



HAL
open science

Procédés intégrés couplant l'électrodialyse et le traitement biologique en vue de la gestion des effluents salins

Hélène Roux-de Balmann, M. Sperandio, Elodie Singlande, Xavier Lefebvre

► **To cite this version:**

Hélène Roux-de Balmann, M. Sperandio, Elodie Singlande, Xavier Lefebvre. Procédés intégrés couplant l'électrodialyse et le traitement biologique en vue de la gestion des effluents salins. 11ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Oct 2007, Saint-Etienne, France. pp.0. hal-04106409

HAL Id: hal-04106409

<https://hal.science/hal-04106409>

Submitted on 25 May 2023

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.

Procédés intégrés couplant l'électrodialyse et le traitement biologique en vue de la gestion des effluents salins

SINGLANDE Elodie^a, SPERANDIO Mathieu^b, LEFEBVRE Xavier^b, ROUX-de BALMANN Hélène^{a*}

^aUniversité Paul Sabatier Laboratoire de Génie Chimique UMR CNRS 5503
31062 Toulouse Cedex 9

^bLaboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et Procédés, INSA UMR CNRS/INRA
135, avenue de Rangueil 31077 Toulouse Cedex

Résumé

Dans le contexte de la réduction de l'impact des procédés sur l'environnement, la gestion des effluents salins, contenant des matières organiques et des sels minéraux, pose un problème particulier. En effet, il est avéré que la présence d'espèces minérales en trop forte quantité inhibe, voire rend impossible, le traitement par voie biologique. Dans ce travail, nous avons donc voulu étudier dans quelle mesure l'intégration d'une étape de déminéralisation par électrodialyse pouvait améliorer le traitement biologique de ce type d'effluent. Un travail antérieur a été réalisé avec des effluents synthétiques contenant en proportion variable de la matière organique biodégradable (acide acétique) et des ions minéraux. Il s'agit dans cet article de présenter les résultats obtenus avec un effluent issu de l'industrie. Une électrodialyse est tout d'abord réalisée dans des conditions représentatives de celles utilisées dans l'industrie. Les effluents à différents stades de déminéralisation sont ensuite soumis à des tests de biodégradabilité. On montre ainsi que la méthodologie développée avec les effluents synthétiques afin de définir les conditions optimales de couplage entre électrodialyse et traitement biologique peut être utilisée dans le cas d'effluents industriels.

Mots-clés : effluents, électrodialyse, traitement biologique-

1. Introduction

Dans le contexte de la réduction de l'impact des procédés sur l'environnement, la gestion des effluents salins constitue un problème d'importance cruciale. Ces déchets liquides, produits par divers secteurs industriels, chimie, pharmacie, agroalimentaire, textile, ..., ont la particularité de contenir en proportions variables des composés organiques et minéraux. Or, la présence de sels réduit l'efficacité des traitements, biologiques en particulier, susceptibles d'être mis en œuvre pour permettre le rejet de ces déchets dans le milieu naturel (Uygun et Kargi, 2004). Pour des teneurs en sels trop élevées, cette oxydation est même impossible et l'incinération directe constitue alors la seule solution. Ainsi, diverses solutions sont étudiées afin de proposer des procédés capables de traiter ces effluents dans le but de limiter l'impact environnemental des activités industrielles concernées, (Sroka et al., 2004 ; Bes-Pia et al., 2003 ; Campos et al., 2002,...)

L'objectif de ce travail consiste à évaluer dans quelle mesure l'intégration de l'électrodialyse en amont du traitement biologique peut améliorer la gestion des effluents salins. En effet, l'électrodialyse peut a priori permettre d'extraire sélectivement des ions, tout en minimisant le transfert de la matière organique (Eliseeva et al., 2002 ; Montiel et al., 1998 ; Cros et al., 2005)...

Dans un premier temps, une étude a été réalisée avec des effluents synthétiques contenant en proportion variable de l'acide acétique et des sels minéraux. Les paramètres caractéristiques de l'étape d'électrodialyse, taux de déminéralisation et perte en matière organique, ont été déterminés en fonction des conditions opératoires et de la composition de l'effluent (Singlande et Roux-de Balmann, 2005). Par ailleurs, une valeur seuil de salinité (pression osmotique) a été mise en évidence vis à vis de l'oxydation

* Auteur à qui la correspondance devrait être adressée : roux@chimie.ups-tlse.fr

biologique, (Singlande, 2006). Il s'agit donc de présenter ici les résultats obtenus avec un effluent industriel afin d'évaluer dans quelle mesure la méthodologie proposée peut effectivement être utilisée pour apporter des solutions au traitement des effluents salins.

2. Matériel et méthodes

2.1 Caractéristiques de l'effluent industriel

L'effluent industriel, appelé « effluent brut » a été fourni par la société Veolia environnement. Afin de balayer une gamme de salinité plus importante, l'étude a également été effectuée avec un « effluent modifié » par ajout de sels minéraux, en respectant les proportions initialement présentes dans l'effluent brut. Les caractéristiques de ces effluents brut et modifié sont données dans la Table 1. Les valeurs correspondantes de pression osmotique sont également reportées. Ces valeurs sont calculées à partir de la composition ionique et des lois donnant la pression osmotique en fonction de la concentration (Singlande, 2006). On peut constater que l'équilibre ionique (anions versus cations) semble indiquer qu'une fraction de la matière organique est vraisemblablement sous forme anionique. Par conséquent, elle est susceptible de migrer sous l'effet du courant.

Table 1. Composition et caractéristiques des effluents industriels « brut » et « modifié »

| Effluent brut | | Effluent modifié | |
|---------------|--|------------------|-------------------------|
| COT | 2760 mg _C .l ⁻¹ | | |
| MES | 576 mg.l ⁻¹ | | |
| DCO | 8160 mg _{O2} .l ⁻¹ | | |
| pH | ≈ 6,9 | pH | ≈ 7,3 |
| χ | 45 mS.cm ⁻¹ | χ | 103 mS.cm ⁻¹ |

| Espèce | Effluent brut | | Effluent modifié | |
|-------------------------------|------------------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|
| | mg.l ⁻¹ | mol.l ⁻¹ | mg.l ⁻¹ | mol.l ⁻¹ |
| SO ₄ ²⁻ | 16100 | 0,17 | 32225 | 0,34 |
| Cl ⁻ | 4596 | 0,13 | 11000 | 0,31 |
| NH ₄ ⁺ | 3800 | 0,21 | 8010 | 0,45 |
| Ca ²⁺ | 945 | 0,02 | 1690 | 0,04 |
| K ⁺ | 2000 | 0,05 | 2950 | 0,08 |
| Mg ²⁺ | 726 | 0,03 | 1320 | 0,05 |
| Na ⁺ | 4720 | 0,21 | 10020 | 0,44 |
| Σ [anions] | 0,47 équival.l ⁻¹ | | 0,99 équival.l ⁻¹ | |
| Σ [cations] | 0,57 équival.l ⁻¹ | | 1,15 équival.l ⁻¹ | |
| Pression osmotique | 21 bar | | 50 bar | |

2.2 Techniques analytiques

Les concentrations en ions minéraux sont déterminées par chromatographie ionique DIONEX (pompe gradient GP40, détecteur conductimétrique CD20). La température est fixée à 30°C et le débit d'élution égal à 1 ml.min⁻¹. Les conditions sont les suivantes : colonne Ionpac CS1 2A (+ pré colonne et suppresseur) et éluant MethaneSulfonicAcid 200 mM pour l'analyse des cations, colonne Ionpac AS11 (+ pré colonne et suppresseur) et éluant NaOH 5 mM pour l'analyse des anions.

La concentration en matière organique est estimée par une mesure globale du Carbone Organique Total (COT), exprimée en mg.l⁻¹.

2.3 Electrodialyse

Les expériences d'électrodialyse (ED deux compartiments) ont été réalisées avec un pilote comprenant un empilement EUR 2B-10 (10 motifs élémentaires) équipé de membranes CMX et AMX (Tokuyama Corp., Japan). La surface active par membrane étant de 0.02m², la surface membranaire mise en œuvre est de 0.2 m² pour chaque type de membrane. La circulation des fluides est réalisée au moyen de trois circuits indépendants, diluat, concentrat et électrodat. Les réservoirs sont thermostatés afin de maintenir une

température constante en cours d'électrodialyse. Les expériences sont réalisées à 25°C en maintenant la ddp constante, égale à 14 Volts. Cette valeur correspond à une ddp d'environ 2Volts/cellule, proche de celle utilisée en conditions industrielles. Les débits sont fixés à 180 l/h dans les compartiments diluat, concentrat et à 360 l/h dans le compartiment électrodat. Le diluat est alimenté avec l'effluent à traiter, le concentrat et l'électrodat étant alimentés avec de l'eau osmosée et une solution NaCl 9 g.l⁻¹ respectivement. La conductivité, le pH et le volume sont suivis en temps réel. Des échantillons sont prélevés au cours du temps afin de déterminer l'évolution des concentrations des diverses espèces dans le diluat et le concentrat (voir techniques analytiques). Des prélèvements sont également réalisés afin de faire des tests de biodégradation.

2.4 Biodégradation

La dégradation par voie biologique de la matière organique contenue dans les effluents à différents stades de déminéralisation (diverses teneurs en sels minéraux) est étudiée à l'aide d'un dispositif de respirométrie (SAPROMAT) permettant de suivre l'évolution de la Demande Biologique en Oxygène (DBO) en fonction du temps. Le volume d'échantillon est de 100 ml. Le pH est ajusté à 7 (tampon phosphate 0.048 mol.l⁻¹) et la nitrification est bloquée par ajout d'allylthiouree (1 ml solution à 5 g.l⁻¹). 100 ml de boues activées (boues de STEP) sont ensuite introduits dans la fiole de réaction. Les échantillons de boues sont prélevés 24h avant utilisation et placés dans un respiromètre, sous agitation et aération. La température est maintenue à 20 °C. Les essais sont systématiquement dupliqués.

3. Etude de la déminéralisation par électrodialyse

La Figure 1 montre la variation de la concentration des espèces minérales dans les deux compartiments en fonction de la durée d'électrodialyse. On constate que les concentrations ont des allures similaires. Elles augmentent durant les 60 premières minutes pour tendre ensuite vers une valeur plateau.

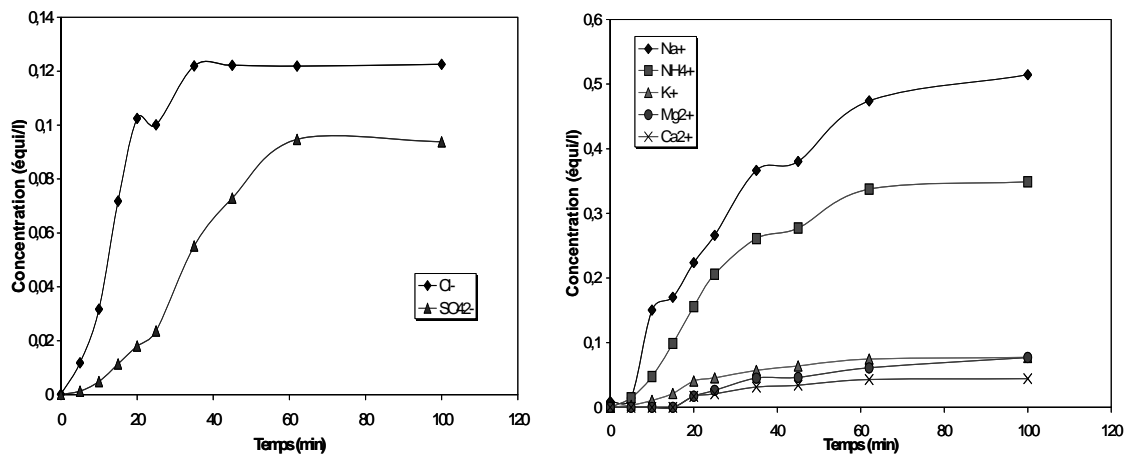


Figure 1. Variation de la concentration des ions minéraux dans le concentrat au cours du temps-effluent brut- ddp constante=14Volts-

La variation, pour chaque espèce, de la fraction extraite, définie comme le rapport de la masse extraite (masse dans le concentrat) sur la masse initiale contenue dans l'effluent (diluat) est tracée en fonction du temps sur la Figure 2. On peut remarquer que la fraction extraite continue à augmenter au delà du temps pour lequel la concentration tend vers un palier (Figure 1). Ceci provient du cotransport d'eau qui accompagne la migration des espèces (Bailey et al., 2001). Concernant les anions, on constate que l'on obtient une extraction totale des ions chlorures (fraction extraite égale à 1). Cette extraction se fait préférentiellement à celle des ions sulfates, éliminés à 80% en fin d'électrodialyse. Elle s'accompagne d'une extraction totale des ions sodium. Concernant la matière organique, caractérisée par la mesure du COT, les résultats montrent que son transfert reste très faible.

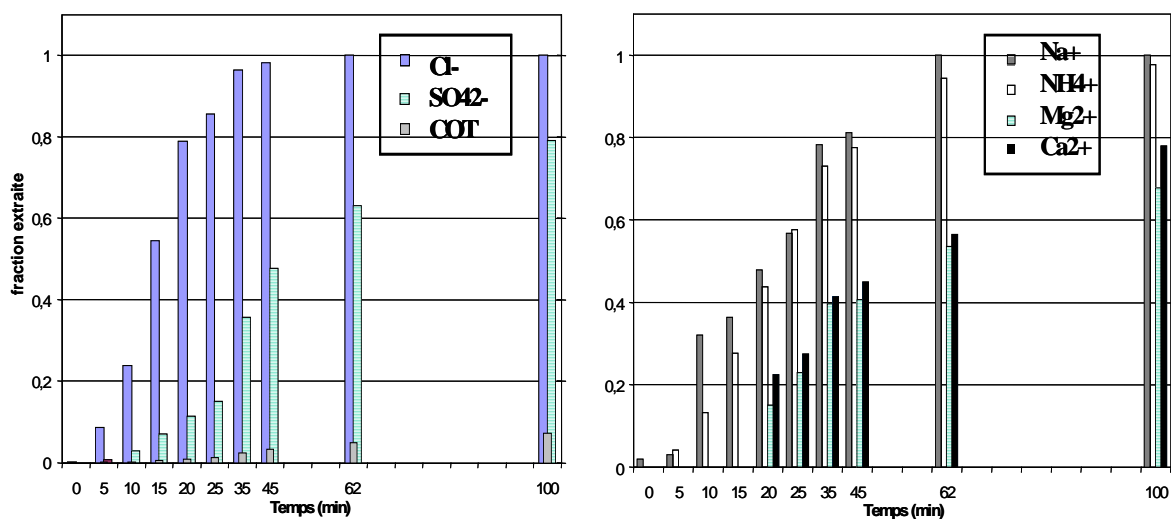


Figure 2. Variation des fractions extraites en fonction du temps-Effluent brut- électrodialyse à ddp constante 14V-

La Figure 3 représente la variation du taux de perte en matière organique, calculé par rapport au COT, en fonction du taux de déminéralisation. On constate effectivement que la perte en matière organique (due au transfert du diluat vers le concentrat) est très faible et n'ex cède pas quelques %. Cette perte augm ente progressivement au fur et à mesure de la déminéralisation. Sa variation semble plus importante lorsque le taux de déminéralisation atteint des valeurs supérieures à 60% environ. En effet, lorsque la teneur en ions minéraux de vient fai ble, l a fract ion d u cou rant t ransportée pa r l a matière organi que (chargée négativement, cf paragraphe 2.1) augmente.

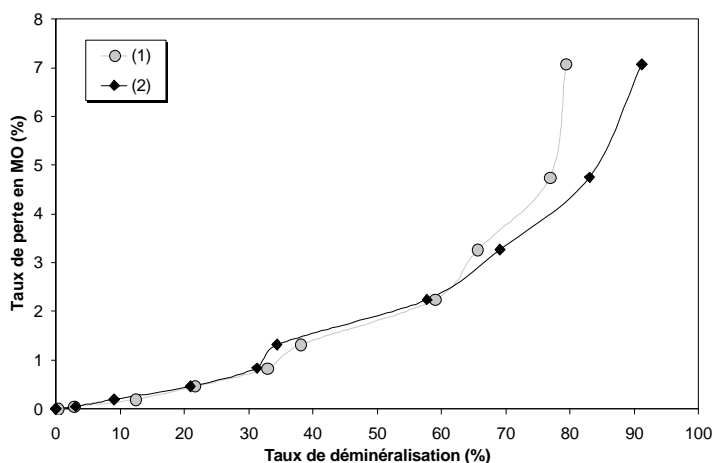


Figure 3. Variation du taux de perte en matière organique en fonction du taux de déminéralisation- effluent brut (1) calculé par rapport au résiduel en cations- (2) calculé par rapport au résiduel en anions

4. Etude de la biodégradation

Afin d'évaluer l'influence de la déminéralisation (de la composition ionique) sur la biodégradation, des essais de biodégradation ont été réalisés avec de s effluents à di vers stades de déminéralisation (diluats d'électrodialyse). Par ailleu rs, pour ch aque co mposition ion ique, les pressions osmotiques correspondantes ont été calculées (Singlande, 2006).

Quelques courbes de réponse respirométrique (DBO en fonction du temps) sont tracées sur la Figure 4. On peut constater que la pente des courbes, nulle pour la concentration en sels la p lus élevée, augmente

progressivement lorsque la pression osmotique du milieu diminue, c'est à dire lorsque le taux de déminéralisation augmente.

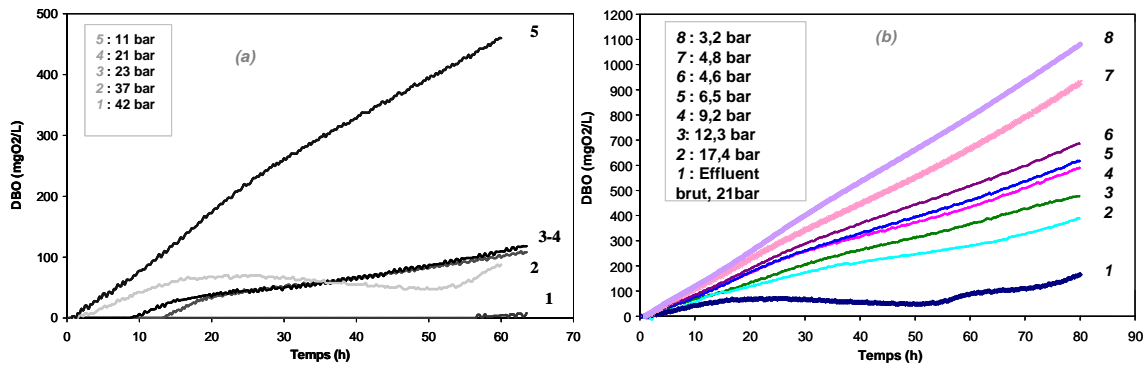


Figure 4. Influence de la déminéralisation sur la variation de la DBO en fonction du temps a) effluent modifié ; b) effluent brut

Pour chaque composition ionique, on détermine ensuite la vitesse de consommation de l'oxygène, r_{O_2} . Cette vitesse est égale à la pente de la droite obtenue en linéarisant la courbe sur l'intervalle de temps 0-30 heures. La valeur, $r^{\circ}_{O_2}$, correspondant à l'effluent le moins concentré en sels minéraux (pression osmotique 3.2 bar) est prise comme référence afin de pouvoir comparer les résultats. Les valeurs normées de la vitesse de consommation de l'oxygène, $r_{O_2}/r^{\circ}_{O_2}$ sont alors tracées sur la Figure 5 en fonction de la pression osmotique du milieu. On constate que la vitesse de consommation est constante est égale à celle obtenue en l'absence de sels minéraux pour des pressions osmotiques inférieures à 10 bar environ. Au delà, la vitesse de consommation diminue pour atteindre une valeur nulle lorsque la pression osmotique excède 50 bar. En outre, les courbes obtenues avec l'effluent brut et l'effluent modifié sont parfaitement superposées. Ces résultats montrent que la vitesse de consommation est parfaitement corrélée à la valeur de la pression osmotique du milieu. Par ailleurs, une biodégradation maximale est obtenue pour des compositions salines correspondant à des pressions osmotiques inférieures à 10 bar. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus avec des effluents synthétiques (Singlande et al., 2006).

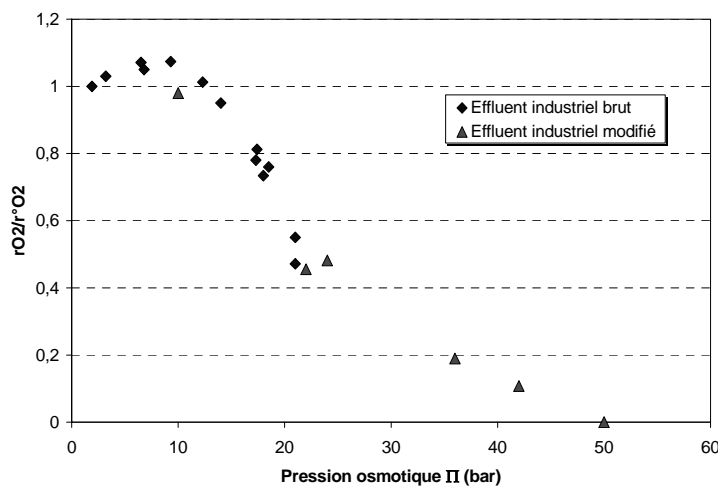


Figure 5. Variation de la vitesse de consommation de l'oxygène (valeur normée) en fonction de la pression osmotique du milieu.

5. Conclusion

L'objectif de ce travail était d'évaluer dans quelle mesure l'intégration de l'électrodialyse en amont du traitement par voie biologique peut apporter une amélioration dans le traitement des effluents salins.

Pour cela, un effluent industriel a été utilisé. Cet effluent a été déminéralisé par électrodialyse et des essais de biodégradation ont été réalisés avec l'effluent à divers stades de déminéralisation. Les résultats ont montré que la biodégradation est maximale pour des compositions ioniques correspondant à des pressions osmotiques inférieures à 10 bar environ. Au delà, la biodégradation décroît progressivement jusqu'à atteindre une valeur nulle dès lors que la composition saline conduit à des pressions osmotiques excédant 50 bar. Le processus d'oxydation biologique est alors totalement inhibé. En ce qui concerne le rendement en matière organique, la déminéralisation par électrodialyse permet d'atteindre des taux de déminéralisation élevés tout en minimisant les pertes, qui n'excèdent pas quelques % dans les conditions considérées. Ainsi dans le cas de l'effluent brut, pour un taux de déminéralisation de 45%, qui correspond à une pression osmotique de 10 bar, en dessous de laquelle la biodégradation est maximale, la perte en matière organique est inférieure à 3%.

Du point de vue plus général, ces résultats permettent d'élaborer une stratégie vis à vis du traitement d'effluents salins. En effet, dans le cas où la salinité de l'effluent correspond à une pression osmotique inférieure à 10 bar, le traitement biologique direct peut être envisagé. Dans le cas contraire, une déminéralisation est nécessaire. Le taux de déminéralisation à atteindre pour garantir une biodégradation maximale est celui pour lequel la pression osmotique de l'effluent déminéralisé (dilué) est de l'ordre de 10 bar. Cette déminéralisation peut être obtenue tout en minimisant le transfert, et par conséquent la perte, de la matière organique.

Références

- Bailly, M., Roux-de Balmann H., Aïmar P., Lutin F., Cheryan M., 2001. Production processes of fermented organic acids targeted around membrane operations: design of the concentration step by conventional electro dialysis. *J. of Membrane Science* 191, 129-142.
- Bes-Pia, A., Mendoza-Roca J. A., Alcaina-Miranda M. I., Iborra-Clar A. et Iborra-Clar M. I., 2003. Combination of physico-chemical treatment and nanofiltration to reuse wastewater of a printing and finishing textile industry. *Desalination* 157(1-3), 73.
- Campos, J. C., Borges R. M. H., Oliveira Filho A. M., Nobrega R., Santos et Anna J. G. L., 2002. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Res.* 36(1), 95.
- Cros, S., Lignot B., Bourseau P., Jaouen P., Prost C., 2005. Desalination of mussel cooking juice by electro dialysis: effect on the aroma profile. *Journal of Food Engineering* 69, 4, 425.
- Elisseeva, T. V., Shaposhnik V. A. et Luschik I. G., 2002. Demineralisation and separation of amino acids by electro dialysis with ion-exchange membranes., *Desalination* 149(1-3), 405.
- Singlande, E., 2006. Procédés intégrés couplant l'électrodialyse et le traitement biologique: influence de la composition ionique et application au traitement des effluents salins. Thèse de Doctorat Université Paul Sabatier, Toulouse.
- Singlande, E. Roux-de Balmann H., 2005. traitement d'effluents salins par des procédés intégrant l'électrodialyse et le traitement biologique. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 92, ISBN 2-910239-66-7.
- Singlande, E., Roux-de Balmann H., Lefebvre X., Sperandio M., 2006. Improvement of the treatment of salted liquid waste by integrated electro dialysis upstream biological treatment. *Desalination* 199, 64-66.
- Sroka, E., Kaminski W. et Bohdziewicz J., 2004. Biological treatment of meat industry wastewater. *Desalination* 162, 85.
- Uygur, A. and Kargi F., 2004. Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor. *Enzyme Microb. Technol.* 34, 313.

Remerciements

Les auteurs remercient la Société Véolia environnement, qui a fourni l'effluent utilisé lors de cette étude.