

# Traitement supplémentaire pour l'élimination des micropolluants

Guide technique



## Programme Interreg Grande Région

Le projet CoMinGreat s'intègre dans le 5<sup>e</sup> appel à projet du programme Interreg Grande Région (2014-2020).

Depuis plus de 30 ans, le programme Interreg Grande Région soutient la coopération transfrontalière entre partenaires locaux et régionaux de la Grande Région.

Le programme est mis en œuvre par 11 autorités partenaires des différentes régions de Belgique, du Luxembourg, d'Allemagne et de France.

Le projet est financé par les fonds européens de développement régional (FEDER) à hauteur de 60 % et co-financé par des acteurs locaux.



## Co-financeurs locaux



## Projet CoMinGreat

Mise en place d'une plateforme  
dédiée aux micropolluants  
pour la Grande Région

### PARTENAIRES

Entsorgungsverband Saar (EVS, Allemagne),

Centre Belge d'Étude et de Documentation  
de l'Eau (CEBEDEAU, Belgique),

Université technique de Kaiserslautern (Allemagne),

Université du Luxembourg (Luxembourg),

Centre national de recherche scientifique (France)  
et HYDREOS (France)



# Traitement supplémentaire pour l'élimination des micropolluants

## SOMMAIRE

<b>Le projet CoMinGreat</b> .....	<b>8</b>
<b>Les micropolluants</b> .....	<b>10</b>
<b>Choix des micropolluants</b> .....	<b>14</b>
<b>Le site de démonstration &amp; les protocoles</b>	
<b>Le site de démonstration</b> .....	<b>18</b>
<b>Le protocole d'échantillonnage</b> .....	<b>22</b>
<b>Conditionnement des échantillons</b> .....	<b>24</b>
<b>Le traitement des données</b> .....	<b>25</b>
<b>Les résultats d'exploitation du démonstrateur</b>	
<b>Charbon actif en grain</b> .....	<b>29</b>
<b>Ozone et le charbon actif en grain</b> .....	<b>34</b>
<b>Filtre planté</b> .....	<b>38</b>
<b>Photo-Fenton suivi de filtre planté</b> .....	<b>42</b>
<b>Effets synergiques - Phosphore</b> .....	<b>53</b>
<b>Effets synergiques - Germes</b> .....	<b>54</b>
<b>Les technologies de traitement (tableau récapitulatif et performances)</b> .....	<b>57</b>
<b>Références</b> .....	<b>60</b>

## Le projet CoMinGreat

Le projet CoMinGreat a pour but de collecter et d'harmoniser les connaissances sur le sujet des micropolluants dans la Grande Région (Wallonie – Belgique, Luxembourg, La Sarre et Rhénanie-Palatinat – Allemagne et La Lorraine – France, la Rhénanie-Palatinat – Allemagne).

Le projet comporte plusieurs actions :

- L'analyse de la situation relative aux micropolluants dans le Grande Région
- La conception et l'exploitation d'un démonstrateur reprenant 4 technologies de traitement des micropolluants
- La modélisation du devenir des micropolluants dans la station d'épuration
- La modélisation de l'état de qualité chimique des cours d'eau sur base des données d'émission et d'immission des micropolluants (bassin de la Blies)

Les résultats de ces actions sont disponibles sur la plateforme en ligne.

Ce guide présente les traitements supplémentaires applicables aux stations d'épuration (principalement de petite à moyenne capacité) présente dans la Grande Région. Il se base sur les essais effectués lors du projet et sur la littérature scientifique.



Toutes les informations sur le site du projet

[www.comingreat.eu](http://www.comingreat.eu)

ou via le QR code suivant



## Les micropolluants

On appelle micropolluant les composés présents dans l'environnement en petite concentration (de l'ordre du microgramme par litre) et qui ont un effet néfaste (chronique ou aigu) sur tout ou une partie des organismes ou écosystèmes.

Les substances peuvent entrer dans l'environnement via les eaux résiduaires industrielles (ERI) ou urbaines (ERU).

Les substances arrivant à la station d'épuration proviennent soit d'un rejet direct (ex. urines, excréments) ou indirect (ex. lessivage des sols).

Les traitements actuels des ERUs sont principalement biologiques (boue activée) et ont un effet limité sur la dégradation de ce cocktail de substances.

Une fraction de ceux-ci peuvent soit se retrouver dans les boues (par phénomène d'adsorption) soit dans l'effluent (éléments réfractaires à l'épuration mise en place).

Leur concentration dans le milieu naturel peut avoir comme conséquence la féminisation des espèces aquatiques, le développement de bactéries résistantes aux antibiotiques (ARB) ou encore servir de support d'absorption pour d'autres métaux qui intoxiquent les espèces aquatiques (microplastiques et métaux).

Il est donc primordial de s'intéresser à la problématique et de mettre à niveau nos stations d'épuration afin de limiter au maximum l'entrée de ses composés dans notre environnement.

## Sources

### European Watch List

Directive 2008/105/EC (révision C(2020) 5 205)

#### Molécules

Metaflumizone, amoxicilline, azithromycine, ciprofloxacine, clarithromycine, erythromycine, sulfaméthoxazole, triméthoprim, venlafaxine, O-desméthylvenlafaxine, clortrimazole, fluconazole, miconazole, imazalil, ipconazole, metconazole, penconazole, prochloraz, tebuconazole, tetraconazole, famoxadone, dimoxystrobin).

### Norme qualité environnementale

#### Molécules

Alachlor, Anthracene, Atrazine, Benzene, Brominated diphenylether, Cadmium, Carbon-tetrachloride, C10-13 Chloroalkanes, Chlorfenvinphos, Chlorpyrifos (Chlorpyrifos-ethyl), Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin, DDT total, para-para-DDT, 1,2-Dichloroethane, Dichloromethane, Di(2-ethylhexyl)-phthalate (DEHP), Diuron, Endosulfan, Fluoranthene, Hexachloro-benzene, Hexachloro-butadiene, Hexachloro-cyclohexane, Isoproturon, Lead, Mercury, Naphthalene, Nickel, Nonylphenol (4-Nonylphenol), Octylphenol, Pentachloro-benzene, Pentachloro-phenol, Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluor-anthene, Benzo(k)fluor-anthene, Benzo(g,h,i)-perylene, Indeno(1,2,3-cd)-pyrene, Simazine, Tetrachloro-ethylene, Trichloro-ethylene, Trichloro-benzenes, Trichloro-methane, Trifluralin.

### Projet EmiSûre

#### Molécules

AMPA, Atenolol, Benzotriazole, Bezafibrate, Carbamazepine, Carbendazim, Ciprofloxacine, Clarithromycine, Cyclophosphamide, DEET, Diclofénac, Diuron, Erythromycine, Glyphosate, Isoproturon, Ketoprofen, Lidocaine, MCPP, Metoprolol, PFOA, PFOS, Propranolol, Sulfaméthoxazole, Sulfaméthoxazole-acetyl, TCIPP, Terbutryn, Tolytriazole.

### Proposition de révision DERU

Directive sur les eaux urbaines résiduaires (10/2022)

#### Molécules

Irbesartan, 4+5-méthylbenzotriazole, Amisulpride, Carbamazépine, Citalopram, Clarithromycine, Diclofenac, Hydrochlorothiazide, Metoprolol, Venlafaxine, Benzotriazole, Candéartan.

### Suisse

#### Molécules

Diclofénac, carbamazepine, clarithromycine, Benzotriazole, amisulpride, candesartan, Citalopram, hydrochlorothiazide, ibersartan, métroprolol, venlafaxine, 4+5-méthylbenzotriazole.

## Choix des micropolluants

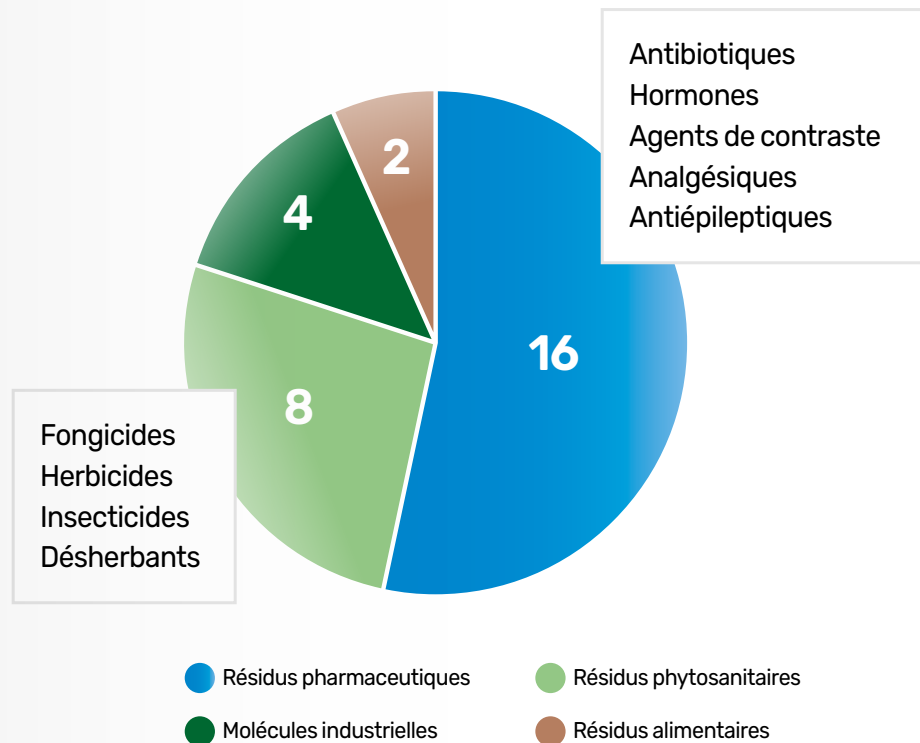
Le choix des micropolluants étudiés est basé :

- sur les différents documents législatifs de la Grande Région et de l'Europe normes NQE (normes de qualité environnementale),
- la liste de vigilance européenne (European watch list)
- et des différents projets déjà réalisés dans la région (EmiSûre, campagnes d'analyses sur la Blies,...).

Parmi ces différentes législations et projets, trente molécules ont été sélectionnées et suivies.

### Provenance des molécules étudiées

- Résidus pharmaceutiques : antibiotiques (induit le développement de bactéries résistantes aux antibiotiques), des hormones (féminisation des espèces), agents de contraste, analgésiques, et antiépileptiques
- Résidus phytosanitaires
- Résidus alimentaires
- Molécules industrielles







Le site de  
démonstration  
& Les protocoles

## Le site de démonstration

Le démonstrateur a été installé sur le site de la station d'épuration de Bliesen (Allemagne), traitant les eaux usées urbaines et les eaux industrielles d'une boulangerie artisanale.

La station d'épuration est située en milieu rural ce qui permet d'avoir des produits chimiques issus de l'agriculture.

Des 30 composés suivis, 20 rencontraient les exigences fixées avec une concentration en entrée de station d'épuration supérieure à 50ng/l et une occurrence >65%.

Les performances des procédés n'ont donc pas été évaluées sur le diuron, le flufenacet, la bêta-estradiol, l'estrone, l'éthinylestradiol, l'isoproturon et le PFOS.

### STEP Bliesen

Capacité de la station : 13 000 EH

Traitement  
primaire

Traitement  
secondaire par  
boue activée

Élimination  
biologique de  
l'azote total

Élimination  
physico-  
chimique du  
phosphore

Qualité des eaux de sortie de la station d'épuration sur les macropolluants pendant la période d'exploitation du démonstrateur.

Sortie STEP (mg/l)	Moyenne	Maximum
DCO / TOC	18 / 5.3	25/7.6
MES	4.2	16
NH <sub>4</sub>	0.76	2.3
NO <sub>3</sub>	1.9	3.6
Ptot - P-PO <sub>4</sub>	0.4/0.3	0.7/0.6

## Micropolluants suivis lors de l'exploitation du démonstrateur installé à la station d'épuration de Bliesen.

Valeur à la sortie de la station d'épuration (= entrée du démonstrateur).

Composés	Occurrence (%)*	Concentration moyenne (ng/l)	Nombre de données
Acide Amidotrizoïque	100%	720	12
AMPA	100%	481	13
Atenolol	100%	134	13
Benzotriazole	100%	1376	13
Beta-Estradiol	0%	50	12
Bezafibrate	100%	231	13
Caffeine	100%	141	12
Carbamazépine	100%	65	13
Carbendazime	85%	62	13
Ciprofloxacine	62%	53	13
Clarithromycine	100%	123	13
DEET	100%	790	13
Diclofenac	100%	18	13
Diuron	85%	38	13

\* Pourcentage des échantillons au dessus de la LOQ

Composés	Occurrence (%)*	Concentration moyenne (ng/l)	Nombre de données
Estrone	50%	3	12
Ethinylestradiol	0%	44	12
Flufenacet	67%	30	12
Glyphosate	100%	124	13
Ibuprofène	75%	82	12
Iomeprol	83%	559	13
Isoproturon	85%	10	13
Lidocaine	100%	122	13
Metoprolol	100%	1517	12
PFOS	23%	10	13
Sucralose	100%	11277	12
Sulfamethoxazole	92%	32	13
Sulfamethoxazole-acetyl	100%	16	13
TCPP	100%	3343	13
Terbutryne	100%	29	13
Tolyltriazole	100%	322	13

\* Pourcentage des échantillons au dessus de la LOQ

## Le protocole d'échantillonnage

Le démonstrateur a été exploité de novembre 2021 à octobre 2022.

Pendant cette année, treize campagnes de performance ont été réalisées suivant le protocole de prélèvement suivant.

### Échantillonnage STEP

Échantillonnage 24 ou 72h proportionnel au temps avec un décalage de 24h entre l'entrée et la sortie de step pour tenir compte du temps de séjour hydraulique dans le système.

### Échantillonnage des lignes traitement

Filtres plantés : moyen 24 ou 72h.

Photo-Fenton : ponctuel

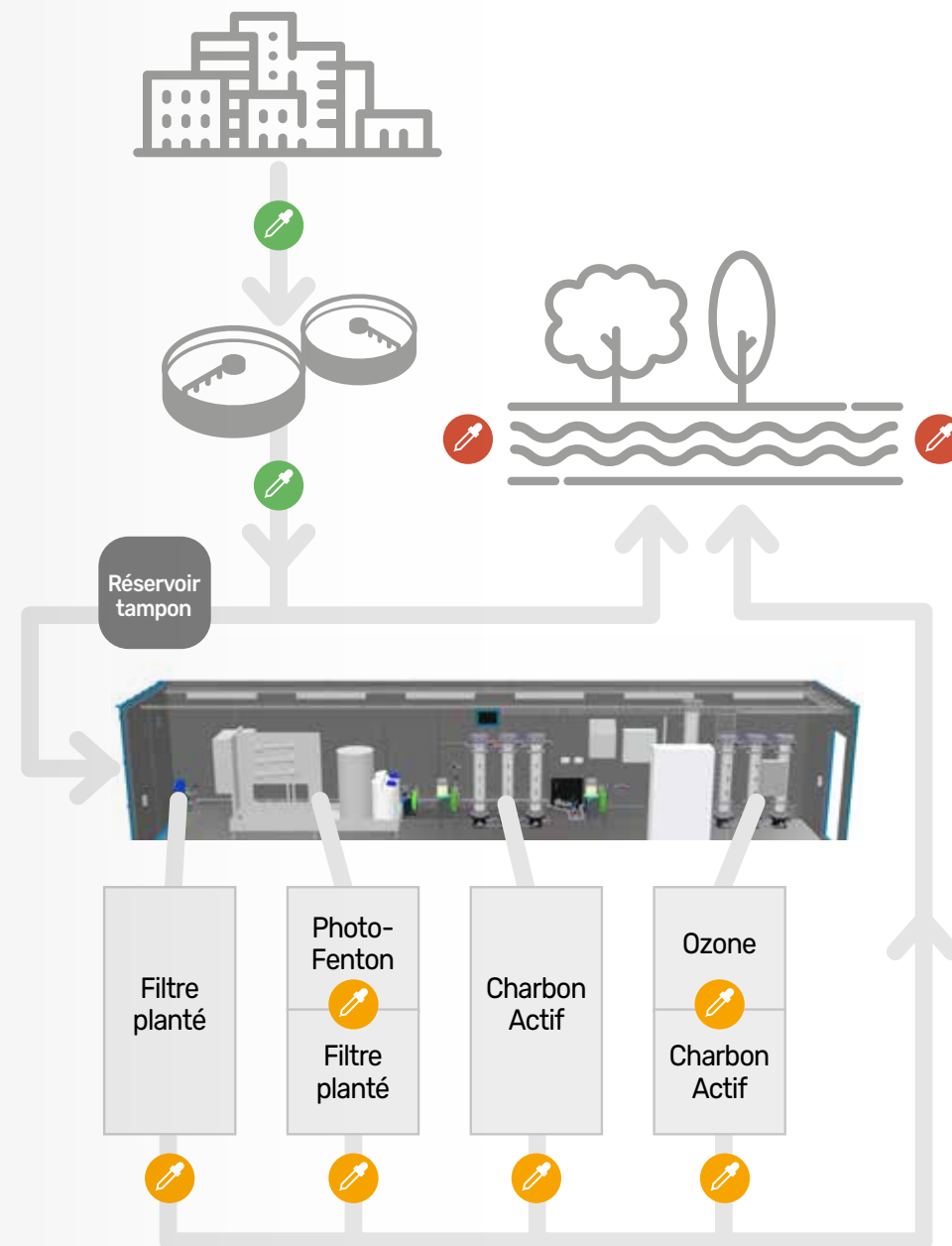
Charbons actifs : moyen 24 ou 72h proportionnel au temps.

Ozone et Charbons actifs : moyen 24 ou 72h proportionnel au temps.

### Échantillonnage en rivière

Un échantillon ponctuel par jour pendant 3 jours, recombinaison à volume constant. Application d'un décalage de 24h entre le premier échantillon en amont et le premier en aval du point de rejet de la station d'épuration.

Échantillon pris de préférence à minimum 100 m avant et après le point de rejet de la STEP



## Conditionnement des échantillons

### Pour l'analyse des micropolluants

- Tuyauterie et récipient de collecte des eaux en plastique PE
- Ajout de catalase bovine (Bovine liver catalase) pour empêcher l'effet oxydatif des résidus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le flaconnage de prélèvement
- Stockage de l'échantillon brut dans un bocal en verre brun (à congeler si l'extraction n'est pas faite dans les 24h)

### Pour les macropolluants

- Échantillonnage dans un flacon en PE
- Échantillon maintenu à 4°C pendant l'échantillonnage
- Échantillon fixé suivant les paramètres à analyser

### Pour les germes

- Stockage dans une bouteille bactériologique (avec poudre de thiosulfate de sodium)
- Cytométrie : échantillon brut, analyse le plus rapidement possible (<24h) – Ne pas congeler –
- qPCR/métagénomique : congélation des échantillons si délai d'analyse > 24h

## Le traitement des données

### Pour les micropolluants

- Afin d'être le plus conservateur possible, les valeurs inférieures à la LOQ sont remplacées par la valeur de la LOQ
- Application d'une condition de pertinence : les performances sont calculées si et seulement si la moyenne des valeurs de concentration à l'entrée de la station d'épuration est supérieure à 50 ng/l





Les résultats  
d'exploitation du  
démonstrateur

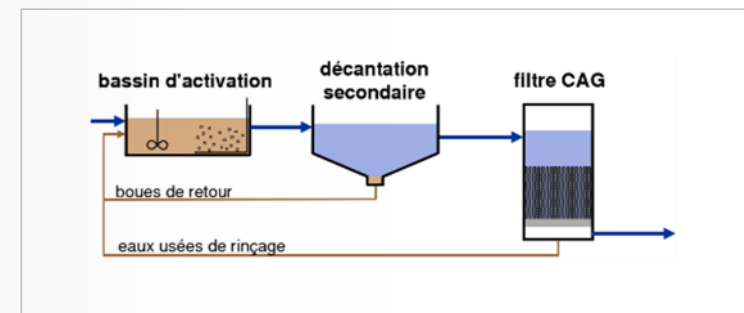
## Le charbon actif en grain

Le charbon actif en grain est disposé dans un réservoir (partiellement rempli de CAG ou d'adsorbant) qui est traversé par les eaux usées à traiter. Afin d'augmenter la durée de vie des filtres, il est primordial de réduire au maximum la quantité de DCO dans les eaux à traiter en optimisant le traitement secondaire de la station.

Ces filtres peuvent être conçus et exploités sous la forme de filtres sous pression fermés ou de filtres ouverts, fonctionnant de manière continue ou discontinue. Comme un filtre normal, le filtre à CAG est rétrolavé à intervalles réguliers.

Le CAG reste dans le filtre jusqu'à saturation des sites d'adsorption. Après réactivation du CAG par traitement thermique, il peut être réintroduit dans le système.

Comme les autres procédés, les filtres à CAG suivent la décantation secondaire et sont déjà en service dans des stations d'épuration de Rhénanie-du-Nord-Westphalie et du Bade-Wurtemberg.



## Qualité des eaux avant traitement CAG

### Réduction au maximum :

- des MES pour éviter le colmatage du filtre à CAG et donc les rétrolavages ;
- de la DCO pour allonger la durée de vie du CAG (saturation des sites d'adsorption).

## Paramètres de dimensionnement

- Temps de contact : > 20 minutes
- Hauteur de lit filtrant : 1.5 à 2.5 m
- Vitesse ascensionnelle : 4 à 7 m/h

**Lors du choix du charbon actif, il est important de regarder les paramètres suivants :**

- **La granulométrie va dépendre de la qualité de l'effluent à traité (MES) ;**
- **Dimensionnement de la colonne/bassin filtrant ;**
- **Laisser un espace vide au-dessus de la colonne de CAG pour l'expansion (après premier lavage ~15%) et l'expansion pour des rétrolavages efficaces (~25%).**

## Fonctionnement

Il est recommandé d'installer au minimum 4 cellules filtrantes (3+1 réserve).

Le filtre peut être opéré en courant descendant ou ascendant (gravitaire ou sous pression).

Il est recommandé d'utiliser une buse filtrante pour la répartition du flux d'eau, de prévoir un système de traitement des matières en suspension en amont du système pour éviter le colmatage et les cycles de lavage trop fréquents.

Prévoir des cycles de rétrolavage régulier ou sur consigne de pression. Ils peuvent se faire par ajout d'eau (eaux de rétrolavage à renvoyer vers la STEP) ou d'air (attention: effet abrasif plus important, choisir un CAG avec une dureté plus importante).

### AVANTAGES

Bonne performance sur une bonne gamme de micropolluants.

Facilité d'exploitation, technologie éprouvée.

### INCONVÉNIENTS

Problème d'encrassement, espace nécessaire,

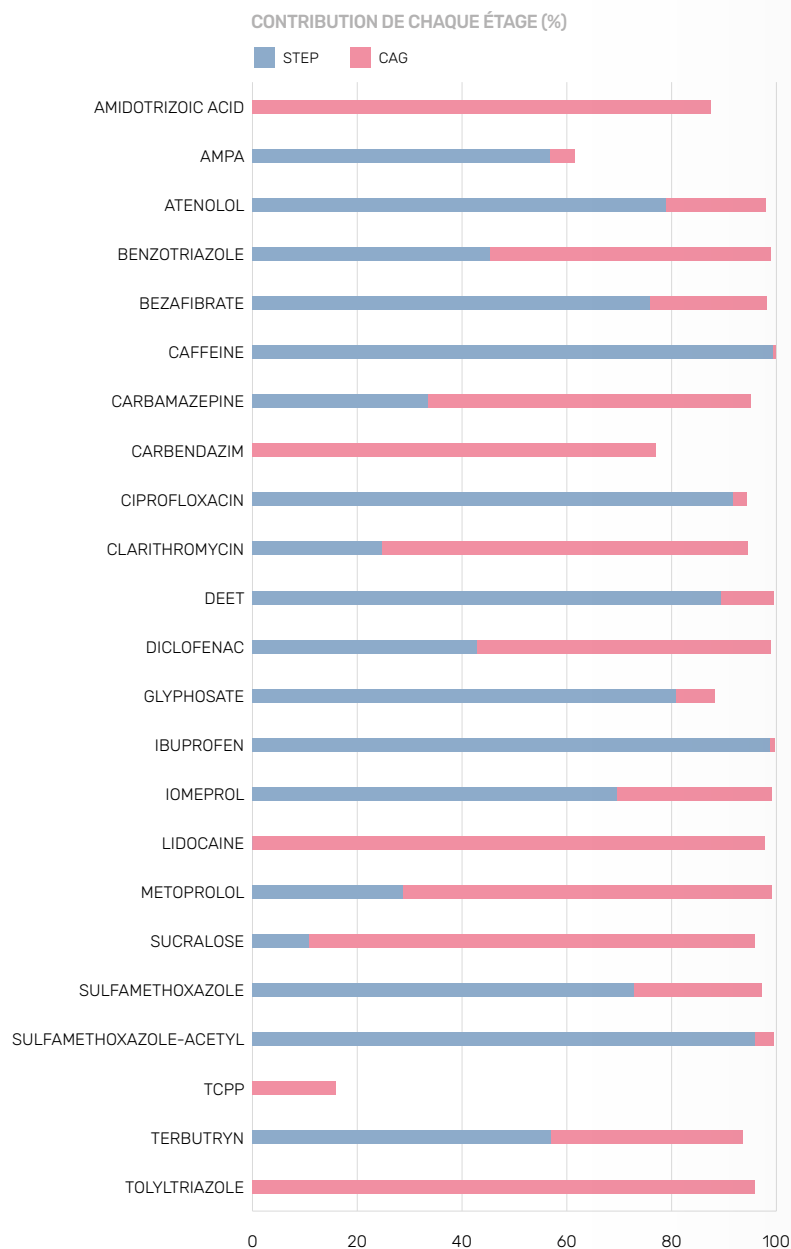
Pas adapté aux grande variation de débit

OPEX lié à la régénération du CA





Performance d'élimination des micropolluants pour la technologie charbon actif en grain  
(démonstrateur installé à la station d'épuration de Bliesen en Allemagne).



## PERFORMANCES

### Macropolluants

#### DCO/N/P :

pas de réduction mesurée, valeur stable

### Micropolluants

**(6/22) Micropolluants éliminés à >80% (STEP) :** caféine, ciprofloxacine, DEET, glyphosate, ibuprofène, acetyl-sulfaméthoxazole.

**(19/22) Micropolluants éliminés à >80% (STEP + CAG) :** acide amidotrizoïque, atenolol, benzotriazole, bezafibrate, carbamazépine, clarithromycine, diclofenac, ioméprol, lidocaïne, métoprolol, sucralose, sulfaméthoxazoleterbutryne, tolyltriazole.

### Micropolluants récalcitrants

AMPA, carbendazime, TCCP.

## COMMENTAIRES

Malgré un long temps de contact dans le filtre, l'AMPA, la carbendazime et le TCCP ne sont pas éliminés des eaux usées traitées par le traitement supplémentaire.

## PÉRIODE D'EXPLOITATION

Novembre 2021  
à octobre 2022

## NOMBRE DE CAMPAGNES RÉALISÉES

12

## CHARBON ACTIF EN GRAIN

DGF 8x30 GL de chez  
Carbotech

**IODE NUMBER**  
900 mg/g

**DISTRIBUTION  
TAILLE DE PARTICULES**  
0.6 – 2.36 mm (90%)

## PARAMÈTRES D'EXPLOITATION

**TEMPS DE CONTACT**  
60 minutes

**HAUTEUR DE LIT  
FILTRANT**  
1.25 m

**VITESSE**  
3.7 m/h

**BV (FIN D'ESSAI)**  
5 381

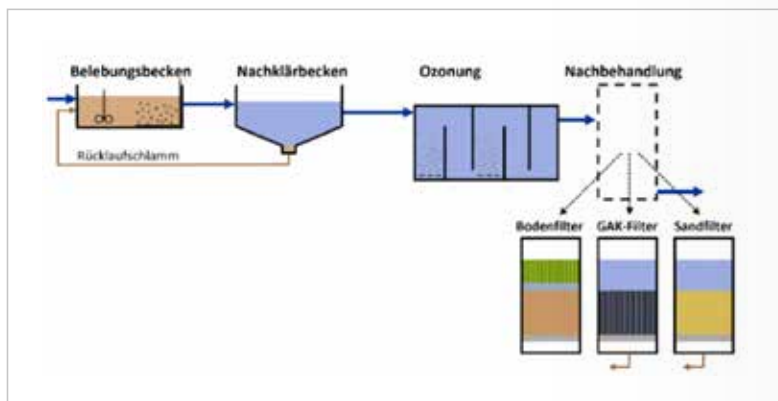
## L'ozone et le charbon actif en grain en grain

Avec le procédé d'ozonation, l'oxydation est obtenue par ajout d'ozone ( $O_3$ ) dans les eaux usées. L'ozone, très instable, doit être produit sur place à partir d'oxygène (oxygène de l'air ou oxygène pur) et employé immédiatement.

L'ozone réagit avec les composants organiques (p. ex. DCO, COD) et inorganiques (p. ex. nitrite) des eaux usées. Étant donné que l'ozone et les radicaux hydroxyles qui ont été générés réagissent de manière non sélective avec les eaux usées, il faut autant que possible réduire les composants oxydables des eaux usées (N, C) lors du traitement biologique de la station d'épuration.

Il est intéressant de combiner les processus d'oxydation et d'adsorption pour permettre à la fois de diminuer la quantité d'ozone à injecter (diminution du risque de production de bromate) et augmenter la durée de vie du CAG.

La combinaison des deux procédés est réalisée à ce jour dans quelques installations seulement. Une telle installation combinée est cependant à l'étude pour de nombreuses stations d'épuration.



## Qualité des eaux avant traitement CAG

Réduction au maximum des MES et DCO pour éviter le surdosage d'ozone et l'encrassement/saturation précoce du CAG

Attention particulière en présence de bromure ( $> 100 \mu\text{g/l}$ ) ou nitrosamine ( $> 50 \text{ ng/l}$ ), il y a des risque de produire des sous-produits toxiques. Recherche du(des) pollueur(s)

## Paramètres de dimensionnement

### Ozonation

#### Dosage

- 5 à 7  $\text{mgO}_3/\text{l}$
- 0.5 à 0.7  $\text{gO}_3/\text{g DCO}$   
(plus si présence de  $\text{NO}_2$   
→ 1.1  $\text{g O}_3/\text{g NO}_2$ )

**Temps de contact:** ~ 10 min

### Charbon actif en grain

- Temps de contact :  
> 10 minutes
- Hauteur de lit filtrant :  
1.5 à 2.5 m
- Vitesse ascensionnelle :  
4 à 7 m/h

#### AVANTAGES

La combinaison  $O_3$ -CAG permet d'adsorption des sous-produits toxiques de l'ozone,

Diminution des OPEX lié à la régénération du CAG

Meilleurs performances globales.

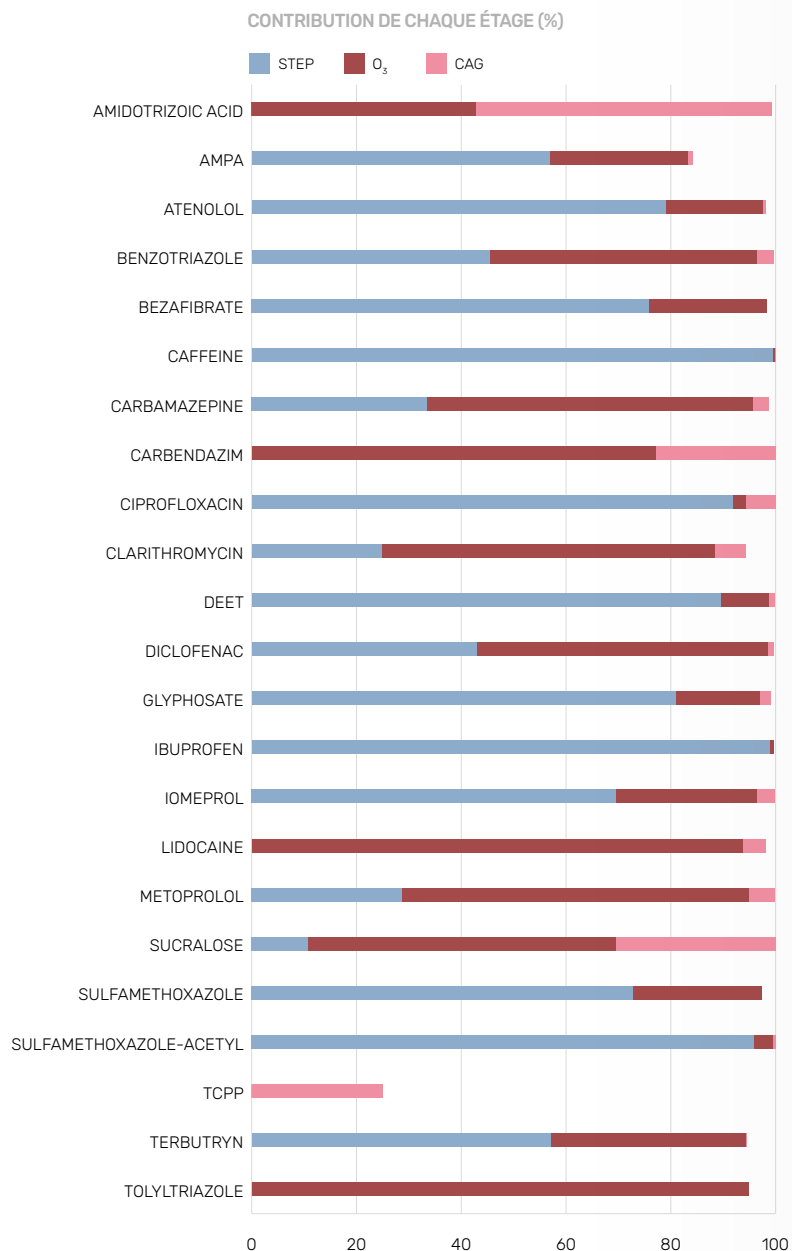
#### INCONVÉNIENTS

Les coûts d'investissement et d'exploitation plus important

Exploitation plus complexe



Résultats de l'élimination des micropolluants pour la technologie ozone + charbon actif en grain.



## PÉRIODE D'EXPLOITATION

Novembre 2021  
à octobre 2022

## NOMBRE DE CAMPAGNES RÉALISÉES

12

## PARAMÈTRES D'EXPLOITATION

### Ozonation

#### DOSAGE

0.012 gO<sub>3</sub>/l  
0.688 gO<sub>3</sub>/g DCO

#### TEMPS DE CONTACT

34 min

### Charbon actif

#### TEMPS DE CONTACT

60 min

#### HAUTEUR DE LIT FILTRANT

1.25 m

#### VITESSE

3.7 m/h

#### BV (FIN D'ESSAI)

4 584

## PERFORMANCES

### Macropolluants

#### DCO/N/P :

pas de réduction mesurée, valeur stable

### Micropolluants

#### (6/23) Micropolluants éliminés à >80%

(STEP) : caféine, ciprofloxacine, DEET, glyphosate, ibuprofène, acétyl-sulfaméthoxazole.

#### (19/23) Micropolluants éliminés à >80%

(STEP + CAG) : AMPA, Atenolol, benzotriazole, bezafibrate, carbamazépine, clarithromycine, diclofenac, ioméprol, lidocaïne, metoprolol, sulfaméthoxazole, terbutryne, tolyltriazol.

#### (22/23) Micropolluants éliminés à >80%

(STEP + O<sub>3</sub>/CAG) : sucralose, carbendazime, acide amidotrizoïque.

### Micropolluants récalcitrants

TCPP.

## COMMENTAIRES

Le TCPP (tri-(2-chloroisopropyl) phosphate) est un retardateur de flamme avec une structure moléculaire entièrement oxydée. Le traitement à l'ozone s'avère inefficace pour cette molécule.

L'ajout d'un prétraitement oxydatif permet d'éliminer 22 sur 23 micropolluants quantifiables suivis et d'atteindre des rendements plus élevés qu'avec le charbon actif seul.

## Le filtre planté

Les filtres plantés sont surtout utilisés actuellement comme lits filtrants de rétention pour le traitement complémentaire des eaux mixtes. Différentes études ont cependant montré que les micropolluants étaient eux aussi retenus.

Le filtre planté est une alternative aux procédés techniques particulièrement pour les petites stations d'épuration en zone rurale en raison de ses faibles coûts de fonctionnement.



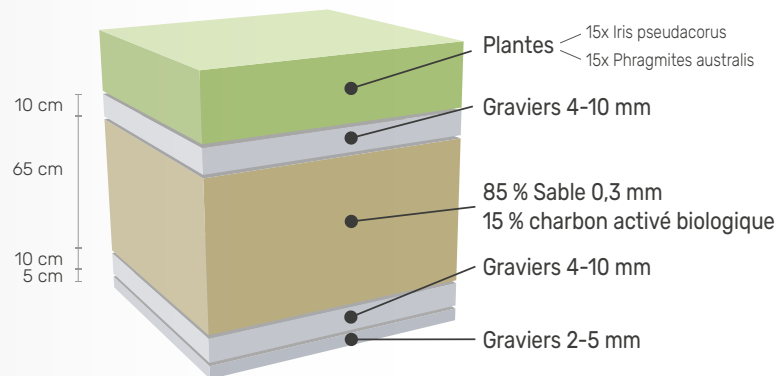
**Cette technologie est un traitement de base naturel dans laquelle la synergie de plusieurs mécanismes travaille simultanément pour éliminer les micropolluants (Venditti et al., 2022).**

Les procédures impliquées sont la phytoremédiation avec des espèces spécifiques, la dégradation biologique par des micro-organismes qui se développent dans le sol associés aux racines des plantes et la principale est l'adsorption sur le substrat.



Les filtres plantés ont été construits selon la meilleure configuration sélectionnée dans le précédent projet Interreg EmiSûre.

Ils ont un volume de 1 m<sup>3</sup> et la couche absorbante est un mélange de 85 % de sable et de 15 % de biocarbone activé.



### AVANTAGES

Réduction élevée de la DBO et des solides en suspension

Capacité à nitrifier quand il y a une bonne disponibilité d'oxygène

**Faibles coûts opérationnels**

### INCONVÉNIENTS

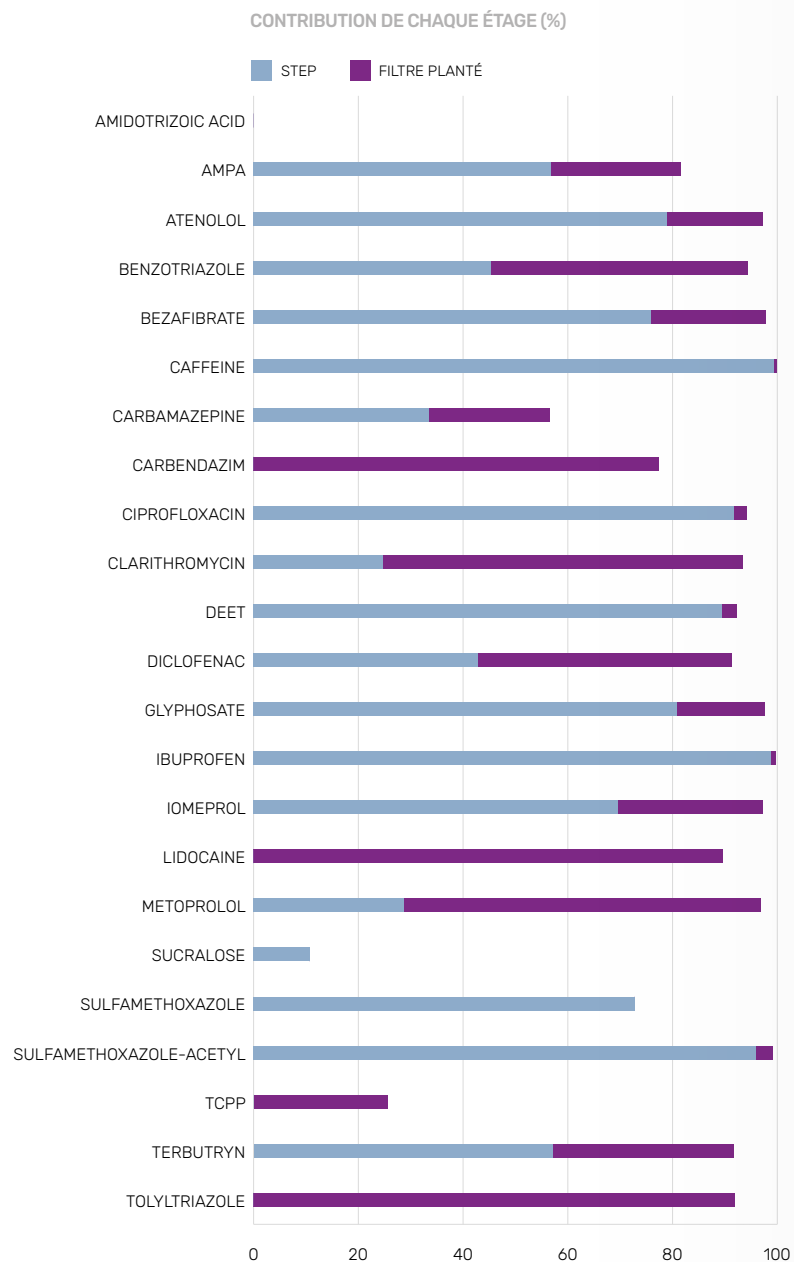
Nécessite un design et une construction spécialisés, en particulier pour le système d'irrigation.

**Exigences élevées en termes de surface**

Longue période de mise en route pour fonctionner à pleine capacité



## Résultats de l'élimination des micropolluants pour la technologie filtre planté



## PERFORMANCES

## Macropolluants

## DCO

Réduction mesurée mais non significative

N/P : présence d'une activité microbienne nitrifiante, réduction significative du phosphore

## Micropolluants

**(6/23) Micropolluants éliminés à >80% (STEP) :** caféine, ciprofloxacine, DEET, glyphosate, ibuprofène, acétyl-sulfaméthoxazole.

**(17/23) Micropolluants éliminés à >80% (STEP + FP) :** AMPA, Atenolol, Benzotriazole, bezafibrate, clarithromycine, diclofenac, iomeprol, lidocaïne, metoprolol, terbutryne, tolyltriazole.

## Micropolluants récalcitrants

Acide amidotrizoïque, carbamazépine, carben-dazim, sucralose, sulfaméthoxazole, TCCP.

## PÉRIODE D'EXPLOITATION

Novembre 2021  
à octobre 2022

## NOMBRE DE CAMPAGNES RÉALISÉES

12

## PARAMÈTRES D'EXPLOITATION

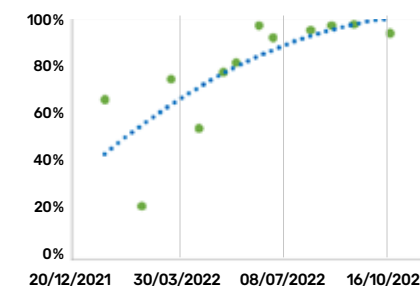
405 l/m<sup>2</sup>.j  
tous les jours

Alimentation pendant  
30 min à 4.5 L/min à  
intervalles de 8 heures.

## COMMENTAIRES

Le diclofénac est un micropolluant particulièrement récalcitrant aux processus d'adsorption. L'élimination est faible au début de l'exploitation, mais avec le développement des plantes et des micro-organismes, la capacité d'élimination augmente. Il faut environ 6 mois pour atteindre un taux d'élimination de plus de 80%.

Élimination du Diclofénac



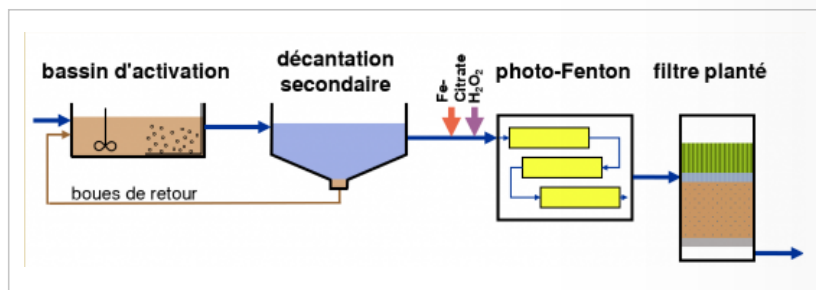
Concernant les résultats globaux, des 23 composés pertinents, seulement 6 atteignent une élimination de 80 % avec le traitement conventionnel de la station d'épuration et avec les filtres plantés, ce nombre passe à 17. En fait, la lidocaïne et le tolyltriazole sont uniquement éliminés par les zones humides. Cependant, l'acide amidotrizoïque n'est pas éliminé.

## Le Photo-Fenton suivi d'un filtre planté

Le procédé photo-Fenton fait partie des procédés d'oxydation avancée (POA) qui utilise le radical hydroxyle pour désinfecter et décontaminer l'eau.

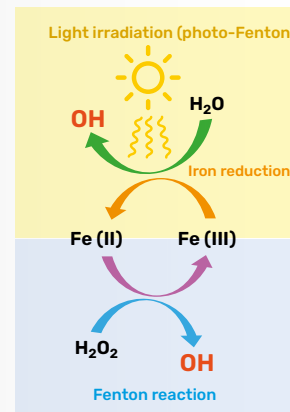
En bref, ce procédé consiste à ajouter du Fe et du  $H_2O_2$  à l'eau à traiter, qui réagissent entre eux pour produire des radicaux hydroxyle, qui est le deuxième radical le plus oxydant après le fluorine. Ces radicaux sont capables de dégrader les molécules organiques récalcitrantes et non biodégradables, dans certains cas jusqu'à leur minéralisation complète en  $CO_2$  et  $H_2O$ .

Si on applique une source d'irradiation UV-vis, le Fe utilisé peut être régénéré et être de nouveau disponible pour réagir avec  $H_2O_2$ . De plus, pendant ce processus de régénération, on génère aussi plus de radicaux OH, ce qui augmente considérablement la capacité oxydative du traitement.



Les filtres plantés ont été construits selon la meilleure configuration sélectionnée dans le précédent projet Interreg EmiSûre.

Ils ont un volume de  $1\text{ m}^3$  et la couche absorbante est un mélange de 85 % de sable et de 15 % de charbon actif biologique.



### AVANTAGES

**Technologie très efficace.**

Réagit de manière non sélective avec les micropolluants.

### INCONVÉNIENTS

Requièrent une dose constante de réactifs.

**Hautes exigences en termes de consommation d'énergie.**

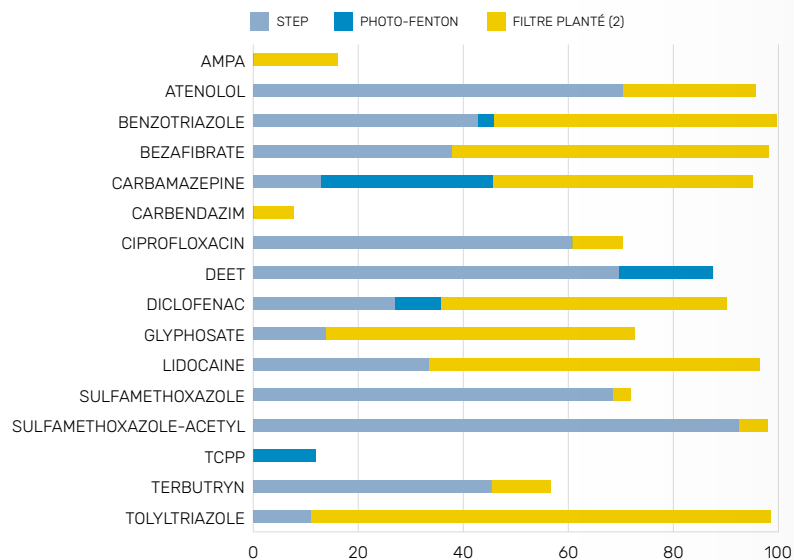
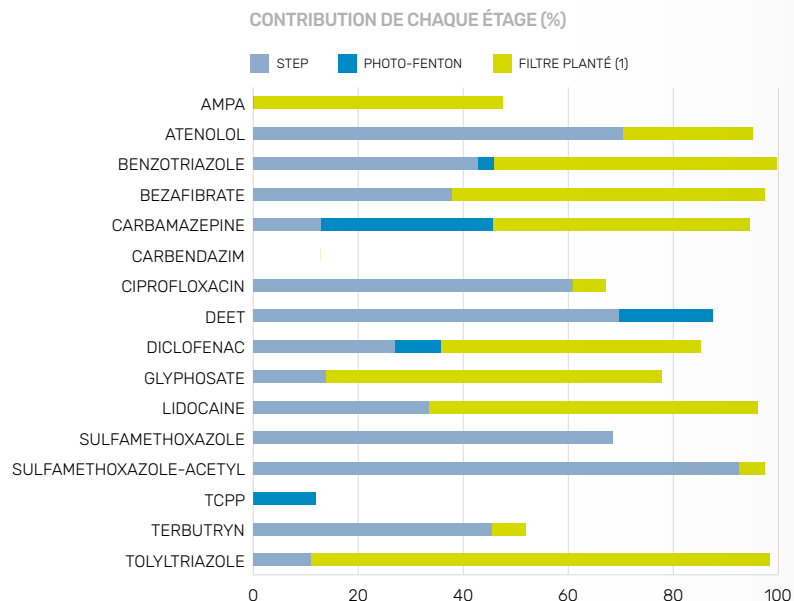
Obligation de fonctionner à pH acide ou avec un agent chélateur en raison de la solubilité du fer.

L'objectif de la combinaison des traitements est destiné à :

- Réduire des réactifs et du temps de traitement de la première étape d'oxydation avancée.
- Réduire des besoins en surface par équivalent habitant en filtres plantés.
- Éliminer des possibles sous-produits de dégradation du photo-Fenton.
- Éliminer des micropolluants qui ne sont pas éliminés par les FP seuls.



Résultats de l'élimination des micropolluants pour la technologie Photo-Fenton (Fe/NTA ratio 1:1) + filtre planté. (Haut) FPN°1 - (Bas) FPN°2



## PÉRIODE D'EXPLOITATION

Janvier 2022

## NOMBRE DE CAMPAGNES RÉALISÉES

1

## PARAMÈTRES D'EXPLOITATION

### Photo-Fenton

Fer : 1.5 mg/l

Fe : NTA\*  
ratio molaire 1:1

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 20 mg/l

UV : énergie effective  
de la lampe 16 W,  
énergie totale 48W

Débit : 19m<sup>3</sup>/jour

\* acide nitrotriacétique

### Filtre planté

405 l/m<sup>2</sup>.j en trois  
alimentations par  
jour, un jour sur deux.

Alimentation à  
4,5 l/min pendant 60 min  
à intervalles de 8h. Après,  
24h de pause.

## PERFORMANCES

### Macropolluants

#### DCO

Réduction mesurée mais non significative.

#### N/P

Présence d'une activité microbienne nitrifiante,  
réduction significative du phosphore.

### Micropolluants

Répétabilité entre les FP : Non pertinent.

(1/15) Micropolluants éliminés à >80% (STEP) :  
acetyl-sulfamethoxazole.

(2/15) Micropolluants éliminés à >80% (STEP  
+ PF) : DEET.

(8/15) Micropolluants éliminés à >80%  
(STEP + PF + FP) : Atenolol, Benzotriazole,  
Carbamazépine, bezaflibrate, diclofenac,  
lidocaïne.

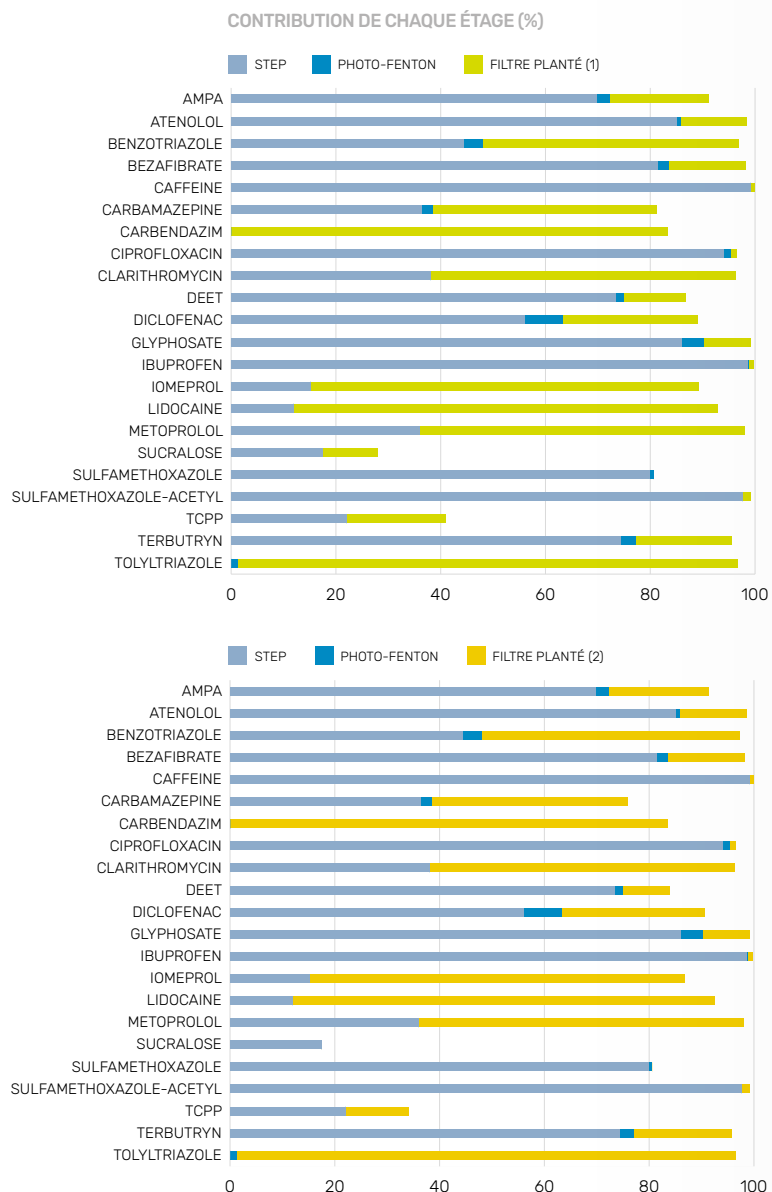
### Micropolluants récalcitrants

AMPA, carbendazime, ciprofloxacine, glyphosate,  
sulfamethoxazole, TCPP, terbutryn.

## COMMENTAIRES

Une élimination élevée des micropolluants a été  
obtenue à la fin de tout le processus, mais le rôle  
principal a été assumé par les filtres plantés. La  
photo-Fenton a montré une efficacité inférieure à  
celle rapportée dans la littérature, principalement  
à cause de l'utilisation de réactifs commerciaux  
au lieu de réactifs analytiques. De plus, l'utilisation  
du NTA a été abandonnée en raison de la faible  
stabilité du complexe avec le fer qui, après  
quelques heures, commençait à précipiter et à  
bloquer complètement le système de dosage et à  
encrasser les lampes.

Résultats de l'élimination des micropolluants pour la technologie Photo-Fenton (Fe/acide citrique ratio 1:1) + filtre planté. (Haut) FPn°1 - (Bas) FPn°2



**PÉRIODE D'EXPLOITATION**

Février à juillet 2022

**NOMBRE DE CAMPAGNES RÉALISÉES**

8 (dont 2 intensives)

**PARAMÈTRES D'EXPLOITATION**

**Photo-Fenton**

Fer : 1.5 mg/l

Fe: Citric acid molar ratio 1:1

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 20 mg/l

UV: énergie effective de la lampe 16 W, énergie totale 48W

Débit : 19m<sup>3</sup>/jour

**Filtre planté**

405 l/m<sup>2</sup>.j en trois alimentations par jour, un jour sur deux.

Alimentation à 4,5 l/min pendant 60 min à intervalles de 8h. Après, 24h de pause.

**PERFORMANCES**

**Macropolluants**

**DCO**

Réduction mesurée mais non significative.

**N/P**

Présence d'une activité microbienne nitrifiante, réduction significative du phosphore.

**Micropolluants**

Répétabilité entre les FP : oui.

**(8/23) Micropolluants éliminés à >80% (STEP):**

Atenolol, bezafibrate, caffeine, ciprofloxacine, glyphosate, ibuprofène, sulfaméthoxazole, acetyl-sulfaméthoxazole.

**(8/23) Micropolluants éliminés à >80% (STEP + PF) : /.**

**(19/23) Micropolluants éliminés à >80% (STEP + PF + FP) :**

AMPA, benzotriazole, carbendazim, clarithromycine, DEET, diclofenac, iomeprol, lidocaine, metoprolol, terbutryne, tolyltriazole.

**Micropolluants récalcitrants**

Acide amidotriazoïque, (carbamazepine), TCPP, sucralose.

**COMMENTAIRES**

L'agent chélateur a été remplacé par de l'acide citrique, mais l'efficacité du photo-Fenton était encore plus basse. Dans ce cas, le complexe est très stable pendant le stockage, mais probablement pas dans le processus même. Le fer n'était pas disponible pour la réaction avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et sa précipitation empêche également la transmission du radiation à travers la solution.

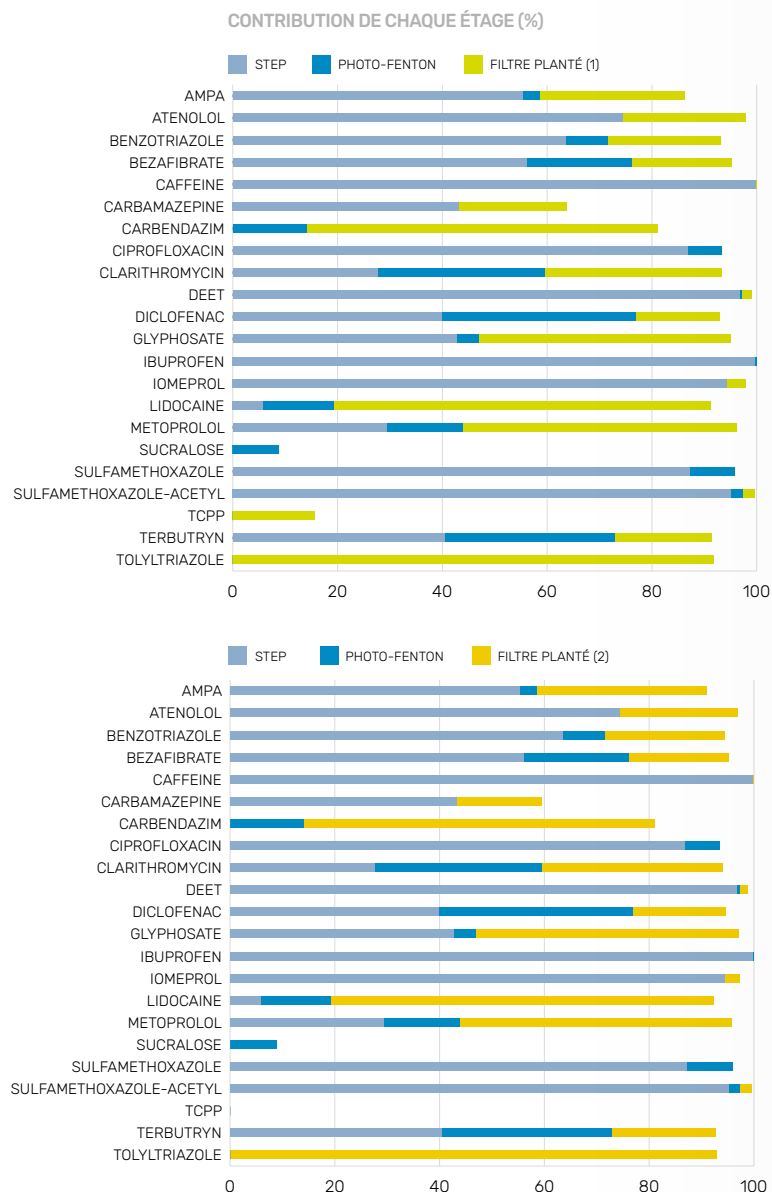
**Concernant les micropolluants**

La molécule chimique avec le plus haut pourcentage d'élimination par le photo-Fenton était le diclofenac approx. 7%.

Les filtres plantés ont encore joué le rôle principal pour atteindre 80% d'élimination. L'acide amidotriazoïque n'a pu être éliminé dans aucune des étapes.



Résultats de l'élimination des micropolluants pour la technologie Photo-Fenton (Fe/acide citrique ratio 1:2) + filtre planté. (Haut) FPN°1 - (Bas) FPN°2



## PÉRIODE D'EXPLOITATION

Août 2022

## NOMBRE DE CAMPAGNES RÉALISÉES

1

## PARAMÈTRES D'EXPLOITATION

### Photo-Fenton

Fer : 1.5 mg/l

Fe/acide citrique ratio 1:2

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 20 mg/l

UV : énergie effective de la lampe 16 W, énergie totale 48W

Débit : 19m<sup>3</sup>/jour

### Filtre planté

405 l/m<sup>2</sup>.j en trois alimentations par jour, un jour sur deux.

Alimentation à 4,5 l/min pendant 60 min à intervalles de 8h. Après, 24h de pause.

## PERFORMANCES

### Macropolluants

#### DCO

Réduction mesurée mais non significative.

#### N/P

Présence d'une activité microbienne nitrifiante, réduction significative du phosphore.

### Micropolluants

Répétabilité entre les FP : non pertinent.

#### (7/23) Micropolluants éliminés à >80% (STEP):

caféine, ciprofloxacine, DEET, ibuprofène, iomeprol, sulfaméthoxazole, acetyl-sulfaméthoxazole.

#### (7/23) Micropolluants éliminés à >80% (STEP + PF) : /.

#### (19/23) Micropolluants éliminés à >80% (STEP + PF + FP) :

AMPA, Atenolol, benzotriazole, bezafibrate, carbendazime, clarithromycine, diclofenac, glyphosate, lidocaïne, metoprolol, terbutryne, tolyltriazole.

#### Micropolluants récalcitrants

Acide amidotrizoïque, carbamazépine, sucralose, TCP.

## COMMENTAIRES

L'augmentation de la ration molaire de l'agent chélateur a amélioré de manière significative l'efficacité du photo-Fenton. Le complexe était plus stable et permettait de maintenir le fer en solution et disponible pour la réaction ; ainsi, plus de radicaux OH étaient générés.

### Concernant les micropolluants

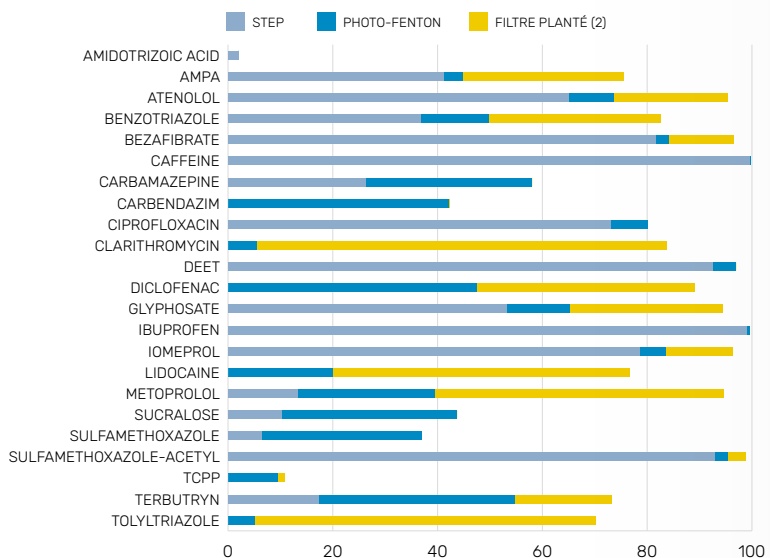
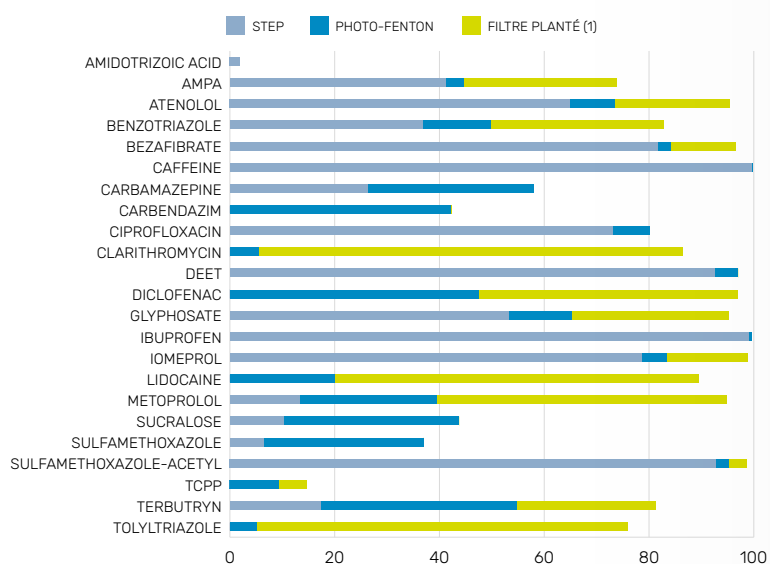
Acide amidotrizoïque aucune élimination

Clarithromycine, Diclofenac et Terbutryn ont été principalement éliminés par le photo-Fenton (30%).

Le filtre planté a été crucial pour l'élimination du Carbendazim, de la Lidocaïne et du Tolyltriazole.

Résultats de l'élimination des micropolluants pour la technologie Photo-Fenton ( UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ) + filtre planté. (Haut) FPh<sup>n</sup>1 - (Bas) FPh<sup>n</sup>2

CONTRIBUTION DE CHAQUE ÉTAGE (%)



PÉRIODE D'EXPLOITATION

Août à octobre 2022

NOMBRE DE CAMPAGNES RÉALISÉES

4 (dont 2 intensives)

PARAMÈTRES D'EXPLOITATION

Photo-Fenton

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 20 mg/l

UV: énergie effective de la lampe 16 W, énergie totale 48W

Débit : 19m<sup>3</sup>/jour

Filtre planté

405 l/m<sup>2</sup>.j en trois alimentations par jour, un jour sur deux.

Alimentation à 4,5 l/min pendant 60 min à intervalles de 8h. Après, 24h de pause.

PERFORMANCES

Macropolluants

DCO

Réduction mesurée mais non significative.

N/P

Présence d'une activité microbienne nitrifiante, réduction significative du phosphore.

Micropolluants

Rétabilité entre les FP : oui.

(5/23) Micropolluants éliminés à >80% (STEP): Atenolol, bezafibrate, caffeine, ciprofloxacine, glyphosate, ibuprofène, sulfamethoxazole, acetyl-sulfamethoxazole.

(7/23) Micropolluants éliminés à >80% (STEP + PF): ciprofloxacine, iomeprol.

(13/23) Micropolluants éliminés à >80% (STEP + PF + FP): Atenolol, benzotriazole, clarithromycine, diclofenac, glyphosate, metoprolol.

Micropolluants récalcitrants

Acide amidotrizoïque, AMPA, carbamazepine, carbendazime, (lidocaine), sucralose, sulfamethoxazole, TCP, (terbutryne), tolyltriazole.

COMMENTAIRES

En l'absence de fer, l'efficacité de l'élimination est supérieure à celle de l'acide citrique 1:1, mais inférieure à celle de l'acide citrique 1:2. Cela confirme que le ratio 1:1 n'est pas stable et que la précipitation du fer entrave le processus.

Éviter l'ajout de fer a simplifié l'opération de traitement et a également réduit les coûts.

L'acide amidotrizoïque est légèrement éliminé par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce qui peut permettre son élimination par CW.

Encore une fois, les filtres ont joué le rôle principal.

L'effluent contenait une quantité élevée de bicarbonates (>120 mg/L) qui sont des scavengers de radicaux OH. Une possibilité d'augmenter l'efficacité sera de développer le processus à un pH acide, réduisant les carbonates et assurant la solubilité du fer.

## Effets synergiques - Phosphore

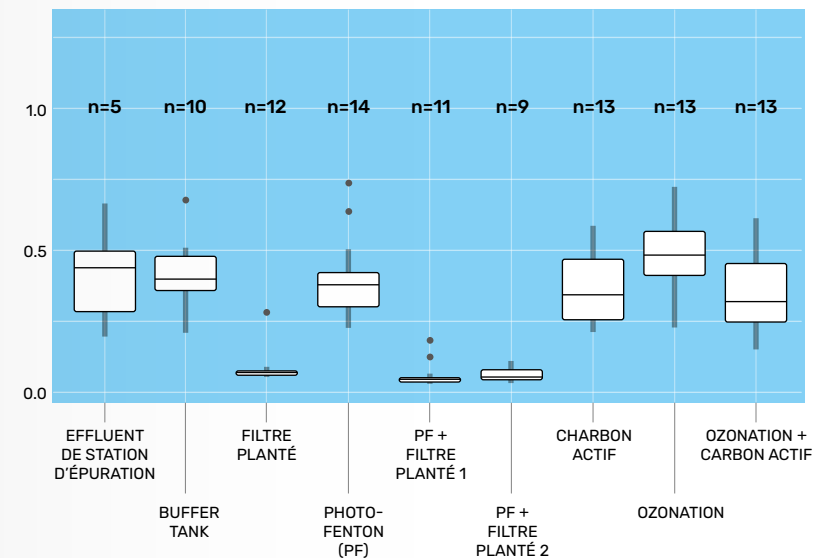
Les technologies étudiées ne permettent pas seulement l'élimination des micropolluants mais également des macropolluants comme le phosphore et l'azote.

Alors que l'ozone et le CAG n'a pas d'effet sur la réduction de ces deux macropolluants, les filtres plantés, grâce au développement de bactéries au niveau des racines et média filtrant, permettent d'améliorer la qualité des eaux rejetées dans le milieu récepteur.

De plus, pour toutes les technologies étudiées, une étape de filtration de finition permet d'éliminer la fraction particulaire alors que la biodégradation permet d'éliminer la partie soluble de la pollution (uniquement mesuré sur les filières avec les filtres plantés).

### Phosphore total

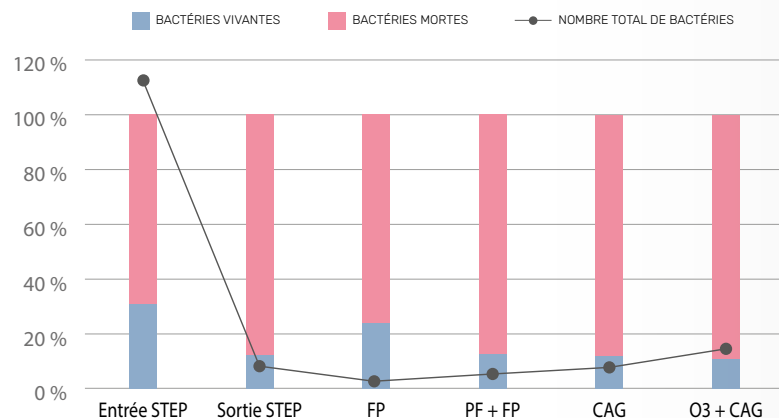
P-total [mg/l]



## Effets synergiques - Germe

Le deuxième effet étudié est le développement de germes lors du traitement des eaux à travers les différentes technologies. Pour ce faire, nous avons utilisé la technologie de cytométrie de flux et qPCR.

La cytométrie de flux permet de comptabiliser le nombre total de bactéries dans un échantillon et de déterminer le pourcentage de bactéries vivantes et mortes.



La quantité de bactéries diminue fortement entre l'entrée et la sortie de la STEP avec comme attendu une plus grande proportion de bactéries vivantes.

L'ajout d'un traitement supplémentaire ne change pas de façon significative la quantité ni la proportion de bactéries vivantes avant le rejet. L'augmentation du nombre total de bactéries dans les lignes de CAG est une conséquence probable du passage précoce à un charbon actif biologique (accumulation des bactéries de l'effluent de la STEP et non couverture des colonnes lors de l'essai).

Pour la qPCR, sept gènes de résistance ont été sélectionnés qui représentent les principales classes d'antibiotique (Fluoroquinolone, macrolide, sulfamide et cycline). Pour quantifier le nombre total de bactéries, l'ARN16S a été quantifié dans l'échantillon. Le gène intéron 1 a également été recherché pour évaluer la capacité de transfert des gènes (dont ceux de résistance) entre bactéries.

Antibiotique	Classe d'antibiotique	Gène de résistance
Amoxicilline	Pénicilline → β-lactame	blaAmpC
Ciprofloxacine	Fluoroquinolone	qnrA
Azithromycine	Macrolide	ermB
Clarithromycine		
déhydrato-érythromycine-A		
Erythromycine		
Sulfaméthoxazole	Sulfamide	sul1et sul2
Tétracycline	Cycline	tetW

Pendant la période d'exploitation du démonstrateur, les lignes de traitement supplémentaires ont permis de diminuer la quantité de gènes de résistance des eaux traitées par la station (exception des gènes sul1&2 et int1 dans la ligne de FP seule).

Cela signifie que dans les conditions d'essais, les systèmes supplémentaires ne sont pas des niches de développement des bactéries résistantes aux antibiotiques.

Cependant, il est primordial de continuer le suivi des germes afin d'évaluer les performances tout au long de la durée de vie des substrats (filtre planté et charbon actif).

# Les technologies de traitement

## Tableau récapitulatif

	CAG	Ozone + CAG	FP	Photo-Fenton + FP
Maturation de la technologie	Disponible sur le marché		Disponible sur le marché	En développement
Capacité STEP	Moyenne à grande		Petite à moyenne	
Emprise au sol	Faible	Faible	Élevée	Élevée
Qualification spéciale du personnel	Non	Oui	Non	Oui
Facilité d'exploitation	Facile	Moyen	Facile	Moyen à élevé
Formation de sous-produits	Non	Oui	Non	?
Coût d'investissement (CAPEX)	(Préfiltration) / Colonnes / pompes / GAC / capteur pression	(Préfiltration) / Unité ozone (comprenant générateur O <sub>3</sub> , colonne de réaction, destructeur O <sub>3</sub> , capteur O <sub>3</sub> ) / CAPEX CAG	Substrats / plantes / pompes	Unité Photo-Fenton (comprenant les pompes, les réservoirs tampons, les lampes et les stations de dosage) + CAPEX FP
Coût d'exploitation (OPEX)	Réactivation CAG / Électricité / Eau (BW)	O <sub>2</sub> purifié / Électricité ozoneur + OPEX (CAG)	/	Réactifs (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe + agent chélatant) / lampes UV

## Performances

## Macropolluants

	CAG	Ozone + CAG	FP	Photo-Fenton + FP
DCO	Pas de différence significative			
Azote	Pas de différence significative		Nitrification dans les FP - pas d'élimination de l'azote total	
Phosphore	Pas de différence significative		Élimination dans les filtres plantés	
Germe	Les traitements supplémentaires étudiés ne sont pas des niches de développement de bactéries de résistance (dans les limites de l'essai)			

## Performances

## Micropolluants

	CAG	Ozone + CAG	FP	Photo-Fenton + FP
Micropolluants non-quantifiés dans eaux brutes	Diurion, Estradiol-beta, Estrone, Ethinylestradiol, Flufenacet, Isoproturon, PFOS			
Micropolluants éliminés STEP (> 80%)	Caffeine, ciprofloxacine, DEET, glyphosate, ibuprofène, acetyl-sulfaméthoxazole			Caffeine, ciprofloxacine, DEET, ibuprofène, iomeprol, sulfaméthoxazole, acetyl-sulfaméthoxazole
Micropolluants éliminés par le traitement supplémentaire (> 80%) Étage 1 ----- Étage 2	Acide amidotrizoïque, atenolol, benzotriazole, bezafibrate, carbamazépine, clarithromycine, diclofenac, iomeprol, lidocaine, métoprolol, sucralose, sulfaméthoxazole, terbutryne, tolytriazole	AMPA, Atenolol, benzotriazole, bezafibrate, carbamazépine, clarithromycine, diclofenac, iomeprol, lidocaine, métoprolol, terbutryne, tolytriazole ----- Sucralose, carbendazime, acide amidotrizoïque	AMPA, Atenolol, Benzotriazole, bezafibrate, clarithromycine, diclofenac, iomeprol, lidocaine, metoprolol, terbutryne, tolytriazole	/ ----- AMPA, Atenolol, benzotriazole, bezafibrate, carbendazime, clarithromycine, diclofenac, glyphosate, lidocaine, metoprolol, terbutryne, tolytriazole
Micropolluants réfractaires (<80%)	AMPA, carbendazime, TCP	TCP	Acide amidotrizoïque, carbamazépine, carbendazime, sucralose, sulfaméthoxazole, TCP	Acide amidotrizoïque, carbamazépine, sucralose, TCP

## Références

**Venditti, S., Brunhoferova, H., Hansen, J., 2022.**

Behaviour of 27 selected emerging contaminants in vertical flow constructed wetlands as post-treatment for municipal wastewater. *Sci. Total Environ.* 819, 153234.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153234>

<https://micropoll.ch>

<https://comingreat.eu>



# Rédigé dans le cadre du Projet CoMinGreat

Competence platform for **M**icropollutants in the **G**reater Region

