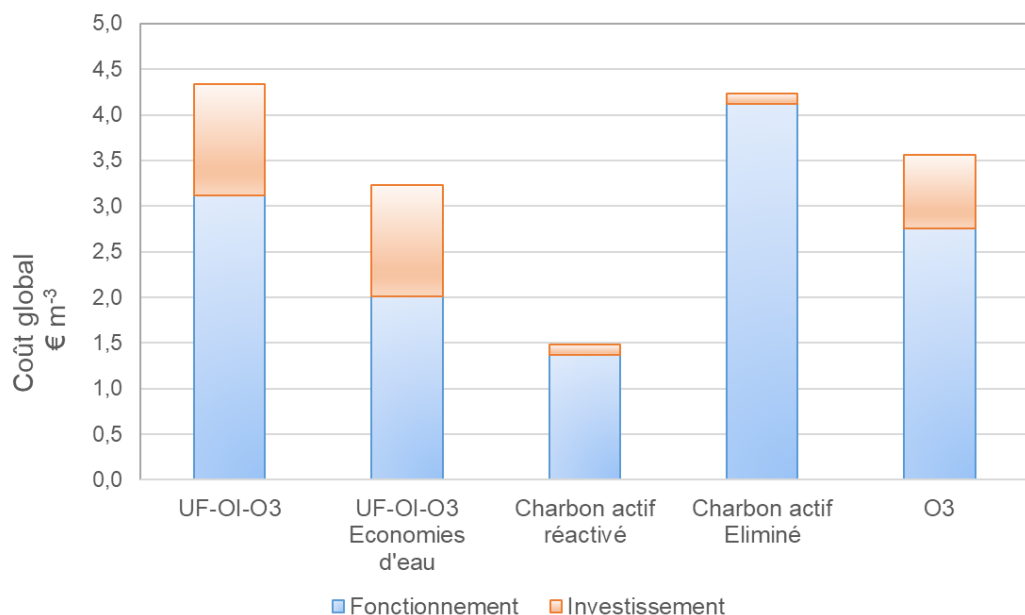


Figure 35. Coût de traitement d'un effluent (DCO : 500 mg/L) au débit de 2000 m³/j en considérant les coûts de fonctionnement et d'investissement (amortissement de 4,5% sur 20 ans) (RECORD 2020)

Cette simulation montre que les hypothèses prises pour le traitement des sous-produits d'épuration (rétentat de filtration membranaire et charbon actif saturé) impactent très notablement le coût global de traitement.

Le coût le plus élevé correspond à la filière 1 qui met en œuvre une filtration membranaire. Ce résultat confirme les résultats des études de Wahlberg, Björleinius [261] et Choubert [262] qui montrent que les filières avec osmose inverse présentent les coûts les plus élevés. Le coût du traitement peut être révisé à la baisse (Filière 1 bis) en considérant que l'eau traitée par OI est de très bonne qualité et peut être recyclée permettant des économies tant au niveau de l'achat de l'eau que du paiement des redevances pour les prélèvements et les rejets. Cette filière sera d'autant plus intéressante que ces coûts sont élevés.

Lorsque le charbon actif peut être réactivé, le coût global de traitement est le plus faible de ceux obtenus dans cette simulation¹³. Lorsque le charbon est éliminé et non réactivé le coût global (fonctionnement et investissement amorti) augmente de 1,5 €/m³ à 4,2 €/m³. Dans ce cas, la filière avec ozonation présente un coût de 3,6 €/m³.

Cette simulation permet d'obtenir un comparatif des coûts de différentes filières de traitement tertiaire. Elle montre aussi l'impact des différentes hypothèses sur le résultat global. Cet exercice présente toutefois certaines limites. Il a été réalisé à partir de performances de traitement moyennes supposées pour un effluent fictif et non à partir de données disponibles pour un effluent réel. Les taux de traitement nécessaires pour l'ozonation, les consommations de charbon actif de même que les performances de la filtration membranaire sont propres à chaque effluent et peuvent différer notablement des hypothèses prises pour cet exercice.

Il faut de plus remarquer que l'osmose inverse présente un avantage par rapport aux autres procédés au niveau de l'élimination des sels. La qualité de l'eau obtenue permettra sa réutilisation pour des usages qui ne seraient pas possibles avec les autres procédés.

12.2.4. Impact environnemental

Une évaluation des impacts environnementaux du charbon actif, de l'ozonation et des couplages O₃/H₂O₂, O₃/UV, UV/H₂O₂ a été réalisée dans le cadre du projet Armistiq [72]. Les procédés de traitement sont utilisés en traitement tertiaire sur des stations d'épuration urbaines. Les impacts ont été évalués avec une méthodologie basée sur une Analyse de Cycle de Vie (ACV) simplifiée. Seuls les impacts liés à l'exploitation des procédés ont été considérés au contraire de la construction et du démantèlement des unités de traitement. Les procédés ont été classés par ordre d'impact croissant [72] :

Ozone < Ozone/H ₂ O ₂ < Ozone/UV ~ UV/H ₂ O ₂

L'ozone seul est ainsi le procédé de traitement le moins impactant.

Les impacts liés au charbon actif sont soit plus élevés (station d'épuration de plus grande capacité) soit comparables aux autres procédés. Il est important de noter que le charbon actif saturé était éliminé et non réactivé dans cette évaluation. L'auteur souligne que cette seconde hypothèse permettrait certainement de réduire fortement les impacts environnementaux liés au charbon actif en grain [72].

Un comparatif des impacts environnementaux de l'ozonation, du CAG et de la filtration membranaire a aussi été réalisé par Li, Zhang [274]. Les traitements tertiaires étudiés sont positionnés en sortie de station d'épuration urbaine. L'impact toxicologique lié au rejet de produits de soins et résidus pharmaceutiques est intégré à l'évaluation. Il ressort de cette étude que l'osmose inverse (RO) a l'impact environnemental le plus élevé en raison des consommations d'énergie et de matériel pendant l'exploitation (Figure 36).

¹³ Le coût du transport n'a pas été considéré et peut impacter le bilan global.

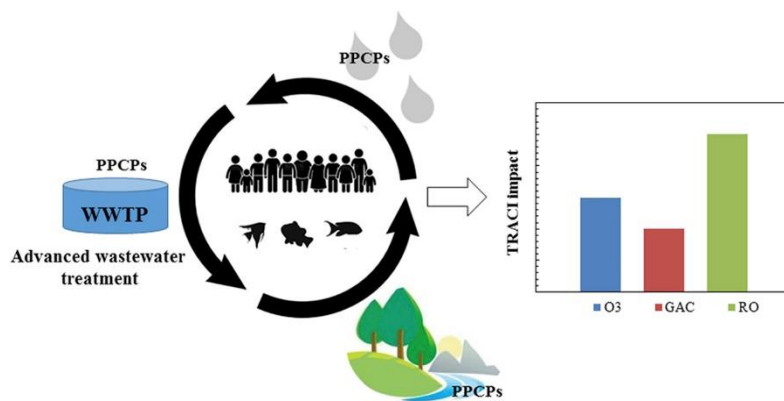


Figure 36. Impact environnemental de l'ozone, le CAG et l'osmose inverse [274]

La mise en œuvre d'un traitement tertiaire est généralement efficace pour réduire la toxicité résiduelle d'un effluent sous réserve que la génération potentielle de sous-produits d'oxydation soit maîtrisée. Cependant les équipements additionnels nécessaires génèrent des consommations supplémentaires (produits chimiques, électricité, matériaux de construction) qui peuvent pénaliser le bilan environnemental global. C'est la conclusion à laquelle arrivent Rahman, Eckelman [275] pour le traitement des polluants émergents en sortie de station d'épuration urbaine. Chacun des procédés étudiés (ozone, peroxyde, osmose inverse, charbon actif) réduit localement la toxicité de l'effluent rejeté mais augmente les impacts indirects pour les paramètres liés à la toxicité globale [275]. La filtration membranaire est le procédé le plus impactant en raison des consommations énergétiques mises en œuvre au contraire de la filtration sur charbon actif lorsqu'une réactivation est réalisée [275]. Il faut toutefois noter que l'impact environnemental lié à la production d'électricité est calculé, dans cette étude, en se basant sur un mode de production américain [275]. En France, l'impact toxique serait différent du fait que l'électricité est produite majoritairement par des centrales nucléaires.

Bayer, Heuer [276] ont réalisé une ACV pour comparer l'impact d'un CAG neuf à celui d'un CAG réactivé. Les résultats montrent que la réactivation (thermique) permet :

- d'éviter des impacts liés à l'extraction minière et la transformation du charbon brut,
- de réduire la consommation de gaz naturel utilisé pour atteindre les hautes températures nécessaires à la production et à la réactivation. La réactivation consomme 40% de l'énergie nécessaire à la production,
- de réduire le risque de toxicité. La réactivation représente toutefois 75% du risque lié à la production de CAG neuf en raison des émissions liées aux énergies fossiles et à de possibles rejets de polluants désorbés dans l'air lors de la réactivation [277],
- de diminuer de près de 90% les émissions de CO₂.

Il ressort de ces études que le traitement tertiaire qui présente l'impact environnemental le plus élevé est la filtration membranaire (osmose inverse) en raison des consommations électriques et des modes de gestion du rétentat. Au contraire, le charbon actif, lorsqu'il est réactivé, présente l'impact environnemental le plus faible. Les procédés d'oxydation présentent un impact environnemental intermédiaire, l'ozonation générant moins d'impacts que le couplage UV-H₂O₂. Ce couplage peut toutefois être préférable par rapport à la génération de sous-produits d'oxydation [278].

A l'avenir, une optimisation des traitements tertiaires est nécessaire pour réduire leur impact environnemental et notamment leur consommation d'énergie [234].

Une synthèse du comparatif des procédés d'oxydation vs traitements conventionnels est proposée dans le Tableau 36. Ce comparatif est complexe du fait que les mécanismes d'élimination des polluants sont très différents. La filtration membranaire et l'adsorption sont des procédés séparatifs alors que les procédés d'oxydation minéralisent les polluants et produisent des sous-produits d'oxydation.

12.2.5. Synthèse

Tableau 36. Synthèse du comparatif ozonation/POAs vs traitements conventionnels : adsorption et filtration membranaire (RECORD 2020)

	Ozonation	POAs	Filtration membranaire NF/OI	Filtration sur charbon actif
Maturité	Procédé de référence pour le traitement des micropolluants	Peu utilisé en France	Peu utilisée pour le traitement des micropolluants Adaptée à la réutilisation d'eau	2 ^{ème} procédé le plus utilisé pour les micropolluants
Performances	Très élevées	Très élevées. Permet de dégrader des polluants réfractaires à l'ozone	Très élevées	Performant après avoir déterminé le type de CA adapté
Prétraitement	Elimination DCO biodégradable et MES	Elimination DCO biodégradable et MES	Filtration pour éliminer les MES	Elimination DCO biodégradable et MES (< 10 mg/L)
Produits chimiques	Oxygène selon le type d'ozoneur	Dépendant du procédé : oxygène, H ₂ O ₂ , Fer...	Inhibiteur de tartre et soude pour prévenir l'entartrage et l'encrassement, produits pour le lavage des membranes	Néant
Consommation électrique	Elevée	Elevée (sauf fenton)	Elevée	Faible
Impact environnemental	Intermédiaire Toxicité potentielle des sous-produits de dégradation	Intermédiaire Toxicité potentielle des sous-produits de dégradation	Elevé Traitement du rétentat Energie Valorisation eau	Faible si réactivation Transport pour le traitement du CAG usé
Avantages	Fort pouvoir oxydant Efficace pour un large spectre de polluants Nombreux retours d'expérience Désinfection [279]	Durée de traitement réduite / O ₃ seul => réduction de la taille des réacteurs de traitement Augmentation des performances par rapport à l'ozonation seule	Rendements très élevés Elimination des sels Possibilité de réutiliser l'eau traitée	Facilité de mise en œuvre et de conduite Modulaire Faible coût d'investissement, possibilité de location Nombreux retours d'expérience
Inconvénients et facteurs limitants	Coûts élevés Génération de sous-produits potentiellement toxiques Inefficace sur certaines substances	Coûts plus élevés que l'ozonation Génération de sous-produits d'oxydation potentiellement toxiques	Procédé non destructif (10-30% de rétentat à éliminer) Consommation d'énergie Nettoyage des membranes et risque de colmatage	Remplacement périodique du charbon actif saturé Risque de colmatage Diminution drastique des performances si le charbon n'est pas remplacé

Aujourd'hui, l'ozonation et le charbon actif sont couramment utilisés pour éliminer des polluants réfractaires aux traitements conventionnels. Les stations d'épuration urbaines s'équipent en particulier pour le traitement des micropolluants avant rejet. La Suisse, par exemple, a pris des engagements pour abattre 80% des micropolluants dans ses stations d'épuration contre 20 à 40% aujourd'hui. 120 d'entre elles vont ainsi être équipées d'ici 2035. Le traitement couplera l'ozonation et l'adsorption sur charbon actif pour piéger les molécules réfractaires à l'ozone. Le coût de ces travaux a été chiffré à 1,2 milliard d'euros environ pour 3,7 millions d'habitants soit près de la moitié de la population suisse. Le surcoût d'exploitation a été évalué à 10% [280].

La station d'épuration de Sophia-Antipolis (Alpes-Maritimes) est équipée, depuis 2012, d'un ozoneur. La filtration membranaire est en revanche peu utilisée à ce jour et plutôt dédiée aux sites qui ont une volonté de réutilisation d'eau ou des contraintes très strictes sur les rejets (seuil très bas, débit d'étiage limitant des rejets dans les cours d'eau).

Ces différents procédés tertiaires peuvent être complémentaires et doivent être choisis en fonction de la nature de l'effluent à traiter, son débit et les objectifs de traitement à atteindre. Un arbre de choix simplifié d'aide à la décision est proposé en Figure 37 pour le traitement des polluants organiques des effluents industriels ou urbains.

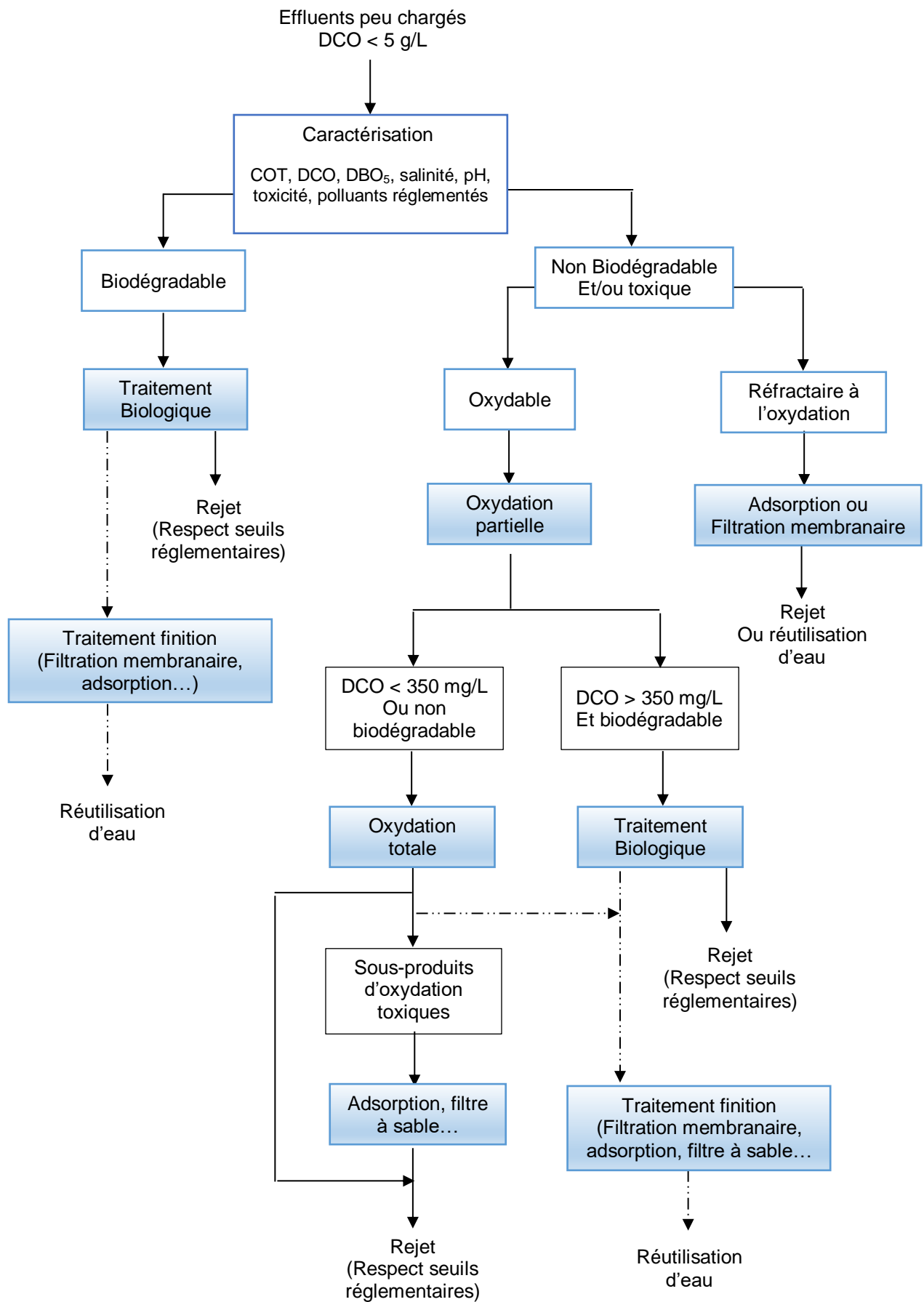


Figure 37. Arbre de choix pour le traitement de polluants organiques (non particulaires) en faible concentration (RECORD 2020)

Les procédés biologiques présentent les coûts les moins élevés et seront par conséquent privilégiés lorsque la pollution est biodégradable. Une oxydation partielle peut augmenter la biodégradabilité d'un effluent et permettre son bio traitement. Cette option est généralement moins onéreuse qu'une oxydation totale lorsque la DCO résiduelle est supérieure à 350 mg/L. La filtration membranaire et l'adsorption seront pertinents lorsque l'effluent est réfractaire à l'oxydation. L'adsorption pourra aussi permettre d'éliminer des sous-produits d'oxydation. La filtration membranaire sera utile pour des projets de réutilisation d'eau.

Le choix du procédé de traitement ou de la combinaison des procédés se fera au cas par cas en fonction de l'effluent à traiter et des objectifs de traitement.

13. Conclusion

La matière organique présente dans les effluents urbains ou industriels n'est pas biodégradable dans sa globalité. Certains composés d'origine naturelle ou anthropique (molécules chimiques de synthèse) sont réfractaires à un traitement biologique et sont ensuite détectés dans les eaux de surface. Ces polluants pourraient avoir à plus ou moins long terme des impacts sur l'environnement et la santé des populations.

Les procédés d'oxydation avancés sont généralement mis en œuvre pour le traitement d'effluents présentant des concentrations en DCO < 5 g/L. Ils sont par conséquent utilisés :

- en prétraitement d'un procédé biologique pour réduire la toxicité d'un effluent ou augmenter sa biodégradabilité,
- en traitement tertiaire afin d'éliminer des molécules cibles avant rejet.

Les traitements tertiaires les plus efficaces pour le traitement de la DCO dure sont l'oxydation, l'adsorption et la filtration membranaire. Seuls les procédés d'oxydation permettent de dégrader les polluants sur site. L'adsorption et la filtration membranaire sont en effet des procédés séparatifs qui nécessitent un traitement ultérieur des polluants retenus.

Parmi les techniques d'oxydation, l'ozonation est le procédé le plus largement appliqué. Il n'est cependant pas efficace sur l'ensemble des molécules organiques et des procédés d'oxydation plus performants sont nécessaires pour le traitement des composés réfractaires. Les POAs permettent de générer des radicaux hydroxyles non sélectifs et très réactifs, efficaces sur la majorité des composés organiques. Ils peuvent être de type chimique, photochimique, catalytique, électrochimique, sonochimique et physique. Certains sont mis en œuvre industriellement comme l'oxydation catalytique, le fenton, les couplages O₃/UV, O₃/H₂O₂ et H₂O₂/UV. Les procédés électrochimiques ont connu de nombreux progrès et leur mise en œuvre peut aujourd'hui être envisagée pour certaines applications spécifiques. Pour d'autres, tels que les ultrasons, le niveau de développement est encore insuffisant pour permettre leur mise en œuvre.

Le choix du POA le plus adapté dépendra en premier lieu de la nature de l'effluent. Les procédés utilisant un rayonnement UV seront limités par la présence de turbidité ou la coloration de l'effluent. L'électrooxydation sera privilégiée en présence de sels alors que l'ozonation pourrait être pénalisée en présence de composés volatils qui seraient strippés pendant le traitement.

Malgré leurs performances, les POAs ne permettant généralement pas de minéraliser complètement la matière organique et la formation de sous-produits d'oxydation potentiellement toxiques peut être problématique. Un post-traitement de type filtre à sable, adsorption sur charbon actif ou bio traitement est alors nécessaire pour éliminer ces sous-produits.

Le coût d'exploitation de ces procédés peut être une limite à leur mise en œuvre. La réduction à la source sera dans un premier temps privilégiée pour réduire les flux à traiter. L'ozonation présente généralement les coûts les plus faibles et le meilleur bilan environnemental. Les POAs seront réservés au traitement des effluents les plus problématiques.

Certains composés restent toutefois difficilement oxydables à l'exemple des composés perfluorés et d'autres traitements doivent alors être appliqués. Les procédés de réduction avancée, actuellement en cours de développement, pourraient permettre à l'avenir de dégrader ces polluants. De nombreux domaines restent toutefois à explorer pour envisager un futur développement.

Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif et la filtration membranaire (NF/OI) permettent généralement de traiter les effluents réfractaires aux procédés d'oxydation.

Lorsque les concentrations en DCO réfractaire sont élevées, d'autres procédés seront plus adaptés. L'évapo-concentration ou les procédés d'oxydation thermiques (OVH, oxydation supercritique) permettent de traiter des effluents jusqu'à des concentrations de l'ordre de 100 g/L en DCO. Au-delà de ces concentrations, l'incinération est généralement la seule solution de traitement. L'avenir pourrait amener d'autres procédés de traitement à l'exemple des cryptates pour l'extraction sélective des polluants problématiques.

Le choix du procédé de traitement ou de la combinaison des procédés se fera au cas par cas en fonction de l'effluent à traiter et des objectifs de traitement.

14. Bibliographie

1. Norman. *Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances*. Glossary of Terms 2018 [cited 2018 170918]; Available from: <https://www.norman-network.net/?q=node/9>.
2. Norman. *NORMAN List of Emerging Substances*. 2019 2019/01/25]; Available from: <https://www.norman-network.net/?q=node/81>.
3. NF T 90-101, *Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)*, in *NF T 90-101*, AFNOR, Editor. 2001.
4. Brinkmann, T., et al., *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector* J.S.f.p. report, Editor. 2016, EUR 28112 EN.
5. NF EN 1484, *Analyse de l'eau - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD)*. 1997.
6. NF EN 1899-1, *Qualité de l'eau - Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn) - Partie 1 : méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allylthio-urée*, AFNOR, Editor. 1998.
7. NF EN 1899-2, *Qualité de l'eau - Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn) - Partie 2 : méthode pour les échantillons non dilués*. 1998.
8. Truc, A., *Traitements tertiaires des effluents industriels*, in *Traitements tertiaires des effluents industriels*, T.d. l'ingénieur, Editor. 2007.
9. NF EN ISO 9888, *Qualité de l'eau - Évaluation, en milieu aqueux, de la biodégradabilité aérobie ultime des composés organiques - Essai statique (méthode Zahn-Wellens)*. in *Norme française*, AFNOR, Editor. 1999.
10. Kummerer, K., *Emerging Contaminants*, in *Treatise on Water Science* E. B.V., Editor. 2011.
11. Metz, F. and K. Ingold, *Sustainable wastewater management: is it possible to regulate micropollution in the future by learning from the past ? A policy analysis*. Sustainability, 2014. **6**(1992-2012).
12. JORF, *Arrêté du 24 août 2017 modifiant dans une série d'arrêtés ministériels les dispositions relatives aux rejets de substances dangereuses dans l'eau en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement* M.d.l.t.é.e. solidaire, Editor. 2017: JORF n°0234 du 6 octobre 2017
13. Pinasseau, A., et al., *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste treatment Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (Integrated Pollution Prevention and Control)*, in *ISBN 978-92-79-94038-5*, L. EUR 29362 EN; Publications Office of the European Union, Editor. 2018: JRC113018.
14. Chronopoulos, G., et al., *Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Surface Treatment Using Organic Solvents including Preservation of Wood and Wood Products with Chemicals*, J.S.f.p. report, Editor. 2019.
15. SUEZ, *Processus industriels et traitements des effluents résiduels* in *Memento Degremont*. 2018.
16. National Standard of the People's Republic of China, *Integrated Wastewater Discharge Standard (GB8978-1996)*. 1996.
17. Dulio, V.A., Sandrine *Recommandations du Comité Experts Priorisation auprès du MEDDE pour la sélection des Substances Pertinentes à Surveiller dans les Milieux Aquatiques pour le Second Cycle de la DCE (2016-2021)*, R. AQUAREF, Editor. 2014. p. 102.
18. INERIS. *Portail substances chimiques*. 2019; Available from: <https://substances.ineris.fr/fr/substance/1284>.
19. HSDB. *Hazardous Substances Data Bank (HSDB)*. 2019 [cited 2019; Available from: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?/.temp/-drxWqN:3>.
20. AGRITOX. *AGRITOX - Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques*. 2012 [cited 2019; Available from: <http://www.agritox.anses.fr/guides/guide-agritox.html>.
21. EPA, *Treating Contaminants of Emerging Concern*, A.L.R. Database, Editor. 2010.

22. Pojer, K. *Efficacité et rejets des stations d'épuration du bassin Rhône Méditerranée et Corse*. in *Assainissement et Micropolluants. GRAIE. - 2ème conférence Eau et Santé*. 2008. Lyon: ASTEE.
23. Cemagref. *Ampères: analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles*. 2012 [cited 2018; Available from: <https://projetamperes.cemagref.fr/>.
24. Choubert, J.-M., et al., *Évaluer les rendements des stations d'épuration. Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées*. Techniques Sciences Méthodes, 2011. n° 1/2 p. 44-62.
25. IRSTEA. *Armistiq: Amélioration de la réduction des micropolluants*. Available from: <https://armistiq.irstea.fr/>.
26. INERIS, *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : PFOS, ACIDE, SELS ET DERIVES*, in *DRC-12-126866-07631A*. 2012. p. 89.
27. Glaze, W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin, *The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation*. Ozone: Science & Engineering, 1987. 9(4): p. 335-352.
28. Baig, S. and P. Mouchet, *Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau - Ozone - Autres oxydants - Oxydation avancée - Réducteurs*. Techniques de l'Ingénieur, 2017. **W2702 V1**.
29. Abdel-Wahab, A. *Advanced Reduction Processes for Water and Wastewater Treatment*. in *World Water Day Workshop*. 2017. Oman.
30. Reungoat, J., *Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels*. 2007, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. p. 241.
31. Bekbolet, M., *Fundamentals of advanced oxidation processes*, in *Water, wastewater and soil treatment by advanced oxidation processes (AOPs)*, SEED, Editor. 2011.
32. Sires, I., et al., *Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review*. Environ Sci Pollut Res Int, 2014. 21(14): p. 8336-67.
33. Mousset, E. and A. Diamand, *Traitement des eaux par procédés d'oxydation avancée - Oxydation anodique*. Techniques de l'Ingénieur, 2019. **J3952 V1**: p. 1-17.
34. Crini, G. and P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*, ed. P.u.d. Franche-Comté. 2007.
35. Collins, J. and J.R. Bolton, *Advanced Oxidation Handbook*, ed. A.W.W. Association. 2016.
36. Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels.*, in *Sciences de l'environnement*. . 2008, Université de Marne la Vallée.
37. Buxton, G.V., et al., *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/O⁻) in aqueous solution*. . J. Phys. Chem. , 1988. 17: p. 513-886.
38. Haag, W.R. and C.C.D. Yao, *Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants*. Environmental Science & Technology 1992. 26: p. 1005-1013.
39. Zaviska, F., et al., *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*. Revue des sciences de l'eau, 2009. 22(4): p. 535.
40. Gogate, P.R. and A.B. Pandit, *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research, 2004. 8(3-4): p. 501-551.
41. Zaviska, F., *Modélisation du traitement des micropolluants organiques par oxydation électrochimique*, in *Centre Eau Terre Environnement*. 2011, Université du Québec. p. 400.
42. Merle, T., *Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes*. 2009, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse). p. 177.
43. Petrovic, M., J. Radjenovic, and D. Barcelo, *Advances oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment : elimination of pharmaceuticals*. The Holistic Approach to Environment 2011. 1: p. 63-74.
44. Andreozzi, R., et al., *Advanced oxidation processes (AOP) for water*

- purification and recovery*. Catalysis Today, 1999. **53**(1): p. 51.
45. Xylem, *Activité de la société Xylem au niveau des POAs*, C. Peyrelasse, Editor. 2019.
 46. Hoigne, J. and H. Bader, *Rate constants for reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I Non dissociating organic compounds*. Water Research, 1983. **17**: p. 173-183.
 47. Doré, M., *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, ed. E.T.e. Documentation. 1989, Paris: Lavoisier.
 48. Sharma, A., J. Ahmad, and S.J.S. Flora, *Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products*. Environ Res, 2018. **167**: p. 223-233.
 49. Lenntech. *Décomposition de l'ozone*. [cited 2019 07/05/19]; Available from: <https://www.lenntech.fr/bibliotheque/ozone/decomposition/ozone/ozone-decomposition.htm>.
 50. RECORD, *Association de bioprocédés à d'autres procédés dans le traitement ex situ de déchets et sols pollués*. 2006. p. 227.
 51. Glaze, W. and J. Kang, *Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor*. Industrial et Engineering Chemistry Research, 1989. **28**: p. 1580-1587.
 52. DGS/VS 4, *Circulaire DG 5/VS 4 n° 2000-166 du 28 mars 2000 relative aux produits de procédés de traitement des eaux destinées à la consommation humaine SP 4 439 1021* in *Direction générale de la santé, Sous-direction de la veille sanitaire Bureau de l'eau*. 2000.
 53. De Laat, J. and H. Gallard, *Catalytic decomposition of hydrogen peroxyde by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modelling*. Environ. Sci. Technol., 1999. **33**: p. 2726-2732.
 54. liu, X., *Progress in the Mechanism and Kinetics of Fenton Reaction*. MOJ Ecology & Environmental Sciences, 2018. **3**(1).
 55. Sychev, A.Y. and V.G. Isaak, *Iron compounds and the mechanisms of the homonogenous catalysis of the activation of O2 and H2O2 and of oxidation of organic substrates*. Russ. Chem., 1995. **12**: p. 1105-1129.
 56. Hermosilla, D., M. Cortijo, and C.P. Huang, *Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes*. Sci Total Environ, 2009. **407**(11): p. 3473-81.
 57. Flotron, V., *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires*. 2005, Institut National Agronomique Paris-Grignon.
 58. Koppenol, W.H. and J.F. Liebman, *The oxidizing nature of the hydroxyl radical. A comparison with the ferryl ion (FeO2+)*. J. Phys. Chem., 1984. **88**: p. 99-101.
 59. Cruz Gonzales, G., *Dégradation de pesticides organochlorés par procédés d'oxydation avancée utilisant différents types de rayonnements*, in *Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)*. 2018.
 60. Ramírez – Cortina, C.R., A. Cortés-Jaimes, and M.S. Alonso-Gutiérrez. *Wastewater treatment of a textile industry through ozone and UV radiation and its effect in biodegradation in World Congress and Exposition, September 22-26, 2013*, . 2013. Las Vegas, Nevada.
 61. Talei, M., D. Mowla, and F. Esmailzadeh, *Ozonation of an effluent of oil refineries for COD and sulfide removal*. Desalination and Water Treatment, 2014. **56**(6): p. 1648-1656.
 62. Yonar, T., et al., *Decolorisation of textile effluent using homogeneous photochemical oxidation processes*. Color Technology, 2005. **121**: p. 258-264.
 63. Ijeplaar, G.F., R.T. Meijers, and R. Hopman, *Oxidation of herbicides in groundwater by the fenton process: a realistic alternative for O3/H2O2 treatment ?* Ozone Sci. Eng., 2000. **22**: p. 607-616.
 64. Vidal, G., et al., *Combined oxidative and biological treatment of separated streams of tannery wastewater*. Water Science and Technology 2004. **49**(4): p. 287–292.
 65. Eslami, A., et al., *Decolorization and COD removal from real textile wastewater by chemical and electrochemical Fenton processes: a comparative study*. Journal of Environmental Health Sciences & Engineering 2013. **11**:31.
 66. Degremont®, *Oxydation et désinfection par l'ozone*, w.h. degremont®, Editor. 2018.

67. Xylem, *MiPro eco3 Advanced Oxidation Process for Taste and Odor Removal*, in *WTP Sung-Nam South Korea. Cas study Desinfection AOP*. 2015.
68. de Franceschi, L., *Ozone, O3 Plus AOP: an optimized treatment line for COD & TOC removal. Wahua, from lab tests to full scale plant.*, in *Ozone and advanced oxidation solutions for emerging pollutants of concern to the water and the environment*. 2018, International Ozone Association: Lausanne, Switzerland.
69. Suez and S. China, *Suez and Solvay join forces in water treatment for industry in china 2017*.
70. Actibio, *Beranger, L, C. Peyrelasse*, Editor. 2019.
71. Actibio b. *Traitement de la DCO dure par oxydation chimique*. 2019 [cited 6/06/19; Available from: http://www.actibio.fr/procedee_oxydation.php].
72. Besnault, S., et al., *Réduction des micropolluants par les traitements complémentaires : procédés d'oxydation avancée, adsorption sur charbon actif*, CIRSEE-Irstea-Onema, Editor. 2014. p. 71.
73. Ramesh, K., et al., *Removal of colour and chemical oxygen demand from textile effluent by Fenton oxidation method*. *Current science* 2017. **113**(11).
74. Guillard, C., B. Kartheuser, and S. Lacombe, *La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants*. *Techniques de l'Ingénieur*, 2011. **J 1 270 – 1**.
75. Aillet, T., *Conception et mise en oeuvre de réacteurs photochimiques intensifiés*, in *Génie des Procédés et de l'Environnement*. 2014, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse).
76. Eggen, T. and C. Vogelsang, *Comprehensive analytical chemistry*, in *Persistent Organic Pollutants (POPs): analytical techniques, environmental fate and biological effects*, D. Barcelo, Editor. 2015.
77. Spartan Environmemntal technologies. *UV Water Treatment*. [cited 2019 04/10/19]; Available from: <https://www.spartanwatertreatment.com/uv-water-treatment.html>.
78. Besnault, S. and S. Martin, *Etat de l'art sur les procédés avancés intensifs pour la réduction de micropolluants dans les eaux usées traitées, in Rapport bibliographique*. 2011, CIRSEE, Suez Environnement.
79. Mihaela, I.S., *UV/Hydrogen peroxide process*, in *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, I.S. Mihaela, Editor. 2018.
80. Laurens, P., C. Dubouchet, and D. Kechemair, *Application des lasers aux traitements de surface*, in *M1643 v1*, T.d. l'ingénieur, Editor. 1996.
81. Aristizabal, A., et al., *KrCl and XeCl excilamps and LP-Hg lamp for UV and UV/H2O2 decolourization of dyes in water*. *Environ Technol*, 2018: p. 1-13.
82. Ried, A., et al. *Ozonation and advanced oxidation processes as an option in waste water treatment for the elimination of Endocrine Disrupters and Pharmaceuticals in AWA IWA Chemicals of concern in water*. 2003.
83. Xylem, *MiPRO Photo for Taste & Odor Removal Water Treatment Plant Siheung, South Korea*, in *Case study*. 2016.
84. Bui, X.T., et al., *Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications*. *Sci Total Environ*, 2016. **563-564**: p. 1050-67.
85. Im, J.-K., et al., *Optimization of carbamazepine removal in O3/UV/H2O2 system using a response surface methodology with central composite design*. *Desalination*, 2012. **285**: p. 306-314.
86. Miller, C.J., S. Wadley, and T.D. Waite, *Chapter 7: Fenton, photo-Fenton and Fenton-like processes*, in *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, M.I. Stefan, Editor. 2018: IWA Publishing.
87. Barndok, H., et al., *Comparison and predesign cost assessment of ozonation, electro-oxidation and heterogeneous photo-Fenton for the treatment of wastewaters from the chemical industry*. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, Just Accepted Manuscript 2018.
88. Eman, A., *Effect of ozonation combined with heterogeneous catalysts and ultraviolet radiation on recycling of gas-station wastewater*, in *Egyptian Journal of Petroleum*. 2012.
89. Zangeneh, H., A.A.L. Zinatizadeh, and M. Feizy, *A comparative study on the performance of different advanced oxidation processes (UV/O3/H2O2) treating linear alkyl benzene production plant's wastewater*, in *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014.
90. Vogna, D., et al., *Kinetic and chemical assessment of the UV/H2O2 treatment*

- of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere*, 2004. **54**(4): p. 497-505.
91. Elmolla, E.S. and M. Chaudhuri, *Combined photo-Fenton-SBR process for antibiotic wastewater treatment*. *J Hazard Mater*, 2011. **192**(3): p. 1418-26.
 92. SUEZ, *AOP Advanced Oxidation Process*, in *Ozonía*. Plaqueette commerciale.
 93. Enviolet, *Procédés d'oxydation avancés de type photochimiques*, C. Peyrelasse, Editor. 2019, Sörensen, Martin
 94. De la Cruz, N., et al., *Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant*. *Water Res*, 2013. **47**(15): p. 5836-45.
 95. Mishra, N., et al., *A Review on Advanced Oxidation Processes for Effective Water Treatment*. *Current World Environment*, 2017. **12**(3): p. 469-489.
 96. Affam, A.C. and M. Chaudhuri, *Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis*. *J Environ Manage*, 2013. **130**: p. 160-5.
 97. Legube B. and N. Karpel Vel Leiner, *Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment* *Catalysis Today* 1999. **53**: p. 61-72.
 98. Hoang, V., *Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux*, in *Chimie et Microbiologie de l'Eau*. 2009, Université de Poitiers. p. 166.
 99. Audirac, A., *Contribution à la mise en œuvre du procédé d'ozonation catalytique à partir d'un catalyseur supporté*, in *Génie des Procédés*. 2013, Université de Poitiers. p. 156.
 100. Santiago-Morales, J., et al., *Energy efficiency for the removal of non-polar pollutants during ultraviolet irradiation, visible light photocatalysis and ozonation of a wastewater effluent*. *Water Res*, 2013. **47**(15): p. 5546-56.
 101. Carrier, M., *Elimination des phytosanitaires par des procédés d'oxydation avancés : oxydation par voie humide catalysée, photocatalyse et sonolyse*. 2007, Université Claude Bernard - Lyon 1. p. 275.
 102. SEREP, *Ozonation catalytique supportée : Etat des lieux sur le procédé*, SEREP, Editor. 2019.
 103. Crousier, C., *Urban Wastewater treatment by catalytic ozonation*, in *Ozone: science & engineering*. 2016.
 104. Aubépure, *Phytocat®*, in *Laurent, Bonduelle, P. C, Editor*. 2019.
 105. Lester, A., *Advanced Hydro Limited*, in *Titanium AOP system C. Peyrelasse, Editor*. 2019.
 106. Advanced Hydro Limited. *Titanium AOP system* [cited 2019 04/05/2019]; Available from: <http://www.advancedhydro.co.uk/index.php?page=aop>.
 107. Enviolet Aquaconcept. *Procédés UV*. 2019; Available from: <http://www.aquaconcept.de/fr/uv-oxidations/application-photo-fenton.html>.
 108. Ahmed, S.N. and W. Haider, *Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review*. *Nanotechnology*, 2018. **29**(34): p. 342001.
 109. Suez. *ozonation catalytique: toccata*. [cited 03/05/2019; Available from: <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/oxydation-desinfection/oxydation-et-desinfection-par-l-ozone/ozonation-catalytique-tocata>.
 110. Pontlevoy, F., *Technavox, procédé d'ozonation catalytique*, C. Peyrelasse, Editor. 2019, SEREP.
 111. Audirac, A., *Contribution à la mise en œuvre du procédé d'ozonation catalytique à partir d'un catalyseur supporté*. 2013: Thèse de l'université de Poitiers.
 112. ESCO International. *Advanced Oxidation system*. [cited 2019 03/05/2019]; Available from: <http://www.escouk.com/products/aop-skid-systems/>.
 113. O3 Water technologies. *Catalytic Advanced Oxidation Process (CAOP)*. 2018; Available from: <https://www.o3wt.com/catalytic-aop>.
 114. Miklos, D.B., et al., *Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review*. *Water Res*, 2018. **139**: p. 118-131.
 115. Comninellis, *Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants*, in *Electrochemistry for the Environment*. 2010, Springer new york Dortrecht Heidelberg London. p. ISBN.

116. Särkkä, H., A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, *Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015. **754**: p. 46-56.
117. Radjenovic, J. and D.L. Sedlak, *Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water*. Environ Sci Technol, 2015. **49**(19): p. 11292-302.
118. Shestakova, M. and M. Sillanpää, *Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater*. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2017. **16**(2): p. 223-238.
119. Sillanpää, M. and M. Shestakova, *Chapter 2 : Electrochemical Water Treatment Methods*, in *Electrochemical Water Treatment Methods*. 2017.
120. Liu, Q.A., *Electrochemical Oxidation of 1,4-Dichlorobenzene on Platinum Electrodes in Acetonitrile-Water Solution: Evidence for Direct and Indirect Electrochemical Oxidation Pathways.*, in *International journal of Electrochemical Science*. 2011.
121. Fernandes, A., et al., *Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **176-177**: p. 183-200.
122. Garcia-Segura, S., J.D. Ocon, and M.N. Chong, *Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review*. Process Safety and Environmental Protection, 2018. **113**: p. 48-67.
123. Zaviska and Drogui, *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels, in application à la dégradation des polluants réfractaires*. 2009, Journal of water Science. 22:535-564.
124. Moreira, F.C., et al., *Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **202**: p. 217-261.
125. Palma-Goyes, R.E., et al., *The effect of different operational parameters on the electrooxidation of indigo carmine on Ti/IrO₂-SnO₂-Sb₂O₃*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(2): p. 3010-3017.
126. Martinez-Huitle, C.A., et al., *Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review*. Chem Rev, 2015. **115**(24): p. 13362-407.
127. Rodrigo, M.A., et al., *Oxidation of 4-Chlorophenol at Boron-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment*. Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(5): p. D60.
128. Comninelis, C. and G. Chen, *Electrochemistry for the environment*, ed. Springer. 2010.
129. Lin, S.H. and C.C. Chang, *Treatment of landfill leachate electro fenton oxidation and sequencing batch reactor method*. Water Res, 2000. **34**: p. 4243-4249.
130. Monteil, H., et al., *A review on efficiency and cost effectiveness of electro- and bio-electro-Fenton processes: Application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water*. Chemical Engineering Journal, 2018.
131. Sillanpää, M. and M. Shestakova, *Chapter 3 : Emerging and Combined Electrochemical Methods* in *Electrochemical water treatment methods*. 2017.
132. Dia, O., et al., *Utilisation des procédés électrochimiques et leurs combinaisons avec les procédés biologiques pour le traitement des lixiviats de sites d'enfouissement sanitaires - revue de littérature*. Revue des sciences de l'eau, 2016. **29**(1): p. 63.
133. Casado, J., *Towards industrial implementation of Electro-Fenton and derived technologies for wastewater treatment: A review*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019. **7**(1): p. 102823.
134. Ever Clear. *Fered-Fenton Oxidation Process Technology*. 2019 [cited 2019; Available from: <https://www.ever-clear.com.tw/en/capability/detail-7>].
135. Kim, K., et al., *Synergistic sonoelectrochemical removal of substituted phenols: implications of ultrasonic parameters and physicochemical properties*. Ultrason Sonochem, 2015. **24**: p. 172-7.
136. Bringas, E., J. Saiz, and I. Ortiz, *Kinetics of ultrasound-enhanced electrochemical oxidation of diuron on boron-doped diamond electrodes*. Chemical Engineering Journal, 2011. **172**(2-3): p. 1016-1022.

137. Martín de Vidales, M.J., et al., *Removal of sulfamethoxazole from waters and wastewaters by conductive-diamond electrochemical oxidation*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2012. **87**(10): p. 1441-1449.
138. Robles-Molina, J., et al., *Conductive-diamond electrochemical oxidation of chlorpyrifos in wastewater and identification of its main degradation products by LC-TOFMS*. Chemosphere, 2012. **89**(10): p. 1169-76.
139. Li, T., et al., *Treatment of Landfill Leachate by Electrochemical Oxidation and Anaerobic Process*. Water Environment Research, 2007. **79**(5): p. 514-520.
140. Cao, Z., *Simultaneous Removal of COD and Ammonia Nitrogen Using a Novel Electro-Oxidation Reactor: A Technical and Economic Feasibility Study*. International Journal of Electrochemical Science, 2016: p. 4018-4026.
141. Zhuo, Q., et al., *Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode*. Electrochimica Acta, 2012. **77**: p. 17-22.
142. Aboudalle, A., et al., *Metronidazole removal by means of a combined system coupling an electro-Fenton process and a conventional biological treatment: By-products monitoring and performance enhancement*. J Hazard Mater, 2018. **359**: p. 85-95.
143. Merino, N., et al., *Degradation and Removal Methods for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in Water*. Environmental Engineering Science, 2016. **33**(9): p. 615-649.
144. CONDIAS GmbH, *Electrooxidation in References*, C. Peyrelasse, Editor. 2019, Thorsten, Matthée.
145. Siemens, *A Lower-cost Approach to Treating Low-volume Refinery Spent Caustic Streams*. 2016, White Paper – Zimpro® Electro-oxidation © 2016 Siemens Energy, Inc.
146. Ruffer, M., *Société DiaCCon GmbH*, in *References of C. Peyrelasse*, Editor. 2018.
147. Magneli Materials LLC, *Magneli-Phase Titanium Oxides (MTO) for Wastewater Treatment*, C. Peyrelasse, Editor. 2019.
148. Siemens, *Zimpro process*, in *Felch, Chad C.* Peyrelasse, Editor. 2019, Siemens Energy, Inc.
149. Axine. *A new standard for treating tough organics and ammonia in wastewater*. 2019 [cited 2019; Available from: <https://axinewater.com/solutions/>.
150. Harvey, D., et al., *Electrochemical cell for wastewater treatment with increased removal rates pollutants*, A.w.t. Inc., Editor. 2019: Canada.
151. Rhone, J. and K. Mills, *Treating industrial wastewaters with electrochemical oxidation*. Environmental Science & Engineering Magazine 2019.
152. Woisetschlager, D., et al., *Electrochemical oxidation of wastewater - opportunities and drawbacks*. Water Sci Technol, 2013. **68**(5): p. 1173-9.
153. Canizares, P., et al., *Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: a comparison with ozonation and Fenton oxidation processes*. J Environ Manage, 2009. **90**(1): p. 410-20.
154. Hua, L., et al., *Effects of anodic oxidation of a substoichiometric titanium dioxide reactive electrochemical membrane on algal cell destabilization and lipid extraction*. Bioresour Technol, 2016. **203**: p. 112-7.
155. Trellu, C., et al., *Electro-oxidation of organic pollutants by reactive electrochemical membranes*. Chemosphere, 2018. **208**: p. 159-175.
156. Zaky, A.M. and B.P. Chaplin, *Porous substoichiometric TiO2 anodes as reactive electrochemical membranes for water treatment*. Environ Sci Technol, 2013. **47**(12): p. 6554-63.
157. IEM. *Couplage Electro-Oxydation et Nanofiltration pour le traitement d'effluents – CElectrON*. [cited 06/06/2019; Available from: <https://anr.fr/Projet-ANR-13-ECOT-0003>.
158. Pétrier, C., N. Gondrexon, and P. Boldo, *Ultrasons et sonochimie*. Techniques de l'Ingénieur, 2008. **AF6310 V1**.
159. Dalhatou, S., *Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries*. 2014, Université de Grenoble.
160. Mason, T.J. and C. Pétrier, *Ultrasound processes*, in *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, S. Parsons, Editor. 2005, IWA Publishing. p. 347.
161. Thangavadivel, K., M. Megharaj, and R. Naidu, *Degradation of Organic Pollutants Using Ultrasound*. 2011.

162. Suslick, K.S. *Inside a Collapsing Bubble: Sonochemistry and Sonoluminescence*. [cited 2019; Available from: <https://chemistry.tcd.ie/assets/pdf/abstract-K-Suslick.pdf>.
163. Suslick, K.S. and D.J. Flannigan, *Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation*. *Annu Rev Phys Chem*, 2008. **59**: p. 659-83.
164. Rae, J., et al., *Estimation of ultrasound induced cavitation bubble temperatures in aqueous solutions*. *Ultrason Sonochem*, 2005. **12**(5): p. 325-9.
165. Boutamine, Z., S. Merouani, and O. Hamdaoui, *Sonochemical degradation of Basic Red 29 in aqueous media*. *Turkish Journal of Chemistry*, 2017. **41**: p. 99-115.
166. Pétrier, C., *The use of power ultrasound for water treatment*. 2015: p. 939-972.
167. Makino, K., M. Mossoba, and P. Riesz, *Chemical effects of ultrasound on aqueous Solutions - formation of hydroxyl radicals and hydrogen atoms*. *J. Phys. Chem.*, 1983. **87**: p. 1369-1377.
168. Barthe, L. *Traitement des eaux usées et des boues par ultrasons. in Gestion et le traitement de l'eau par ultrason à des fins environnementales et industrielles*. 2014. Auxerre.
169. Putois, T., *Etude du traitement de désinfection des eaux de refroidissement par le couplage H2O2/UV: application à une tour aéroréfrigérante*. 2012, Université de Grenoble. p. 236.
170. Torres-Palma, R.A. and E.A. Serna-Galvis, *Sonolysis*. 2018: p. 177-213.
171. Zhao, L., J. Ma, and X. Zhai, *Enhanced mechanism of catalytic ozonation by ultrasound with orthogonal dual frequencies for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution*. *Ultrason Sonochem*, 2010. **17**(1): p. 84-91.
172. Adityosulindro, S., et al., *Sonolysis and sono-Fenton oxidation for removal of ibuprofen in (waste)water*. *Ultrason Sonochem*, 2017. **39**: p. 889-896.
173. Finkbeiner, P., et al., *Sonoelectrochemical degradation of the anti-inflammatory drug diclofenac in water*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **273**: p. 214-222.
174. Lin, J.C., et al., *Enhanced sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid by sulfate ions*. *Ultrason Sonochem*, 2015. **22**: p. 542-7.
175. Campbell, T. and M.R. Hoffmann, *Sonochemical degradation of perfluorinated surfactants: Power and multiple frequency effects*. *Separation and Purification Technology*, 2015. **156**: p. 1019-1027.
176. Agarwal, S., et al., *Degradation of azinphos-methyl and chlorpyrifos from aqueous solutions by ultrasound treatment*. *Journal of Molecular Liquids*, 2016. **221**: p. 1237-1242.
177. Carrère, H., *Co-traitements physico-chimique.*, in *La méthanisation 2e édition*, Lavoisier, Editor. 2011, René Moletta Coordonnateur: .
178. Mahamuni, N.N. and Y.G. Adewuyi, *Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation*. *Ultrason Sonochem*, 2010. **17**(6): p. 990-1003.
179. Larpparisudthi, O.A., Mason, T. J., Paniwnyk, L., *Ultrasound wave-based AOPs*, in *Advanced Oxidation Processes for water treatment, Fundamentals and applications*. 2018, Mihaela I. Stefan. p. 462-491.
180. Loning, J.M., C. Horst, and U. Hoffmann, *Investigations on the energy conversion in sonochemical processes*, *Ultrason. Sonochem.* 9., 2002: p. 169-179.
181. Trojanowicz, M., et al., *Gamma-ray, X-ray and Electron Beam Based Processes*. 2018: p. 257-331.
182. Baloul, Y., *Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques. Application au paracétamol et à l'ésoméprazole*. . 2018, Université d'Orléans. p. 213.
183. Lesage, O., *Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires : étude d'un procédé de décharge plasma à pression atmosphérique couplé à un catalyseur supporté*. . 2014, Université Pierre et Marie Curie. p. 262.
184. Kesraoui-Abdessalem, A., *Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée* 2008, Universités Paris-Est et Tunis El Manar. p. 168.
185. Koyaouili, T.-J., *Etude des procédés plasmas dans l'élimination des polluants organiques persistants dans les effluents aqueux*. , in *Chimie-*

- Physique* 2016, Université Pierre et Marie Curie
186. Djakaou, I.-S., *Elimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD*, in *Génie des Procédés*. . 2012, Université Pierre et Marie Curie. p. 252.
 187. Gumuchian, D., *Développement et étude d'un procédé d'oxydation avancée de traitement de l'eau pour composés organiques résistants par couplage plasma/catalyse.*, in *Génie chimique*. . 2014, Université Pierre et Marie Curie. p. 269.
 188. Tatibouet, J.-M., *Plasma non thermique et traitement de l'air* Techniques de l'Ingénieur, 2013. **G1794 V1**.
 189. Cui, Y., et al., *The Types of Plasma Reactors in Wastewater Treatment*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018. **208**: p. 012002.
 190. Han, S., et al., *Advances in the Application of the Low Temperature Plasma Technology in Wastewater Treatment*. Applied Mechanics and Materials, 2015. **737**: p. 528-532.
 191. Xiong, Y., et al., *Synergistic 1,4-dioxane removal by non-thermal plasma followed by biodegradation*. Chemical Engineering Journal, 2019. **361**: p. 519-527.
 192. Jiang, B., et al., *Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation*. Chemical Engineering Journal, 2014. **236**: p. 348-368.
 193. Pellizzari, F., *Influence de paramètres physiques et chimiques sur l'ionisation de solutions aqueuses de phénols par faisceau d'électrons*, in *Chimie et microbiologie de l'eau*. 2005, Université de Poitiers.
 194. EVHéO, *EVHeO accélérateur d'électrons*, in *Pellizzari, Fabien C. Peyrelasse*, Editor. 2019.
 195. Alkhurajji, T., *Ionisation par faisceau d'électrons de solutions aqueuses de benzènesulfonate et naphthalènesulfonate et sous-produits* in *École nationale supérieure d'ingénieurs*. 2013, Université de Poitiers. p. 220.
 196. Wojnárovits, L., E. Takács, and L. Szabó, *Chapter 6 : Gamma-ray and electron beam-based AOPs*, in *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment Fundamentals and Applications*, M.I. Stefan, Editor. 2018, IWA Publishing.
 197. Leek, P. and H. D., *Portable electron beam Systems*. , in *Annual International Research Conférence on Methyl Bromide Alternatives and Emissions Réductions.*, I. L&W Research, Editor. 1998: Orlando, Florida. .
 198. Chavoshani, A., et al., *Microwave/Hydrogen Peroxide Processes*, in *Advanced Oxidation Processes for wastewater treatment*, E. Inc., Editor. 2018. p. 215-255.
 199. Barros, F.C.F., et al., *Use of Microwave-Assisted Oxidation for Removal of the Pesticide Chlorpyrifos from Aqueous Media*. International Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS 2013. **13**(6).
 200. Milh, H., K. Van Eyck, and R. Dewil, *Degradation of 4-Chlorophenol by Microwave-Enhanced Advanced Oxidation Processes: Kinetics and Influential Process Parameters*. Water, 2018. **10**(3): p. 247.
 201. Dobrin, D., et al., *Degradation of diclofenac in water using a pulsed corona discharge*. Chemical Engineering Journal, 2013. **234**: p. 389-396.
 202. Krause, H., et al., *Degradation of persistent pharmaceuticals in aqueous solutions by a positive dielectric barrier discharge treatment*. Journal of Electrostatics, 2011. **69**(4): p. 333-338.
 203. Fang, H., et al., *Oxidative decomposition of pentachlorophenol in aqueous solution*. Radiation Physics and Chemistry, 1998. **53**: p. 411-415.
 204. Bojanowska-Czajka, A., et al., *Analytical, toxicological and kinetic investigation of decomposition of the drug diclofenac in waters and wastes using gamma radiation*. Environ Sci Pollut Res Int, 2015. **22**(24): p. 20255-70.
 205. Kim, T.H., et al., *Profiling the decomposition products of perfluorooctane sulfonate (PFOS) irradiated using an electron beam*. Sci Total Environ, 2018. **631-632**: p. 1295-1303.
 206. Borrelly, S.I., et al., *Decoloration and detoxification of effluents by ionizing radiation*. Radiation Physics and Chemistry, 2016. **124**: p. 198-202.
 207. IAEA. *China's First Wastewater Plant Using Radiation Opens*. 2017 8/04/19]; Available from: <https://www.iaea.org/newscenter/news/chinas-first-wastewater-plant-using-radiation-opens>.

208. IIA. 213 *Operation of Industrial-scale Electron Beam Wastewater Treatment Plant*. 8/04/19]; Available from: <https://iiaglobal.com/resource/213-operation-industrial-scale-electron-beam-wastewater-treatment-plant/>.
209. Sampa, M.H.O., et al., *Remediation of polluted waters and wastewater by radiation processing*. NUKLEONIKA 2007. **52**: p. 137-144.
210. Han, B., et al., *Operation of industrial-scale electron beam wastewater treatment plant*. Radiation Physics and Chemistry, 2012. **81**(9): p. 1475-1478.
211. Schouffeten, K., et al., *Advanced reduction processes for trace organic contaminant removal in drinking water treatment*, in *EWA, 18th International symposium, Papers*. 2016.
212. Park, H., *Photolysis of aqueous perfluorooctane and perfluorooctane sulfonate*. Revue Roumaine de Chimie, 2010. **55**: p. 611-619.
213. Xiao, Q., et al., *An overview of advanced reduction processes for bromate removal from drinking water: Reducing agents, activation methods, applications and mechanisms*. J Hazard Mater, 2017. **324**(Pt B): p. 230-240.
214. Vellanki, B.P., B. Batchelor, and A. Abdel-Wahab, *Advanced Reduction Processes: A New Class of Treatment Processes*. Environ Eng Sci, 2013. **30**(5): p. 264-271.
215. Sheikhmohammadi, A., et al., *Degradation and COD removal of trichlorophenol from wastewater using sulfite anion radicals in a photochemical process combined with a biological reactor: Mechanisms, degradation pathway, optimization and energy consumption*. Process Safety and Environmental Protection, 2019. **123**: p. 263-271.
216. Nawaz, S., et al., *Removal efficiency and economic cost comparison of hydrated electron-mediated reductive pathways for treatment of bromate*. Chemical Engineering Journal, 2017. **320**: p. 523-531.
217. Qu, Y., et al., *Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water*. Water Res, 2010. **44**(9): p. 2939-47.
218. Cong, V.H., et al., *Recent Developments in Electrochemical Technology for Water and Wastewater Treatments*. Journal of Water and Environment Technology, 2016. **14**(2): p. 25-36.
219. Arellano-Gonzalez, M.A., et al., *Electrochemical Dechlorination of 2-Chlorophenol on Pd/Ti, Ni/Ti and Pd-Ni Alloy/Ti Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society 2015. **162**: p. 223-230.
220. Rondinini, S., et al., *Electroreduction*. 2018: p. 3-28.
221. Gui, J., *Method for Destruction of Chlorinated Hydrocarbons*. U. 1996: USA.
222. Wang, Y. and X. Lu, *Study on the effect of electrochemical dechlorination reduction of hexachlorobenzene using different cathodes*. J Anal Methods Chem, 2014. **2014**: p. 371510.
223. Paździór, K., L. Bilińska, and S. Ledakowicz, *A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, 2018.
224. Solmaz, S.K.A., et al., *Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes*. Coloration Technology, 2006. **122**(2): p. 102-109.
225. Mielcke, J., *Ozonation oxidation enables waters to be reused*, in *VII Anque's international congress and Mid-term AquaFit4Use Conference*. . 2010: Oviedo.
226. Suty, H. and M. Coste, *The advances oxidation processes tools in the treatment of waste water effluents*, in *Solar Chemistry and photocatalysis: environmentak applications 2004*, Sociedad Espagnola de Quimica industrial e ingenieria quimica: Barcelone.
227. Fast, S.A., et al., *A Critical Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Emerging Contaminants Removal*. Environmental Processes, 2017. **4**(1): p. 283-302.
228. Sun, L. and F. Meunier, *Adsorption : Aspects théoriques*. Techniques de l'Ingénieur, 2003. **J2730 v1**: p. 1-16.
229. Merle, T., *Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination des molécules bio-récalcitrantes*. 2009: INSA Toulouse.
230. Degremont®, *Adsorption*, w.h. degremont®, Editor. 2018.
231. Suez. *Rétention des micropolluants par filtration membranaire*. [cited 2019 01/10/19]; Available from: <https://www.suez.com/fr/Notre-offre/Collectivites-locales/Quel-est-votre-besoin/Gestion-de-l-eau/Solutions-specifiques/Elimination-des-micropolluants>.
232. Choubert, J.M., et al., *Elimination de substances prioritaires et émergentes*

- des eaux résiduaires urbaines par ozonation : évaluations technique, énergétique, environnementale. , R.f.d.p. MICROPOLIS-PROCEDES, Editor. 2017. p. 167.
233. Walter, A. and S. Baig. *Removal of micropollutants in wastewater : control strategies and performances. in Water quality in Europe: Challenges and best practicies.* 2015. Germany: Unesco-IHP International Initiative on water quality
234. Margot, J. *Traitement des micropolluants dans les eaux usées: bases théoriques et état de la recherche.* in *Micropolluants dans les eaux usées.* 2014. Lausanne: Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
235. AWWA. *Perfluorinated compounds : Treatment and removal.* 10/07/19]; Available from: <https://www.awwa.org/Portals/0/AWWA/ETS/Resources/AWWAPFCFactSheetTreatmentandRemoval.pdf>.
236. Margot, J., et al., *Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon?* *Sci Total Environ*, 2013. **461-462**: p. 480-98.
237. Mailler, R., *Devenir des micropolluants prioritaires et émergents dans les filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines des grosses collectivités (files eau et boues) et au cours du traitement tertiaire par charbon actif.* 2015, Université Paris-Est.
238. Lenntech, *Adsorption / Active Carbon.*
239. Takashi, A. and et al., *Water reuse : issues, technologies, and applications* ed. s. ed. 2007.
240. Flores, C., et al., *Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in N.E. Spanish surface waters and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallel lines.* *Sci Total Environ*, 2013. **461-462**: p. 618-26.
241. Ruel, S.M., et al., *On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications.* *Water Science and Technology*, 2011. **63**(11): p. 2486-2497.
242. Lenntech. *Reverse Osmosis Demineralization.* Available from: <https://www.lenntech.fr/processes/reverse-osmosis-demineralization.htm>.
243. Fono, L. and S. McDonald, *Emerging compounds : A concern for Water and wastewater utilities.* *Journal AWWA (American Water Works Association)*, 2008. **100**(11): p. 50-57.
244. Snyder, S.A., et al., *Pharmaceuticals, Personal Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry.* *Environmental Engineering Science* 2003. **20**(5).
245. Smol, M., et al., *The Use of Reverse Osmosis in the Removal of PAHs from Municipal Landfill Leachate.* *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2015. **36**: p. 20-39.
246. Gong, C., et al., *Integrated electrocoagulation and membrane filtration for PAH removal from realistic industrial wastewater: effectiveness and mechanisms.* *RSC Advances*, 2017. **7**(83): p. 52366-52374.
247. Dupont, *Estimated Percent Rejection of Various Solutes by FilmTec™ Membranes*, in *Tech Fact*, Dupont, Editor. 2020.
248. Zhu, L., *Rejection of Organic Micropollutants by Clean and Fouled Nanofiltration Membranes.* *Journal of Chemistry*, 2015. **2015**: p. 1-9.
249. Snyder, S.A., et al., *Removal of EDCs and Pharmaceuticals in Drinking and Reuse Treatment Processes.* *American Waterworks Association Research Foundation, AWWARF*, Editor. 2007.
250. Cummings, L., et al., *Recommendation on Perfluorinated Compound Treatment Options for Drinking Water* N.J.D.W.Q.I.T. Subcommittee, Editor. 2015.
251. Jönsson, J., R. Camm, and T. Hall, *Removal and degradation of glyphosate in water treatment: a review.* *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 2013. **62**(7): p. 395-408.
252. Grelot, J., P. Wunderlin, and m. Lausanne. *Vue d'ensemble et choix des techniques de traitement in Elimination des micropolluants – Mise en œuvre de la législation sur la protection des eaux: le bilan, un an après 2017.* Lausanne.
253. Xylem. *Pulp & Paper Mill Enhancements for Green Productivity Benefits.* in *IPPTA AGM*, . 2017. Chennai, India.
254. besnault, S., et al., *Evaluation technique, économique et environnementale de procédés de traitement complémentaire avancés pour l'élimination des micropolluants.* *TSM* 2015. **3**: p. 67-83.
255. Mendret, J., et al., *Urban wastewater reuse using a coupling between*

- nanofiltration and ozonation: Techno-economic assessment*. Chemical Engineering Research and Design, 2019. **145**: p. 19-28.
256. Landry Carter, M., *Le traitement d'eaux de détoxification de bois traité par procédés d'oxydation simple et avancée* 2017, Université de Sherbrooke.
257. Chemviron, *Réactivation du charbon actif*, C. Peyrelasse, Editor. 2019: Demangel, Eric.
258. *Etude sur les coûts de réduction des rejets de substances toxiques*. 2010, Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse: Chaponnay. p. 47 p.
259. Guo, T., J. Englehardt, and T. Wu, *Review of cost versus scale: water and wastewater treatment and reuse processes*. Water Sci Technol, 2014. **69**(2): p. 223-34.
260. Plumlee, M.H., et al., *Costs of Advanced Treatment in Water Reclamation*. Ozone: Science & Engineering, 2014. **36**(5): p. 485-495.
261. Wahlberg, C., B. Björlenius, and N. Paxéus, *Läkemedelsrester i Stockholms vattenmiljö - Förekomst, förebyggande åtgärder och rening av avloppsvatten (Pharmaceuticals - Presence and effects in the aquatic environment, preventive measures and possible treatment methods)*. . Stockholm Water Company, Stockholm, 2010.
262. Choubert, J.M. *Élimination des micropolluants présents dans les rejets de STEU Quels procédés ? Quelles conditions de fonctionnement ?* 2018.
263. Guo, C., et al., *A combined ultrafiltration–reverse osmosis process for external reuse of Weiyuan shale gas flowback and produced water*. Environmental Science: Water Research & Technology, 2018. **4**(7): p. 942-955.
264. Margot, J., et al., *Traitement des micropolluants dans les eaux usées – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne)*. , V.d. Lausanne, Editor. 2011.
265. Andrade, L.H., et al., *Reuse of Dairy Wastewater Treated by Membrane Bioreactor and Nanofiltration: Technical and Economic Feasibility*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2015. **32**(3): p. 735-747.
266. Bick, A., et al., *Economic Assessment of an Integrated Membrane System for Secondary Effluent Polishing for Unrestricted Reuse*. Water, 2012. **4**(1): p. 219-236.
267. Burn, S., et al., *Desalination techniques — A review of the opportunities for desalination in agriculture*. Desalination, 2015. **364**: p. 2-16.
268. Koroneos, C., A. Dompros, and G. Roubas, *Renewable energy driven desalination systems modelling*. Journal of Cleaner Production, 2007. **15**(5): p. 449-464.
269. Shouman, E.R., M. Sorour, and A. Abulnour, *Economics of Renewable Energy for Water Desalination in Developing Countries*. Int J Econ Manag Sci 2015.
270. Pedro-Monzonis, M., et al., *Water accounting for stressed river basins based on water resources management models*. Sci Total Environ, 2016. **565**: p. 181-190.
271. Mundy, B., et al., *A Review of Ozone Systems Costs for Municipal Applications. Report by the Municipal Committee – IOA Pan American Group*. Ozone: Science & Engineering, 2018. **40**(4): p. 266-274.
272. Nijdam, D., J. Blom, and J.A. Boere, *Environmental Life Cycle Assessment (LCA) of two advanced wastewater treatment techniques*. 1999. **120**: p. 763-775.
273. Hansen, S.P., R.C. Gumerman, and R.L. Culp, *Estimating water treatment costs. Volume 3. Cost Curves Applicable to 2,500 gpd to 1 mgd Treatment Plants*. Contract No. 68-03-2516, ed. EPA-600/2–79–162c. 1979.
274. Li, Y., et al., *Life cycle assessment of advanced wastewater treatment processes: Involving 126 pharmaceuticals and personal care products in life cycle inventory*. J Environ Manage, 2019. **238**: p. 442-450.
275. Rahman, S.M., et al., *Comparative Life Cycle Assessment of Advanced Wastewater Treatment Processes for Removal of Chemicals of Emerging Concern*. Environ Sci Technol, 2018. **52**(19): p. 11346-11358.
276. Bayer, P., et al., *Economical and ecological comparison of granular activated carbon (GAC) adsorber refill strategies*. Water Res, 2005. **39**(9): p. 1719-28.
277. Miguet, M., *Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire*, in *Énergie et Environnement ED 305* 2015, Université de Perpignan via Domitia. p. 264.
278. Lee, Y., et al., *Organic Contaminant Abatement in Reclaimed Water by*

- UV/H₂O₂ and a Combined Process Consisting of O₃/H₂O₂ Followed by UV/H₂O₂: Prediction of Abatement Efficiency, Energy Consumption, and Byproduct Formation.* Environ Sci Technol, 2016. **50**(7): p. 3809-19.
279. Sillanpää, M. and M. Shestakova, *Introduction.* 2017: p. 1-46.
280. Roussel, F., *Micropolluants dans l'eau,* in *Environnement & Technique.* 2016. p. 14-15.
281. CE, *Commission decision C 8631 , Extract from Part 18, Horizon 2020 Work programme 2014-2015,* 2013: p. 34.
282. G.Melin (Ed.), *Treatment Technologies for Removal of Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) from Drinking Water: Air Stripping, Advanced Oxidation Processes, Granular Activated Carbon and Synthetic Resin Sorbents.* Vol. CA. 1999: Center for Groundwater Restoration and Protection, National Water Research Institute.

15. Annexes

15.1. Annexe 1 : Liste des polluants émergents et prioritaires

Origine liste	Nom du paramètre	N° CAS	Catégorie usage	Rendement biologique < 70%
Ar. 240817	1,2-Dichloroéthane	107-06-2	Produits chimiques industriels	x
CEP	17-beta-Estradiol (E2)	50-28-2	Résidus de médicaments et hormones	Éliminé.
CEP	1-Hydroxy Ibuprofen	53949-53-4	Résidus de médicaments et hormones	?
CEP	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decabromodiphenyl ether (BDE-209)	1163-19-5	Retardateurs de flamme	x
CEP	2,4-D	94-75-7	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	2-hydroxy-desethyl-Atrazine	19988-24-0	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
Ar. 240817	2-nitrotoluène	88-72-2	Produits chimiques industriels	Éliminé.
CEP	3,4-dichloroaniline	95-76-1	Produits chimiques industriels	x
Ar. 240817	4-chloro-3-méthylphénol (p-Chlorocresol)	59-50-7	Agent antibactérien	Éliminé.
CEP	4-Methylbenzylidene camphor	36861-47-9	Produits de soin corporels et cosmétiques	?
CEP	4-Nonylphenol di-ethoxylate (NPE2O group)	20427-84-3	Surfactants	Éliminé.
CEP	4-tert-butylphenol	98-54-4	Produits chimiques industriels	Éliminé.
CEP	Acenaphtene	83-32-9	HAP	Éliminé (dont stripping/adsorption MES)
CEP	Acetochlor	34256-82-1	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Acide chloroacétique	79-11-8	Produits chimiques industriels	Éliminé.
CEP	Acide fenofibrique	26129-32-8	Résidus de médicaments et hormones	?
CEP	Acide niflumique	4394-00-7	Résidus de médicaments et hormones	?
CEP	Acide perfluorodécane sulfonique (PFDS)	335-77-3	Produits chimiques industriels (Alkyls perfluorés)	?
Ar. 240817	Acide perfluorooctanesulfonique et ses dérivés* (PFOS)	45298-90-6	Produits chimiques industriels (Alkyls perfluorés)	x
Ar. 240817	Aclonifène	74070-46-5	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
Ar. 240817	Alachlore	15972-60-8	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Aldrine	309-00-2	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Aminotriazole	61-82-5	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x

Origine liste	Nom du paramètre	N° CAS	Catégorie usage	Rendement biologique < 70%
CEP	Amiodarone	1951-25-3	Résidus de médicaments et hormones	?
CEP Ar. 240817	AMPA (Acide aminométhylphosphonique)	1066-51-9	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Anthracène	120-12-7	HAP	Éliminé (dont stripping/adsorption MES)
CEP	Anthraquinone	84-65-1	Produits chimiques industriels	Éliminé.
Ar. 240817	Atrazine	1912-24-9	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Atrazine deisopropyl	1007-28-9	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Atrazine desethyl	6190-65-4	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Bentazone	25057-89-0	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
Ar. 240817	Benzène	71-43-2	Produits chimiques industriels	Éliminé.
Ar. 240817	Benzo(a)pyrène *	50-32-8	HAP	Éliminé (dont stripping/adsorption MES)
Ar. 240817	Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	HAP	Éliminé (dont stripping/adsorption MES)
Ar. 240817	Benzo(g,h,i)perylène	191-24-2	HAP	Éliminé (dont stripping/adsorption MES)
Ar. 240817	Benzo(k)fluoranthène	207-08-9	HAP	Éliminé (dont stripping/adsorption MES)
CEP	Benzylbutylphthalate (BBP)	85-68-7	Plastifiant	Éliminé.
Ar. 240817	Bifénox	42576-02-3	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
Ar. 240817	Biphényle	92-52-4	Produits chimiques industriels	Éliminé.
CEP	Bisphenol A	80-05-7	Plastifiant	Éliminé.
CEP	Bromoxynil	1689-84-5	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Carbamazépine	298-46-4	Résidus de médicaments et hormones	x
CEP	Carbamazépine époxyde	36507-30-9	Résidus de médicaments et hormones	?
CEP	Carbendazim	10605-21-7	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Carbofuran	1563-66-2	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Carboxybuprofen	15935-54-3	Résidus de médicaments et hormones	?
Ar. 240817	Chlorfenvinphos	470-90-6	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Chloroalcanes C10-13*	85535-84-8	Plastifiant et retardateur de flamme	Éliminé.

Origine liste	Nom du paramètre	N° CAS	Catégorie usage	Rendement biologique < 70%
Ar. 240817	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	2921-88-2	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP et Ar. 240817	Chlorure de vinyle	75-01-4	Produits chimiques industriels	x
Ar. 240817	Composés du tributylétain (tributylétain-cation)*	36643-28-4	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Cybutryne ou cybutrine ou irgarol 1051	28159-98-0	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Cyclophosphamide	50-18-0	Résidus de médicaments et hormones	x
Ar. 240817	Cyperméthrine	52315-07-8	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	DDT total (1)	789-02-06	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
Ar. 240817	DecaBDE 209 (Decabromodiphenyl ether)	1163-19-5	Retardateurs de flamme	x
CEP	Decahydronaphtalène (Dekalin)	91-17-8	Produits chimiques industriels	x
CEP	Deisopropyl-desethyl-atrazine	3397-62-4	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Deltaméthrin	52918-63-5	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)*	117-81-7	Plastifiant	Éliminé.
CEP	Dibromoethane-1,2	106-93-4	Produits chimiques industriels	x
CEP	Dibutylétain cation	1002-53-5	Produits chimiques industriels / Biocides (métabolite)	?
CEP	Dicamba	1918-00-9	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Dichlorométhane (Chlorure de méthylène)	75-09-2	Produits chimiques industriels	Éliminé (dont stripping)
CEP	Diclofenac	15307-86-5	Résidus de médicaments et hormones	x
Ar. 240817	Dieldrine	60-57-1	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Diethyl phthalate (DEP)	84-66-2	Plastifiant	Éliminé.
CEP	diethylPb	24952-65-6	Additifs d'essence (métabolite)	?
CEP	Diethylstilbestrol (DES)	56-53-1	Résidus de médicaments et hormones	x
CEP	Diisobutyl phthalate	84-69-5	Plastifiant	Éliminé.
CEP	Dimethenamide	87674-68-8	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Dimethoate	60-51-5	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Dimethyl phthalate	131-11-3	Plastifiant	Éliminé.
CEP	Di-n-butylphthalate (DBP) (phthalate de dibutyle)	84-74-2	Plastifiant	Éliminé.
CEP	Dinitrotoluene-2,4	121-14-2	Produits chimiques industriels /Intermédiaire	Éliminé.

Origine liste	Nom du paramètre	N° CAS	Catégorie usage	Rendement biologique < 70%
CEP	Dinitrotoluene-2,6	606-20-2	Produits chimiques industriels / Intermédiaire	x
CEP	Diphenylétain cation	1011-95-6	Produits chimiques industriels / biocides (métabolite)	?
Ar. 240817	Diuron	330-54-1	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Endosulfan (somme des isomères)*	115-29-7	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
Ar. 240817	Endrine	72-20-8	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Epichlorohydrine	106-89-8	Produits chimiques industriels/Intermédiaire	Éliminé.
Ar. 240817	Epoxyde d'heptachlore*	1024-57-3	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Ethylbenzène	100-41-4	Produits chimiques industriels	Éliminé.
CEP	Ethylparaben	120-47-8	Agent antibactérien / Produits de soin corporels et cosmétiques	Éliminé.
CEP	Ethinyl estradiol (Ethinyl 17β-Estradiol ou 17α-Ethinylestradiol) (EE2)	57-63-6	Résidus de médicaments et hormones	x
CEP	Fenpropidine	67306-00-7	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Fluoranthène	206-44-0	HAP	Éliminé (dont stripping/adsorption MES)
CEP	Flusilazole	85509-19-9	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Galaxolide	1222-05-5	Produits de soin corporels et cosmétiques	x
CEP Ar. 240817	Glyphosate	1071-83-6	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	HeptaBDE 183*	207122-16-5	Retardateurs de flamme	?
Ar. 240817	Heptachlore*	76-44-8	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Hexa BDE 153*	68631-49-2	Retardateurs de flamme	?
Ar. 240817	Hexa BDE 154	207122-15-4	Retardateurs de flamme	?
Ar. 240817	Hexabromocyclododécane* (HBCDD)	3194-55-6	Retardateurs de flamme	x
Ar. 240817	Hexachlorobenzène*	118-74-1	Produits chimiques industriels	x
Ar. 240817	Hexachlorobutadiène*	87-68-3	Produits chimiques industriels	x
Ar. 240817	Hexachlorocyclohexane HCH (somme des isomères)*	608-73-1	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Hexachloroéthane	67-72-1	Produits chimiques industriels	x
CEP	Ibuprofène	15687-27-1	Résidus de médicaments et hormones	Éliminé.
Ar. 240817	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	193-39-5	HAP	Éliminé (dont stripping/adsorption MES)

Origine liste	Nom du paramètre	N° CAS	Catégorie usage	Rendement biologique < 70%
CEP	Iprodione	36734-19-7	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Irganox 1076	2082-79-3	Produits chimiques industriels	Éliminé.
Ar. 240817	Isodrine	465-73-6	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
Ar. 240817	Isoproturon	34123-59-6	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Ketoprofen	22071-15-4	Résidus de médicaments et hormones	Éliminé.
CEP	Malathion	121-75-5	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	Éliminé.
CEP	Metazachlore	67129-08-2	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Metformine	657-24-9	Résidus de médicaments et hormones	Éliminé
CEP	Methyl bromide	74-83-9	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Methyl tert-butyl Ether	1634-04-4	Additifs d'essence	x
CEP	Methyl triclosan	4640-01-1	Agent antibactérien (métabolite)	?
CEP	Methyl-2-Naphtalène	91-57-6	Produits chimiques industriels	Éliminé.
CEP	Methylparaben	99-76-3	Agent antibactérien / Produits de soin corporels et cosmétiques	Éliminé.
CEP	Methylphenol-2 (o-cresol)	95-48-7	Produits chimiques industriels	Éliminé.
CEP	Methylphenol-4 (p-cresol)	106-44-5	Produits chimiques industriels	Éliminé.
CEP	Métolachlore	51218-45-2	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Métolachlore ESA (metalachlor ethylsulphonic acid)	171118-09-5	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Métolachlore OXA (metalachlor oxanilic acid)	152019-73-3	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Monobutylétain cation	78763-54-9	Produits chimiques industriels / biocides (métabolite)	?
CEP	Monophenylétain compounds - Monophenylétain - Phenylstannane	2406-68-0	Produits chimiques industriels	?
Ar. 240817	Naphtalène	91-20-3	HAP	Éliminé (dont stripping/adsorption MES)
CEP	Nitrobenzene	98-95-3	Produits chimiques industriels / Intermédiaire	x
Ar. 240817	Nonylphénols* (4-NP)	84852-15-3	Produits chimiques industriels	Éliminé.
CEP	Norethindrone (noréthistérone)	68-22-4	Résidus de médicaments et hormones	?
CEP	Octocrylene	6197-30-4	Produits de soin corporels et cosmétiques	?
Ar. 240817	Octylphénols	1806-26-4	Produits chimiques industriels	Éliminé.
CEP	Oestrone (Estrone) (E1)	53-16-7	Résidus de médicaments et hormones	Éliminé
CEP	Ofloxacin	82419-36-1	Résidus de médicaments et hormones	x

Origine liste	Nom du paramètre	N° CAS	Catégorie usage	Rendement biologique < 70%
CEP	Omethoate	1113-02-6	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Oxazepam	604-75-1	Résidus de médicaments et hormones	?
CEP	Paracetamol (Acetaminophen)	103-90-2	Résidus de médicaments et hormones	Éliminé.
CEP	Pendimethalin	40487-42-1	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Penta BDE 100 (Pentabromodiphenyl ether)	189084-64-8	Retardateurs de flamme	Éliminé.
Ar. 240817	Penta BDE 99* (Pentabromodiphenyl ether)	60348-60-9	Retardateurs de flamme	Éliminé.
Ar. 240817	Pentachlorobenzène*	608-93-5	Produits chimiques industriels	x
Ar. 240817	Pentachlorophénol	87-86-5	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Perfluorodecanoic acid (PFDA)	335-76-2	Produits chimiques industriels (Alkyls perfluorés)	?
CEP	Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS)	355-46-4	Produits chimiques industriels (Alkyls perfluorés)	?
CEP	Perfluoro-n-hexanoic acid (PFHxA)	307-24-4	Produits chimiques industriels (Alkyls perfluorés)	x
CEP	Perfluoro-octanoic acid (PFOA)	335-67-1	Produits chimiques industriels (Alkyls perfluorés)	x
CEP	Phoxime	14816-18-3	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Piperonyl butoxide	51-03-6	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Pirimicarbe	23103-98-2	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Prochloraz	67747-09-5	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Prometryn	7287-19-6	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Propachlore	1918-16-7	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP	Propyl paraben	94-13-3	Agent antibactérien / Produits de soin corporels et cosmétiques	Éliminé.
CEP	Propyzamide	23950-58-5	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
Ar. 240817	Quinoxifène*	124495-18-7	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Simazine	122-34-9	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Sulfamethoxazole	723-46-6	Résidus de médicaments et hormones	x
CEP	Terbutylazine	5915-41-3	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
Ar. 240817	Tétra BDE 47*	5436-43-1	Retardateurs de flamme	?
CEP	Tetrabromo bisphenol A (TBBPA)	79-94-7	Retardateurs de flamme	Éliminé.
CEP	Tetrabromobisphenol A bis (2,3-dibromopropyl ether)	21850-44-2	Retardateurs de flamme	?
CEP	Tetrachlorobenzene	12408-10-5	Produits chimiques industriels /Intermédiaire	?
CEP	Tetrachlorobenzene-1,2,3,4	634-66-2	Produits chimiques industriels	x
CEP	Tetrachlorobenzene-1,2,4,5	95-94-3	Produits chimiques industriels	x

Origine liste	Nom du paramètre	N° CAS	Catégorie usage	Rendement biologique < 70%
CEP	Tetrachloroethane-1,1,2,2	79-34-5	Produits chimiques industriels	x
Ar. 240817	Tétrachloroéthylène (Perchloroéthylène)	127-18-4	Produits chimiques industriels	Éliminé mais non bio.
Ar. 240817	Tétrachlorure de carbone	56-23-5	Produits chimiques industriels	x
CEP	Tetramethrine	7696-12-0	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?
CEP et Ar. 240817	Toluene	108-88-3	Produits chimiques industriels	Éliminé.
Ar. 240817	Tributylphosphate (Phosphate de tributyle)	126-73-8	Retardateurs de flamme	Éliminé.
CEP	Trichlorobenzene-1,2,4	120-82-1	Produits chimiques industriels / Intermédiaire surfactants	Éliminé.
Ar. 240817	Trichlorobenzènes	12002-48-1	Produits chimiques industriels	x
CEP	Trichloroethane-1,1,2	79-00-5	Produits chimiques industriels	x
Ar. 240817	Trichloroéthylène	79-01-6	Produits chimiques industriels	Éliminé mais non bio.
Ar. 240817	Trichlorométhane (chloroforme)	67-66-3	Produits chimiques industriels	Éliminé mais non bio. (volatilisation)
CEP	Triclocarban	101-20-2	Agent antibactérien	?
CEP	Triclosan	3380-34-5	Agent antibactérien / Produits de soin corporels et cosmétiques	Éliminé.
CEP	triethylPb	5224-23-7	Additifs d'essence (métabolite)	?
Ar. 240817	Trifluraline*	1582-09-8	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	x
CEP	Triphenylétain cation	668-34-8	Produits chimiques industriels / Biocides (métabolite)	?
Ar. 240817	Xylènes (Somme o,m,p)	1330-20-7	Produits chimiques industriels	Éliminé.
CEP	Zirame	137-30-4	Produits phytosanitaires et leurs métabolites	?

15.2. Annexe 2 : Echelle des TRL

Les TRL (*Technology Readiness Level*) indiquent le niveau de maturité atteint par une technologie, La commission européenne propose les définitions suivantes [281] :

- 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)

15.3. Annexe 3 : Cotation des POAs - détails des calculs de coûts

Hypothèses :

- Débit : 60 m³/h, 24h/24, 365 jours/an
- Polluant : phénol, 235,3 mg/L soit 560 mg DCO/L
- Rendement de dégradation : 90%
- 1 \$ = 0,89 €

Les coûts de fonctionnement sont tirés de [178]. Ils sont complétés pour l'électro-oxydation à partir des données collectées pendant l'étude.

Tableau 37. Coûts de fonctionnement annualisés pour les POAs étudiés (\$)

POA	Remplacement pièces	Personnel	Analyses	Produits chimiques	Electricité	Total	Sources
O ₃	5,10 x 10 ²	4,54 x 10 ⁴	4,16 x 10 ⁴	0,00 x 10 ⁰	4,09 x 10 ³	9,16 x 10⁴	[178]
O ₃ /UV	1,28 x 10 ⁶	5,94 x 10 ⁴	7,28 x 10 ⁴	0,00 x 10 ⁰	2,84 x 10 ⁶	4,25 x 10⁶	[178]
H ₂ O ₂ /UV	2,78 x 10 ⁶	3,89 x 10 ⁴	3,12 x 10 ⁴	3,15 x 10 ⁷	6,17 x 10 ⁶	4,05 x 10⁷	[178]
Fenton	0,00 x 10 ⁰	4,77 x 10 ⁴	3,12 x 10 ⁴	1,91 x 10 ⁶	0,00 x 10 ⁰	1,99 x 10⁶	[178]
EO	3,87 x 10 ⁵	4,54 x 10 ⁴	4,16 x 10 ⁴	0,00 x 10 ⁰	4,73 x 10 ⁴	5,21 x 10⁵	Calculs d'après [87]

Note pour l'EO

Les coûts de personnel et d'analyses sont supposés identiques à ceux de l'ozonation

Les coûts d'investissement sont disponibles dans la publication de [178] pour les procédés O₃, O₃/UV et H₂O₂/UV. Les coûts d'investissement des procédés Fenton et Electro-oxydation sont estimés à partir des données collectées pendant l'étude en conservant la méthodologie de calcul utilisée par [178]. Cette méthodologie est présentée dans le Tableau 38.

Tableau 38. Base de calcul pour le calcul des coûts d'investissement
Appliqué par [178] à partir de la publication de [282]

Poste	Coût
Procédé	P
Tuyauterie, électricité	0,3 P
Travaux de site (10%)	0,1 P
Sous total	1,4 P = Q
Maitrise d'œuvre (15%)	0,15 Q
Sous total	1,15 Q = R
Ingénierie (15%)	0,15 R
Sous total	1,15 R = S
Imprévus	0,2 S
Investissement total	1,2 S

L'ensemble des coûts d'investissement est présenté dans le Tableau 39.

Tableau 39. Coûts d'investissement des POAs étudiés (\$)

POA	Procédé	Tuyauterie, électricité	Travaux de site	Maitrise d'œuvre	Ingénierie	Imprévus	Total	Capital annuel amorti	Sources
O ₃	3,40 x 10 ²	1,02 x 10 ⁴	3,40 x 10 ⁴	7,14 x 10 ³	8,21 x 10 ³	1,26 x 10 ⁴	7,55 x 10 ⁴	7,55 x 10⁴	[178]
O ₃ /UV	6,06 x 10 ⁶	1,82 x 10 ⁶	6,08 x 10 ⁵	1,28 x 10 ⁶	1,47 x 10 ⁶	2,25 x 10 ⁶	1,35 x 10 ⁷	1,12 x 10⁶	[178]
H ₂ O ₂ /UV	1,32 x 10 ⁷	3,96 x 10 ⁶	1,32 x 10 ⁶	2,77 x 10 ⁶	3,19 x 10 ⁶	4,89 x 10 ⁶	2,93 x 10 ⁷	2,36 x 10⁶	[178]
Fenton	1,10 x 10 ⁵	3,30 x 10 ⁴	1,54 x 10 ⁴	2,31 x 10 ⁴	2,65 x 10 ⁴	4,07 x 10 ⁴	2,44 x 10 ⁵	1,97 x 10⁴	Calculs d'après [73]
EO	1,12 x 10 ⁷	3,36 x 10 ⁶	1,12 x 10 ⁶	2,36 x 10 ⁶	2,71 x 10 ⁶	4,15 x 10 ⁶	2,49 x 10 ⁷	2,01 x 10⁶	Calculs d'après [87] et [140]

Notes

- Pour le procédé Fenton, un coût d'investissement moyen a été calculé à partir des données de la publication de [73]. Il s'élève à 95 €/m³/j) et intègre le coût du procédé de la tuyauterie, de l'électricité et des travaux de site.
- Pour l'EO Les coûts d'investissement sont calculés selon la méthodologie de [178] en considérant que le coût de l'unité d'électro-oxydation est de 13 755 €/kgDCO éliminée/jour correspondant à la moyenne des coûts affichés par [87] et [140].

Les coûts d'investissement et de fonctionnement permettent de calculer le coût global du traitement en considérant un amortissement de 7% sur 30 ans. Pour plus de lisibilité, ce coût est converti en €/m³. Il est présenté dans le Tableau 40 pour chaque procédé étudié.

Tableau 40. Coût de traitement du phénol (90% d'élimination) au débit de 60 m³/h en considérant les coûts de fonctionnement et d'investissement (amortissement de 7% sur 30 ans)

POA	Coût (€/m ³)
O ₃	0,28
O ₃ /UV	9,09
H ₂ O ₂ /UV	72,57
Fenton	3,40
EO	4,29

15.4. Annexe 4 : Fournisseurs de technologies à l'échelle mondiale (liste non exhaustive)

Entreprise	Procédés/ technologies	Adresse	CP	Ville	Pays siège	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
Oxydation chimique									
Actibio	Fenton	5, rue d'Epinay	95360	Montmagny	France	01 39 83 06 21	http://www.actibio.fr/index.php	contact@actibio.fr l.berenger@actibio.fr	M. Berenger
Axine Water Technologies Inc.	EO	Suite 108 - 2386 East mall	BC V6T 1Z3	Vancouver	Canada	404.402.0267	www.axinewater.com	kmills@axinewater.com	Kristin Mills (marketing manager)
ESCO International Ltd	O ₃ /UV/H ₂ O ₂ Catadox	Unit 8 Cae Ffw Business Park Glan Conwy		Conwy LL28 5SP	Royaume Uni	+44 (0)1492 584140	http://www.escouk.com/	info@escouk.com	Omar Legrini (Directeur de Projets)
John Cockerill Environment (anciennement CMI Proserpol)	Fenton O ₃ /H ₂ O ₂	38 boulevard Paul Cézanne - CS60731 - Les Miroirs	78286	Guyancourt cedex	France	01 30 45 90 44	https://johncockerill.com/fr/environment/	antoine.lemaire@johncockerill.com	Antoine Lemaire (Directeur)
Ozonias (Suez)	O ₃ /H ₂ O ₂	183, Avenue du 18 Juin 1940	92500	Rueil- Malmaison	France	0686845196	https://www.suezwatertech.com/products/disinfection-oxidation	marcello.divincentzo@suez.com	Marcello Di Vincenzo
US Peroxide, LLC	Fenton	500 Bishop St. NW, Suite C-3	GA 30318	Atlanta,	Etats Unis	877-346-4262	www.h2o2.com	info@h2o2.com	
USP Technologies	Fenton	1375 Peachtree Street NE, Suite 300 N	GA 30309	Atlanta	Etats-Unis	(877) 346-4262	https://www.usptechnologies.com/	info@usp technologies.com	
Xylem/Wedeco	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /UV	Parc de l'Île -29, rue du Port	92022	Nanterre Cedex	France	06 34 49 09 62	https://www.xylem.com/fr/	gilles.dieu@xylem.com	Gilles DIEU
Oxydation photochimique									
a.c.k. aqua concept GmbH/Enviolet	Couplages UV dont photo fenton	Schenkenburgstr. 18	DE- 76135	Karlsruhe	Germany	+49.721.59721-0	www.aquaconcept.de	info@aquaconcept.de ms@enviolet.com	Martin Sørensen (Directeur)
Calgon Carbon Corporation	H ₂ O ₂ /UV H ₂ O ₂ /Fe/UV	3000 GSK Drive	PA 15108	Moon Township,	Etats Unis	412-787-6700	https://www.calgoncarbon.com/	christodd@calgoncarbon.com	Chris Todd Directeur exécutif
ESCO International Ltd	O ₃ /UV/H ₂ O ₂ Catadox	Unit 8 Cae Ffw Business Park Glan Conwy		Conwy LL28 5SP	Royaume Uni	+44 (0)1492 584140	http://www.escouk.com/	info@escouk.com	Omar Legrini (Directeur de Projets)
Ozonias (Suez)	O ₃ /UV	183, Avenue du 18 Juin 1940	92500	Rueil- Malmaison	France	06 86 84 51 96	https://www.suezwatertech.com/products/disinfection-oxidation	marcello.divincentzo@suez.com	Marcello Di Vincenzo

Entreprise	Procédés/ technologies	Adresse	CP	Ville	Pays siège	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
Oxydation catalytique									
Advanced Hydro Ltd	TiO ₂ /UV	Clevedon Court Green Lane Challock		Ashford Kent TN25 4BW	Royaume Uni	01233 469 221	http://www.advancedhydro.co.uk/index.php	Info@advancedhydro.co.uk	Alan Lester
Aubépure	UV/Catalyseur	10, rue Pernety	F- 5014	Paris	France	+33(0) 6 83 81 57 41	En maintenance	contact@aubepure.com	Laurent Bonduelle
Novexx Pte Ltd	EO/Catalyseur	8 Tuas View	637674		Singapore	(65) 6896 6620	www.novexx.com.sg	leetzekang@novexx.com.sg	Lee Tze Kang
O ₃ Water technologies, LLC	O ₃ /Catalyseur	9909 Clayton Road, Suite 227	MO 63124	St. Louis	Etats Unis		https://www.o3wt.com/	info@o3wt.com	
SEREP	O ₃ /Catalyseur OCS®	Quai des Arachides Port n° 3410	76600	Le Havre	France	02 35 53 50 93	http://www.serep.fr/departement_ite_oxydation_catalytique.php	florence.pontlevoy@serep.fr	Florence Pontlevoy
Oxydation électrochimique									
Advanced Diamond Technologies, Inc.	EO	52 East Belmont Drive	IL 60446	Romeoville		+01 815.293.0900	http://www.thindiamond.com/	info@thindiamond.com	
Arvia	EO	The Heath Business and Technical Park Runcorn	WA7 4EB	Cheshire	Royaume- Uni	44 (0)1928 515310	https://www.arviatechnology.com/	Info@arviatechnology.com	
Axine Water	EO	Suite 108 East Mall	2386	Vancouver	Canada	404.402.0267	www.axinewater.com	kmills@axinewater.com info@axinewater.com	Kristin Mills Responsable marketing
Condias GmbH (Diachem)	EO	Fraunhofer Straße 1b	25524	Itzehoe	Allemagne	+49 (0)4821 80 40 87 - 0	www.condias.de	matthee@condias.de	Thorsten Matthée
DiaCCon GmbH	EO	Dr. Mack-Straße 81		D-90762 Fürth	Allemagne	49(0)911 - 950 956- 61	www.diaccon.de	info@diaccon.de	
Ever-Clear	Electro-Fenton	No. 261, Sec. 5, Longfu Rd., Xitun Dist.	City 407	Taichung	Taiwan	886-4-2255-0168	https://www.ever-clear.com.tw/en	maileclear@seed.net.tw	
Greentec Enviromental Protection Technology Co., Ltd.	Electro-Fenton	17F-3(A4), No.502, Jiouru 1st Road, Sanmin	City 807	District, Kaohsiung	Taiwan	+886-7-3909721	www.biogreentec.com.tw	service@biogreentec.com.tw	
Magneli Materials LLC	EO	P.O. Box 961	Ct. 06840	New Canaan	Etats Unis	(203)644-8560	http://www.magnelimiterials.com/	robsterner@magnelimiterials.com	Rob Sterner President
Novexx Pte Ltd	EO/Catalyseur	8 Tuas View	637674		Singapore	(65) 6896 6620	www.novexx.com.sg	leetzekang@novexx.com.sg	Lee Tze Kang
RedElec Technologie SA	Electro-Fenton	Rue des Artisans 14 1908 Riddes		Valais	Suisse	+41 27 306 55 20	http://www.redelec.ch/index.php/fr/		
Siemens Energy, Inc.	EO	SLN WS TI 301 West Military Road		Rothschild, WI 54474,	Etats Unis	1 715 5715129	https://new.siemens.com/global/en.html	chad.felch@siemens.com	Chad Felch

Entreprise	Procédés/ technologies	Adresse	CP	Ville	Pays siège	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
Xogen Technologies Inc.	EO	5800 Amber Drive, Suite 118		Mississauga, ON L4W 4J4	Canada	905-464-8108	www.xogen.ca	ahughes@xogen.ca	Angella Hughes Presidente
Oxydation sonochimique									
Hielscher Ultrasons GmbH	US	Oderstr. 53	D-14513	Teltow	Allemagne	49 3328 437-420	https://www.hielscher.com/fr/about1.htm	franc.r@hielscher.com info@hielscher.com	
Synetude SAS	US	5 Rue Vaugelas	73160	Cognin	France	09 60 42 85 45	http://www.synetude.com	info@synetude.com	
Oxydation physique									
EVHeO S.A.R.L.	Faisceau électron	Plateforme Eau - Bâtiment B16 7 rue Marcel Doré	86022	Poitiers	France	05 16 01 23 45	http://www.evheo.fr/index.htm	fabien.pellizzari@evheo.fr	Fabien Pellizzari
Adsorption sur charbon actif									
Chemviron	CA	Parc Industriel de Feluy Zone C	B-7181	Feluy	Belgique	+ 32 (0) 64 511 811	http://www.chemviron.eu	info@chemviron.eu	
CPL Activated Carbons	CA	99 Avenue de la Chataigneraie	92500	Rueil- Malmaison	France	+33 1 49 76 05 78	https://activated-carbon.fr/	info@activated-carbon.fr	
Dacarb	CA	99 Quai du Docteur Dervaux	92600	Asnieres sur Seine	France	+33 1 55 02 35 54	http://www.dacarb.com/		
Desotec	CA	Regenbeekstraat 44	8800	Roeselare	Belgique	+32 51 246 057	https://www.desotec.com	info@desotec.com	
Eurocarb	CA	Unit 1, Point 4 Second Way Avonmouth	BS11 8DF	Bristol	United Kingdom	+44 (0) 117 982 0333	https://www.eurocarb.com/	info@eurocarb.com	
Osmose Inverse									
Aquatech	NF OI Membranes haute pression	One Four Coins Drive	15317	Canonsburg, PA	Etats Unis	1 855 728 0001	www.aquatech.com	aic@aquatech.com	
BWT Permo	Membranes	103 rue Charles Michels	93206	Saint Denis Cedex	France	+33 149 2245-00	www.bwt.fr	bwt@bwt.fr	
Dow	NF OI	23 Avenue Jules Rimet	93210	La Plaine Saint-Denis	France	+33 1 49 21 78 78	www.dow.com		
GE Water	NF OI	4636 Somerton Road	19053	Trevose, 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		
Nitto Hydranautics	NF OI	401 Jones Road	92058	Oceanside, CA	Etats Unis	+1 760 901 2500	www.membranes.com	info@hydranautics.com	

Entreprise	Procédés/ technologies	Adresse	CP	Ville	Pays siège	Téléphone	Site Internet	Mail	Contact
Ondeo	NF OI	16 Place de l'Iris	92040	Paris la Défense Cedex	France	+33 1 58 81 74 00	www.ondeo-is.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@euro pe.pall.com	Frédéric Jeannot
Siemens	NF OI	Wittelsbacherplat z 2	80333	Munich	Allemagne	+49 89 636 00	www.siemens.com	contact@siemens.com	
Veolia Water STI	NF OI	10 place du Général de Gaulle	92160	Antony	France	+33 1 40 83 65 00	www.veoliawatersti.com	info@vwater-sti.fr	