

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**TRAITEMENT DE LA DCO DURE ET DES MICROPOLLUANTS
DES EFFLUENTS LIQUIDES
ÉTAT DE L'ART, INTERETS ET LIMITES
DES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE**

***TREATMENT OF REFRACTORY COD AND MICROPOLLUTANTS
FROM LIQUID EFFLUENTS
STUDY, INTERESTS AND LIMITATIONS
OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES***

janvier 2020

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

© 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.

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. 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.

Présentation de la problématique

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).

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 (cancérogènes, 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.

Context and Objectives

New chemical compounds, often complex, are used by individuals and industrial activities and are detected in surface waters. The presence of micropollutants in the environment today is a major concern. Emerging pollutants are not the subject of a follow-up program to date although their behavior, their fate and the (eco) toxicological effects are not very well known [1]. Over 1000 substances have been identified [10], some of which are considered to be emerging pollutants because of their effects and persistence. They could have health and environmental effects, more or less, in the long term and be subject to future regulation.

These pollutants belong to the family of surfactants, flame retardants, pharmaceuticals, cosmetics, petrol additives, biocides, pesticides and their degradation products... Part of these organic compounds are little or not biodegradable and requires specific treatments such as adsorption on activated carbon, membrane filtration and oxidation. Only the oxidation processes make it possible to degrade pollutants on site. Adsorption and membrane filtration are indeed separation processes that require further treatment of the pollutants retained.

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

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

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

Presentation of the issue

The organic matter present in urban or industrial effluents is not biodegradable in its entirety. Certain compounds are refractory to biological treatment; they can be of natural or anthropogenic origin (synthetic chemical molecules).

Research has made it possible to create new chemical compounds used in particular in medicine, chemistry, cosmetics and agriculture (phytosanitary). These often-complex compounds are not always biodegradable and are found in the environment. They can have toxic effects (carcinogenic, mutagenic or reprotoxic) or even interfere with the hormonal system of living beings (endocrine disruptors). These health and environmental effects may prove to be more or less long term. The potential risk of a "cocktail" effect linked to the mixture of these compounds in the medium must also be considered.

These molecules are not the subject of a follow-up program to date, although their behavior, their fate and the (eco) toxicological effects are not well known [1]. The Norman network [2] lists more than 1000 emerging substances, some of which are considered emerging pollutants because of their effects and their persistence. These pollutants belong to the

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 [3]. Au contraire, les rejets de substances pharmaceutiques continuent d'augmenter [3].

Ces polluants sont pour partie non biodégradables et peuvent nécessiter 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.

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

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 [4]. Ils sont généralement utilisés lorsque les procédés conventionnels ne sont pas applicables (biodégradation, oxydation...) en raison du caractère réfractaire des polluants ou lorsque les cinétiques de dégradation sont lentes.

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

La Figure 1 propose une classification de ces procédés selon le principe d'oxydation.

Chemical	Photochemical	Catalytical with or without sans UV	Electrochemical	Sonochemical	Physical
O ₃ /OH-	O ₃ /UV	UV/catalyst	Electro-oxidation	US	Electrical discharge plasma
O ₃ /H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /catalyst	Electro-fenton	Combined US	Gamma-ray
H ₂ O ₂ /Fe (II)	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV				Electron beam
	H ₂ O ₂ /Fe (II)/UV				Microwave

Figure 1. Classification of POAs (Compilation RECORD 2020)

Les POAs peuvent être utilisés :

- 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.

family of surfactants, flame-retardants, pharmaceuticals, cosmetics, petrol additives and their breakdown products, biocides, pesticides and their breakdown products...

The presence of these pollutants in the environment is today a major concern. With the tightening of regulatory constraints, releases of certain pollutants are decreasing, such as pesticides [3]. On the contrary, releases of pharmaceutical substances continue to increase [3]. These pollutants are partly non-biodegradable and may require the implementation of effective treatments to allow the elimination of refractory COD. Adsorption on activated carbon, membrane filtration and oxidation are generally treatment solutions. POAs could be an alternative to these conventional methods for the treatment of complex effluents.

Advanced oxidation (and reduction) processes for the treatment of hard COD: introduction

POAs or AOPs (Advanced Oxidation Processes) were defined by Glaze in 1987 as processes whose degradation mechanisms involve hydroxyl radicals [4]. They are generally used when conventional processes are not applicable (biodegradation, oxidation, etc.) due to the refractory nature of the pollutants or when the kinetics of degradation are slow.

There are many POAs, their list differs according to the authors.

Figure 1 provides a classification of these processes according to the oxidation principle.

POAs can be used:

- as a finishing treatment to eliminate the residual COD (total oxidation) before discharge and comply with regulatory requirements.
- as a pretreatment to increase the biodegradability or reduce the toxicity of an effluent before biological treatment.

Pour chaque procédé, sont présentés le principe, les performances, domaines d'application et mise en œuvre, niveau de développement et retours d'expérience ainsi que les données économiques. Un tableau synthétise les données obtenues pour chaque procédé.

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.

Comparatif technico-économique et environnemental des procédés de traitement

Comparatif des procédés d'oxydation avancée

Un tableau comparatif synthétise les données relatives aux conditions d'application des procédés d'oxydation avancée : maturité (TRL), domaine d'application (cible/polluants, concentration, pH, durée), facteurs favorables, facteurs défavorables et indicateur économique.

Un graphique (Figure 2) est ensuite proposé pour identifier les domaines d'application privilégiés des principaux POAs en fonction du débit et de la concentration en DCO de l'effluent à traiter.

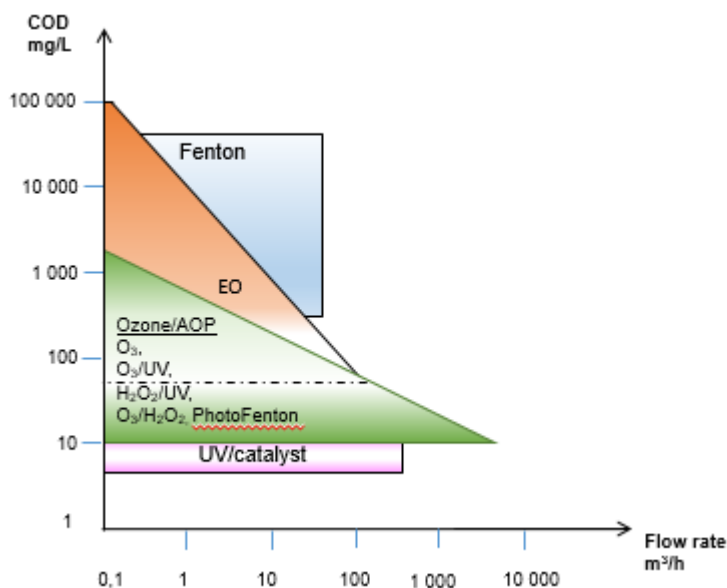


Figure 2. Domaines d'application des POAs en fonction du débit et la concentration en DCO [5, 7] (Compilation RECORD 2020)

Figure 2. Areas of application of POAs as a function of flow rate and COD concentration [5-7] (Compilation RECORD 2020)

Une approche multicritère est utilisée pour évaluer et comparer les principaux POAs. L'approche développée a été adaptée de la publication de Fast, Gude [8] 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 proposée pour faciliter la notation et permettre la reproductibilité de cette démarche. Cette méthodologie a été utilisée dans l'étude pour comparer les couplages H_2O_2/UV , O_3/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. L'ozonation apparaît comme la meilleure solution de traitement

For each of the processes, the principle, performances, fields of application and implementation, level of development and feedback as well as economic data are presented. A table summarizes the data obtained for each process.

The Record monitoring committee wished to focus on electrochemical and sonochemical oxidation processes that use electricity rather than chemical inputs.

Techno-economic and environmental comparison of treatment processes

Comparison of advanced oxidation processes

A comparative table summarizes all the data relating to the processes studied for the categories: maturity (TRL), field of application (target / pollutants, concentration, pH, duration), favorable factors, unfavorable factors and economic indicator.

A graph (Figure 2) is then proposed to define the most suitable treatment according to the flow rate and the COD concentration of the effluent to be treated.

A multi-criteria approach is proposed to assess and compare the main POAs. The developed approach was adapted from the publication of Fast, Gude [8] and is based on the performance evaluation of the processes on technical, environmental and economic criteria. Different key points have been defined according to these categories of criteria. A rating base is also proposed to facilitate the rating and allow the reproducibility of this approach. The various criteria, key points as well as the basis of rating are presented. This methodology was used in the study to compare H_2O_2/UV , O_3/UV couplings, electro-oxidation, the Fenton process and ozonation. The case study used is an effluent (flow rate of 60 m³/h) containing phenol (235.3 mg/L)

pour cette simulation. 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.

POAs/ozonation vs traitements conventionnels : adsorption sur charbon actif et procédés membranaires

Ce volet de l'étude vise à présenter les procédés adaptés au traitement tertiaire de la DCO dure (oxydation, adsorption et filtration membranaire), les comparer et définir leur domaine d'applicabilité.

Chacun des procédés est présenté selon des critères techniques, économiques et environnementaux. Un comparatif des procédés est ensuite réalisé et les données obtenues sont synthétisées dans un tableau (Tableau 1). 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.

eliminated at 90% by the process evaluated. Ozonation appears to be the best treatment solution for this simulation. This conclusion will not be valid for any type of effluent and in particular in the presence of molecules refractory to ozone. The coupling of processes generating hydroxyl radicals makes it possible to broaden the spectrum of oxidizable molecules but also to increase the kinetics of treatment.

POAs / ozonation vs conventional treatments: adsorption on activated carbon and membrane processes

This part of the study aims to present the technologies adapted to the tertiary treatment of hard COD (oxidation, adsorption and membrane filtration), compare them and define their field of applicability.

Each of these processes is presented according to technical, economic and environmental criteria. A comparison of the process is then performed and summarized in a table (Table 1). This comparison is complex because the mechanisms for removing pollutants are very different. Membrane filtration and adsorption are separation processes while oxidation processes mineralize pollutants and produce oxidation by-products.

Tableau 1. 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'ozonneur	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 [273]	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 d'oxydation 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

Tableau 1. Synthesis of the comparison: POAs / ozonation vs conventional treatments (adsorption and membrane filtration) (RECORD 2020)

	Ozonation	AOPs	Membrane filtration NF/RO	Activated Carbon
Maturity	Standard process for the treatment of micro pollutants	Little used in France	Little used for the treatment of micropollutants Suitable for water reuse	2nd most used process for the treatment of micropollutants
Performance	Very high	Very high Effective on ozone-refractory pollutants	Very high	Effective with the right type of AC
Pretreatment	treatment of the biodegradable COD and TSS	treatment of the biodegradable COD and TSS	Filtration to eliminate TSS	treatment of the biodegradable COD and TSS (< 10 mg/L)
Chemicals	Oxygen depending on the ozone generator technology	Depending on the processes: O ₃ , H ₂ O ₂ , and Iron...	Scale inhibitor and soda	None
Electrical consumption	High	High (except fenton)	High	High
Environnemental Impact	Intermediate Potential toxicity of degradation by-products	Intermediate Potential toxicity of degradation by-products	High Transport and treatment of retentate Energy Water recovery	Low if reactivation of spent GAC Transport for the treatment of spent GAC
Advantages	Strong oxidizing power Effective for a wide number of pollutants Numerous feedbacks Disinfection	Reduced treatment time / O ₃ alone => reduction in the size of the treatment reactors Performance increase compared to ozonation alone	Very high performance Salt removal Possibility to reuse treated water	Ease of implementation and management modular Low investment cost, rental possibility Numerous feedbacks
Limits	High costs Generation of potentially toxic oxidation by-products Ineffective on certain substances	Costs higher than ozonation Generation of potentially toxic oxidation by-products	Non-destructive process: generation of retentate to be eliminated (10-30%) Energy consumption Maintenance: membrane cleaning, risk of clogging	Periodic replacement of saturated activated carbon which must be eliminated or reactivated Risk of clogging Drastic performance reduction if the coal is not replaced

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.

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 pertinentes lorsque l'effluent est réfractaire à l'oxydation. L'adsorption pourra aussi permettre d'éliminer des sous-produits d'oxydation tandis que la filtration membranaire sera utilisée pour des projets de réutilisation d'eau.

Un arbre de choix simplifié d'aide à la décision est proposé en Figure 3 pour le traitement des polluants organiques des effluents industriels ou urbains.

These different tertiary processes can be complementary and must be chosen according to the nature of the effluent to be treated, its flow rate and the treatment objectives to be achieved.

Biological processes have the lowest costs and will therefore be preferred when pollution is biodegradable. Partial oxidation can increase the biodegradability of an effluent and allow its bio-treatment. This option is generally less expensive than total oxidation when the residual COD is greater than 350 mg/L. Membrane filtration and adsorption will be relevant when the effluent is refractory to oxidation. The adsorption can also make it possible to eliminate oxidation by-products. Membrane filtration will be useful for water reuse projects.

The choice of treatment process or the combination of processes will be made on a case-by-case basis depending on the effluent to be treated and the treatment objectives.

A simplified choice decision support tree is proposed in Figure 3 for the treatment of organic pollutants from industrial or urban effluents.

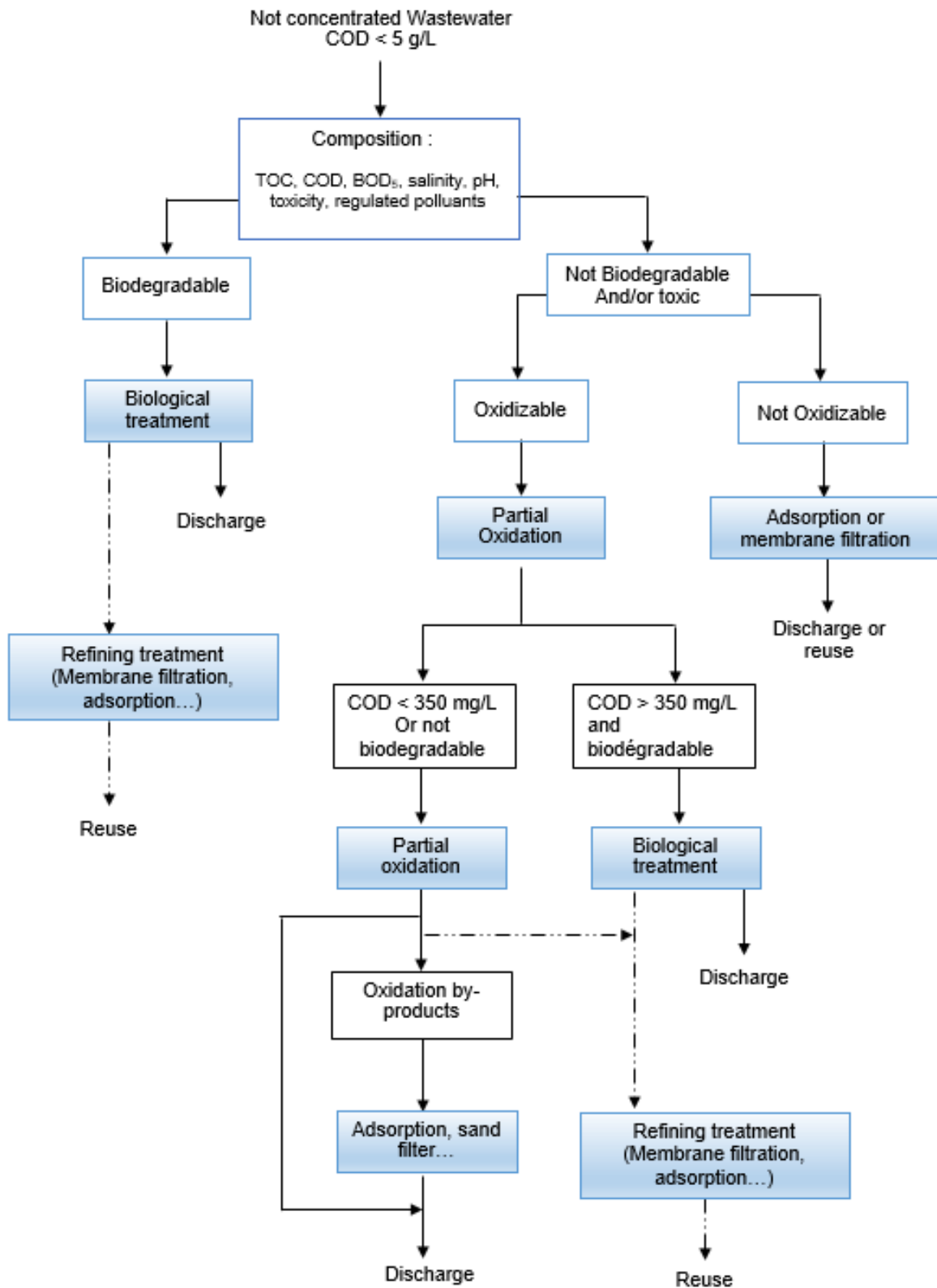


Figure 3. Arbre de choix pour le traitement de polluants organiques (non particulaires) en faible concentration (RECORD 2020)

Figure 3. Tree of choice for the treatment of organic (non-particulate) pollutants in low concentration (RECORD 2020)

Conclusion

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'électro-oxydation 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 leur performance, les POAs ne permettent 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.

Conclusion

The most effective tertiary treatments for the treatment of hard COD are oxidation, adsorption and membrane filtration. Only the oxidation processes make it possible to degrade pollutants on site. Adsorption and membrane filtration are indeed separation processes that require further treatment of the pollutants retained. Among the oxidation techniques, ozonation is the most widely applied process. However, it is not effective on all organic molecules and more efficient oxidation processes are necessary for the treatment of refractory compounds. POAs make it possible to generate non-selective and highly reactive hydroxyl radicals, which are effective on the majority of organic compounds. They can be chemical, photochemical, catalytic, electrochemical, sonochemical and physical. Some are used industrially such as catalytic oxidation, Fenton, O₃/UV, O₃/H₂O₂ and H₂O₂/UV couplings. Electrochemical processes have seen many advances and their implementation can today be envisaged for certain specific applications. For others, such as ultrasound, the level of development is still insufficient to allow their implementation.

Despite their performance, POAs generally do not completely mineralize organic matter and the formation of potentially toxic oxidation by-products can be problematic. A post-treatment of the sand filter, adsorption on activated carbon or bio-treatment type is then necessary to eliminate these by-products.

The cost of operating these processes can be a limit to their implementation. Reduction at source will initially be preferred to reduce the flows to be treated. Ozonation generally has the lowest costs and the best environmental footprint. The POAs will be reserved for the treatment of the most problematic effluents.

Certain compounds remain difficult to oxidize, for example, perfluorinated compounds and other treatments must then be applied. Advanced reduction processes, currently under development, may allow, in the future, to degrade these pollutants. However, many areas remain to be explored in order to envisage future development.

Today, adsorption on activated carbon and membrane filtration (NF/RO) generally make it possible to treat effluents refractory to oxidation processes. When the refractory COD concentrations are high, other methods will be more suitable. Evapo-concentration or thermal oxidation processes (wet oxidation, supercritical oxidation) make it possible to treat effluents up to concentrations of the order of 100 g / L of COD. Above these concentrations, incineration is generally the only treatment solution. The future could lead to other treatment methods such as cryptates for the selective extraction of problematic pollutants.

The choice of treatment process or the combination of processes will be made on a case-by-case basis depending on the effluent to be treated and the treatment objectives.

Bibliographie / Bibliography

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. 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).
4. 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.
5. Mielcke, J., Ozonation oxidation enables waters to be reused, in VII Anque's international congress and Mid-term AquaFit4Use Conference. . 2010: Oviedo.
6. Sires, I., et al., Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2014. 21(14): p. 8336-67.
7. 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 eingeneria quimica: Barcelone.
8. Fast, S.A., et al., A Critical Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Emerging Contaminants Removal. *Environmental Processes*, 2017. 4(1): p. 283-302.
9. Sillanpää, M. and M. Shestakova, *Introduction*. 2017: p. 1-46.