



HAL
open science

Elimination des micropolluants par ozonation tertiaire, exemple de la station d'épuration de Sophia-Antipolis

Y. Penru, Cecile Mieke, A. Daval, L. Dherret, A. Guillon, M. Esperanza, C. Cretollier, M. Masson, M. Martin Ruel, Marina Coquery, et al.

► **To cite this version:**

Y. Penru, Cecile Mieke, A. Daval, L. Dherret, A. Guillon, et al.. Elimination des micropolluants par ozonation tertiaire, exemple de la station d'épuration de Sophia-Antipolis. 22èmes Journées Information Eaux (JIE 2016), Oct 2016, Poitiers, France. 6 p. hal-01417885

HAL Id: hal-01417885

<https://hal.science/hal-01417885>

Submitted on 16 Dec 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Élimination des micropolluants par ozonation tertiaire, exemple de la station d'épuration de Sophia-Antipolis.

Y. PENRU¹, C. MIEGE², A. DAVAL², L. DHERRET², A. GUILLON¹, M. ESPERANZA¹, C. CRETOLLIER, M. MASSON, S. MARTIN RUEL¹, M. COQUERY², J.-M. CHOUBERT²

INTRODUCTION

L'Union Européenne, à travers la Directive Cadre sur l'eau, travaille à la reconquête de la qualité des milieux aquatiques et impose que les concentrations de certains micropolluants (métaux, perturbateurs endocriniens, substances dangereuses, ...) diminuent voire disparaissent de nos eaux dans les deux décennies à venir. Les micropolluants émergents (e.g. certains résidus pharmaceutiques, hormones et pesticides dont ceux de la liste de vigilance de la Décision européenne d'exécution 2015/495), même s'ils ne sont pour l'instant pas tous réglementés, peuvent aussi affecter la santé des écosystèmes et la santé humaine. Or, dans les rejets de station de traitement des eaux usées domestiques (STEU), on mesure fréquemment des micropolluants réfractaires au traitement car ils sont peu biodégradables et peu sorbables, ou parce que leurs concentrations élevées en entrée de station d'épuration font qu'ils sont encore présents dans les effluents, malgré une forte élimination ou transfert dans les boues.

L'ozonation tertiaire des eaux usées traitées se développe fortement en Europe et aussi en France, avec notamment l'installation de ce procédé sur la station d'épuration de Sophia-Antipolis (06). Sur cette STEU, l'ozonation est suivie d'une post-dénitrication (post-DN) consistant en un procédé de biofiltration fonctionnant avec ajout de méthanol. L'efficacité d'élimination des micropolluants par cette combinaison de procédés en série est étudiée dans le cadre du projet MICROPOLIS-Procédés. Dans ce projet, une attention particulière a été portée sur l'impact des conditions de fonctionnement du traitement tertiaire et de la qualité de l'effluent secondaire appliqué à l'ozonation.

METHODOLOGIE

Une dizaine de campagnes de terrain ont été menées sur le site de Sophia Antipolis en 2015 afin d'évaluer, en conditions réelles, les performances de traitement des micropolluants du traitement tertiaire selon différentes conditions de fonctionnement : doses d'ozone transférées, débits et temps de séjour hydraulique (Tableau 1).

Tableau 1. Conditions de fonctionnement de l'ozonation pour les différentes campagnes d'étude

Paramètres suivis	Gamme de travail
Débit hydraulique	240 – 340 m ³ /h
Dose d'ozone transférée	3,5 – 12,7 gO ₃ /m ³
	0,5 – 1,6 gO ₃ /gC
Temps de séjour hydraulique	11 – 16 min

Les performances ont aussi été évaluées pour différentes qualités d'effluent secondaire (Tableau 2), notamment en dégradant volontairement le fonctionnement du traitement biologique en amont (biofiltration C et N). Les échantillons composites ont été prélevés en entrée d'ozonation (effluent secondaire), en sortie d'ozonation, et en sortie de biofiltration post-DN, sur des plages de 2 à 3 h. Ils ont été collectés à l'aide de matériels spécifiques (récipients en verre et tuyaux Téflon).

Tableau 2. Qualité de l'effluent secondaire en entrée d'ozonation

Paramètres suivis	Gamme de valeurs
Nitrite [NO ₂ ⁻]	< 0,13 – 0,7 mgN/L
Demande chimique en oxygène (DCO)	18 – 43 mgO ₂ /L
Carbone organique dissous (COD)	4,8 – 12,3 mgC/L

¹ SUEZ, CIRSEE, 38 rue du Président Wilson, 78230 Le Pecq, France

² Irstea, UR MALY (Milieux Aquatiques Ecologie et Pollutions), 5 rue de la Doua, BP 32108, 69616 Villeurbanne Cedex, France

Matières en suspension (MES)	3 – 12 mg/L
------------------------------	-------------

Pour chacun des échantillons, 58 micropolluants organiques ont été recherchés, dont 15 hormones, 7 pesticides, 30 pharmaceutiques (antibiotiques, antidépresseurs, bêtabloquants, anti-inflammatoires, antiépileptiques ...) et 6 métabolites et/ou produits de dégradation (de pharmaceutiques et pesticides) (Tableau 3).

Le choix des micropolluants étudiés a été effectué par combinaison de plusieurs critères de sélection parmi des polluants d'origine urbaine. Cette sélection a considéré les fréquences de quantification dans les rejets de STEU supérieures à 70% (projets AMPERES, ARMISTIQ, ECHIBIOTEB) qui traduisent d'une part le caractère réfractaire (peu biodégradable ou peu adsorbable) de certains micropolluants, et concernent d'autre part certains autres micropolluants bien éliminés mais toujours présents car les concentrations en entrée de STEU sont élevées. Plusieurs micropolluants choisis ont un impact écotoxicologique potentiel en raison de leur toxicité ou de leur aptitude à se bioaccumuler. Enfin, ces micropolluants sont mesurables dans les eaux (en phase dissoute avec un log Kow compris entre 0 et 5), et analysables de façon robuste par chromatographie liquide couplée à de la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS), c'est à dire avec des limites de quantification (LQ) faibles permettant d'observer les très faibles concentrations rencontrées dans les eaux d'entrées et sorties d'ozonation et de calculer des rendements d'élimination robustes à l'aide de règles strictes (Choubert et al., 2011).

Tableau 3. Liste des micropolluants recherchés dans le projet Micropolis procédés

Pharmaceutiques	anti-anxylotique	Alprazolam, Diazepam, Nordiazepam, Oxazepam
	anti-asthmatique	Salbutamol
	antibiotique	Azithromycine, Ciprofloxacine, Clarithromycine, Clindamycine, Erythromycine, Metronidazole, Norfloxacine, Ofloxacine, Sulfamethoxazole, Trimethoprime
	anti-cancéreux	Cyclophosphamide
	antidépresseur	Amitriptylline, Fluoxetine
	anti-épileptique	Carbamazepine
	anti-inflammatoire	Diclofenac, Ketoprofen, Paracetamol, Theophylline
	bêta-bloquant	Acebutolol, Atenolol, Metoprolol, Propranolol, Sotalol
hypolipémiant	Acide fenofibrique, Fenofibrate	
Hormones	17 alpha-estradiol, 17 alpha-éthynylestradiol, 17 beta-estradiol, Estriol, Estrone, Androstenedione, Androsterone, Epitestosterone, Norethisterone, Testosterone, Cortisol, Cortisone, Dexaméthasone, Levonorgestrel, Progesterone,	
Pesticides	Atrazine, Diméthoate, Diuron, Imidaclopride, Isoproturon, Pirimicarb, Simazine	
Métabolite	Deséthylatrazine, Desisopropylatrazine ; Acétylsulfaméthoxazole, Carbamazepine-10,11-époxyde, Norfluoxetine, Dichloroaniline	

RESULTATS

Parmi les 58 micropolluants organiques recherchés, 35 ont été quantifiés dans au moins 50% des échantillons d'effluent secondaire. 21 micropolluants, appartenant aux différentes familles recherchées (hormones, pharmaceutiques, pesticides et métabolites) ont été quantifiés dans tous les échantillons d'effluent secondaire, à des concentrations allant de quelques ng/L à plusieurs centaines de ng/L. Ces résultats confirment les données issues de projets précédents (AMPERES, ARMISTIQ) montrant une persistance de micropolluants en sortie des filières de traitements conventionnels (primaire + secondaire) des stations d'épuration.

Pour les 15 hormones recherchées, les concentrations moyennes mesurées en entrée de traitement tertiaire, sont inférieures à 10 ng/L, soit bien en dessous de celles mesurées en entrée de la STEU, allant de quelques nanogramme à plus de 1200 ng/L pour l'androsterone. Pour le cortisol et la cortisone, quelques échantillons ont des concentrations légèrement supérieures à 10 ng/L. Parmi les 30 substances pharmaceutiques recherchées, 16 ont été quantifiées dans tous les échantillons d'effluent secondaire et 8 autres dans au moins 50% des échantillons d'effluent secondaire. Les concentrations médianes observées en entrée de traitement tertiaire, vont de quelques ng/L (diazépam, salbutamol), à plus de 500 ng/L pour plusieurs molécules : diclofénac, oxazépam et sotalol. Pour les pesticides, seules deux substances sur 7 recherchées ont été quantifiées dans tous les échantillons d'effluent secondaire : diuron et imidaclopride à des concentrations médianes de 7 et 70 ng/L respectivement.

Sur l'ensemble des conditions testées lors des différentes campagnes, le traitement par ozonation tertiaire conduit à une élimination marquée des substances quantifiées dont le rendement d'élimination est calculable (Figure 1). On observe que plus de 90% des rendements calculables (médiane) se situent dans les catégories 70-90% et >90%. Toutefois pour une campagne (SE1-C), ces deux catégories de rendement ne représentent que 44% alors que, pour la campagne IR4-A, elles représentent 100% des rendements calculables. Cela indique clairement que le rendement d'élimination de certaines substances peut être affecté par la dose d'ozone et/ou la qualité de l'effluent secondaire tandis que d'autres sont très bien éliminées pour toutes les conditions de fonctionnement testées.

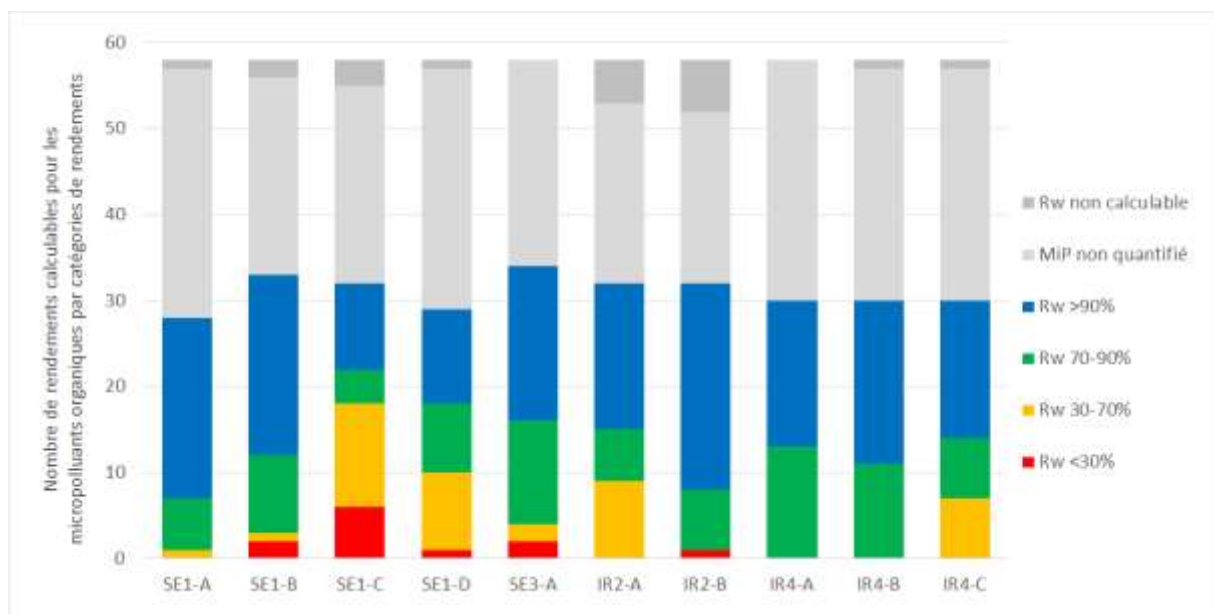


Figure 1. Nombre de rendements d'élimination des micropolluants organiques par catégorie de rendements (< 30%, 30 < x < 70%, 70 < x < 90% et > 90%) lors des dix campagnes menées sur le site de Sophia-Antipolis (codifiée IR pour IRSTEA, SE pour SUEZ).

Afin de mieux identifier le comportement des micropolluants étudiés, nous les avons répartis en 3 groupes en fonction de leur réactivité avec l'ozone, sur la base de leurs constantes cinétiques de

second ordre disponibles dans la littérature scientifique ou déterminés lors d'expérience en conditions contrôlées (Mathon et al., 2015). Le groupe A regroupe les micropolluants qui ont des cinétiques rapides, le groupe C, les micropolluants à cinétiques lentes et le groupe B pour les micropolluants de cinétique intermédiaire (Tableau 4).

Tableau 4. Groupes de micropolluants en fonction de leur cinétique de réaction avec l'ozone

	Cinétique	Constante cinétique k_{O_3} ($M^{-1}.s^{-1}$)	Exemple de micropolluants
Groupe A	rapide	$[9,44 \cdot 10^4 - 8,18 \cdot 10^6]$	diclofenac, carbamazépine, sulfaméthoxazole...
Classe B	intermédiaire	$[1,3 \cdot 10^3 - 4,9 \cdot 10^3]$	aténolol, métronidazole...
Classe C	lente	$[1,5 ; 4,5 \cdot 10^2]$	Imidacloprid, oxazepam, diuron....

Lorsque l'on analyse le nombre de rendements calculables par catégories de rendement pour chacun des groupes A, B et C de micropolluants, on observe une forte disparité des résultats (Figure 2, Figure 3 et Figure 4).

En effet, le groupe A présente une très large majorité de rendements $>90\%$ pour l'ensemble des campagnes et donc des conditions de fonctionnement testées. Pour la campagne SE1-C, deux rendements d'élimination sont toutefois $<30\%$ (pour estrone et 17β -œstradiol), ce qui est cohérent avec l'observation d'une baisse des rendements pour la majorité des micropolluants sur cette campagne (Figure 1). Ce groupe A, comprenant notamment des pharmaceutiques tels que le diclofenac, la carbamazépine ou le sulfaméthoxazole, montrent une très bonne élimination des micropolluants de ce groupe et une faible sensibilité à la dose d'ozone et à la qualité de l'effluent secondaire. Toutefois, pour une dose d'ozone plus faible ($6 \text{ mgO}_3/\text{L}$) et une forte concentration en nitrite ($0,7 \text{ mgN/L}$) et en DCO ($> 40 \text{ mgO}_2/\text{L}$), il apparaît que les rendements d'élimination de certaines substances de ce groupe peuvent être limités.

Pour les groupes B et C, les rendements sont globalement plus faibles que ceux obtenus pour le groupe A (Figure 3 et Figure 4). En effet, suivant les campagnes, les rendements d'élimination des micropolluants de ces deux groupes se répartissent dans les catégories $<30\%$, $30-70\%$, $70-90\%$ et $>90\%$.

Pour trois des dix campagnes (SE1-A, IR4-A et IR4-B), la totalité des rendements calculables pour les micropolluants des groupes B et C sont supérieurs à 70% , ainsi que pour une quatrième campagne (IR2-B) pour les micropolluants du groupe C. Ces performances de traitement sont atteintes pour des campagnes réalisées à des doses d'ozone transférées moyennes à élevées (7 à $11,8 \text{ mgO}_3/\text{L}$) et pour des qualités d'effluent secondaire variées ($0 < [\text{N-NO}_2] < 1 \text{ mg N/L}$, $21 < [\text{DCO}] < 41 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Lors d'autres campagnes (SE1-C, SE1-D et IR2-A), certains micropolluants présentent des rendements plus faibles ($< 30\%$) et en particulier pour la campagne SE1-C. Il s'agit des campagnes réalisées à plus faible dose d'ozone transférée et/ou pour lesquelles la qualité de l'effluent secondaire était particulièrement dégradée. Parmi les micropolluants présentant des rendements inférieurs à 70% pour ces 3 campagnes, on retrouve, pour le groupe B, des pharmaceutiques (métronidazole et aténolol) et des hormones (androsténédione et cortisol) ; et pour le groupe C des pharmaceutiques (alprazolam, oxazepam et nordiazepam) et un pesticide (imidaclopride).

Ces résultats montrent qu'il est nécessaire d'ajuster la dose d'ozone transférée en fonction des objectifs de traitement des micropolluants appartenant à ces deux groupes B et C, tout en prenant en compte la qualité de l'effluent secondaire.



Figure 2. Nombre de rendements d'élimination calculables des micropolluants organiques du groupe A par catégories de rendements lors des dix campagnes menées sur le site de Sophia-Antipolis.

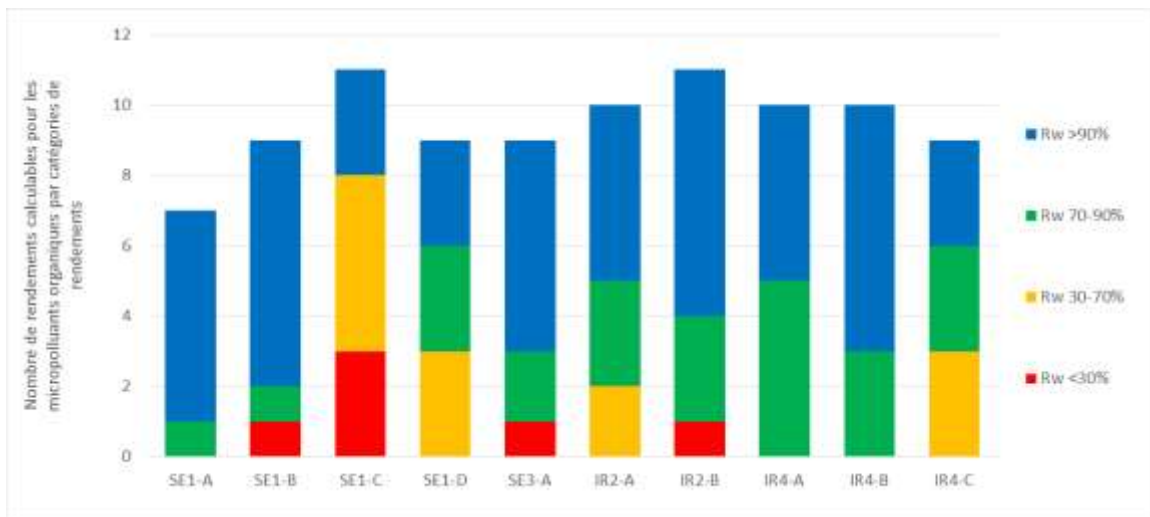


Figure 3. Nombre de rendements d'élimination calculables des micropolluants organiques du groupe B par catégories de rendements lors des dix campagnes menées sur le site de Sophia-Antipolis.

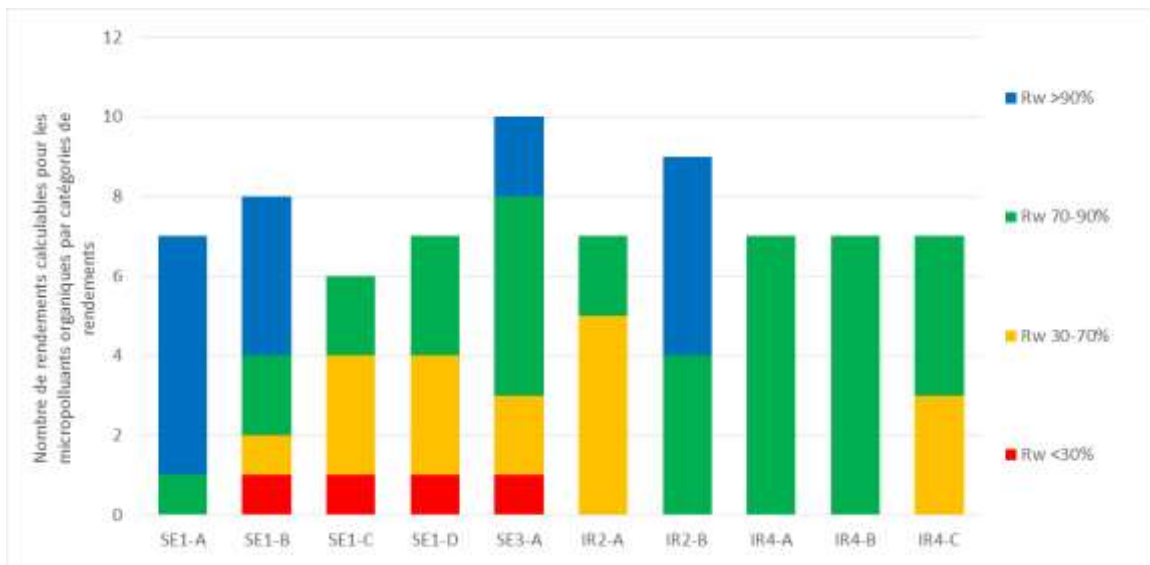


Figure 4. Nombre de rendements d'élimination calculables des micropolluants organiques du groupe C par catégories de rendements lors des dix campagnes menées sur le site de Sophia-Antipolis.

CONCLUSIONS

Sur l'ensemble des conditions testées lors des dix campagnes de terrain sur la station de Sophia-Antipolis, le traitement par ozonation tertiaire a conduit à une forte élimination de la plupart des substances quantifiées. La répartition des 58 micropolluants ciblés en fonction de leur réactivité avec l'ozone a permis de mieux comprendre les performances d'élimination des micropolluants organiques par ce procédé. Pour le groupe A (celui des micropolluants ayant une cinétique de réaction rapide avec l'ozone) comprenant notamment le diclofénac, la carbamazépine ou le sulfaméthoxazole, les rendements sont très élevés (> 70%, voire > 90%) pour l'ensemble des conditions testées, et l'on a observé une faible sensibilité des rendements d'élimination à la dose d'ozone et à la qualité de l'effluent secondaire. Pour les groupes B et C, des rendements élevés ont été atteints dans certaines conditions. Toutefois, pour des campagnes réalisées à plus faible dose et/ou pour lesquelles la qualité de l'effluent secondaire était particulièrement dégradée, les rendements étaient limités (< 70%).

Il apparaît donc nécessaire d'ajuster la dose d'ozone transférée en fonction des objectifs de traitement des micropolluants, de la réactivité des micropolluants ciblés avec l'ozone et de la qualité de l'effluent secondaire.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse pour son soutien financier au projet Micropolis-Procédés.

REFERENCES

- CE,2015. Décision d'exécution 2015/495 de la commission du 20 mars 2015 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil. Journal officiel L78 du 24 mars 2015, 3 p.
- Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C., Coquery M. Évaluer les rendements des stations d'épuration : apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. Techniques Sciences Méthodes, 2011, (1-2), 44-62
- Mathon, B. , Pelletier, C., Miegé, C., Bados, P., Coquery, M., Choubert, J.M. - 2015. Removal of xenobiotics and generation of by-products by ozonation in the context of tertiary treatment . Communication par affiche à la conférence Ozone and Advanced Oxidation Leading-edge science and technologies. 28/06/2015-03/07/2015, Barcelona, ESP. 1 p.