

Traitement intégré d'effluents industriels difficilement biodégradables par procédés membranaires combinés à différentes techniques destructives

D. Roosens¹, M. Degrez¹, L. Warnier², A. Van Lierde²

1. Service matières et matériaux - Equipe CREA-SURF- Université libre de Bruxelles - 24, rue de l'Industrie - 1400 Nivelles (Belgique)

2. Unité d'ingénierie des matériaux et des procédés (IMAP) - 2, place Sainte-Barbe (B-213) - 1348 Louvain-la-Neuve (Belgique)

Pour toute correspondance : DRoosens@Cebedeau.be

Résumé

Afin de réduire les coûts et d'améliorer l'efficacité de traitement, les procédés de traitements d'effluents industriels combinent fréquemment différentes techniques de recyclage et d'épuration. Dans cette optique, l'association de techniques électrochimiques, biologiques et de filtration tangentielle contribue à l'amélioration du traitement d'eaux usées industrielles chargées en composés non-biodégradables. Ces composés récalcitrants peuvent être concentrés par filtration tangentielle (MF, UF, NF) en vue d'être valorisés ou traités ultérieurement. Les procédés électrochimiques permettent, quant à eux, une destruction des composés organiques récalcitrants. L'intégration des techniques électrochimiques et de filtration tangentielle au niveau d'une station d'épuration classique améliore son fonctionnement tout en offrant la perspective d'une valorisation interne ou externe des effluents.

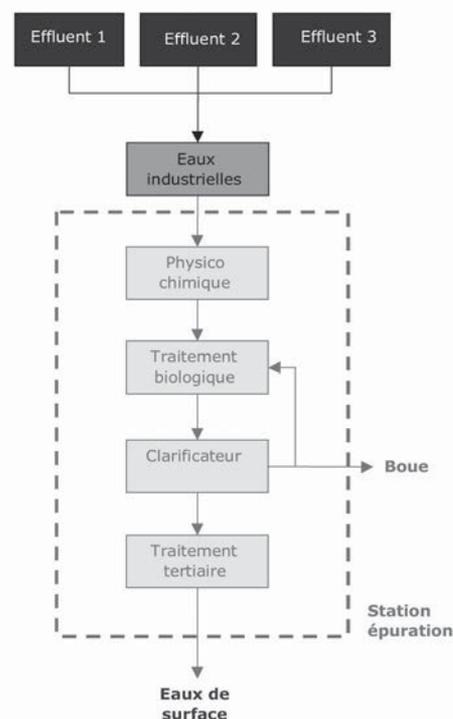
Mots-clés : filtration membranaire, électrooxydation, effluents organiques

Introduction

Les effluents de type organique issus des industries agro-alimentaires, pharmaceutiques ou encore cosmétiques sont caractérisés par une concentration élevée en matière organique pouvant être évaluée par une simple mesure de DCO (demande chimique en oxygène). Généralement, le traitement de ces rejets est assuré par une station d'épuration classique (figure 1) incluant un traitement physico-chimique suivi d'une dégradation biologique et d'une clarification. Un traitement tertiaire sur charbon actif décolore l'effluent et réduit la charge résiduelle en DCO. Toutefois, bien que performante et actuellement bien maîtrisée, l'épuration biologique de certains effluents reste problématique, notamment lorsque ceux-ci contiennent des molécules difficilement biodégradables.

Au traitement biologique, on peut intégrer une technique électrochimique et/ou une filtration tangentielle capable respectivement de détruire ou de concentrer dans un flux réduit les molécules les plus récalcitrantes. La méthode électrochimique étudiée conduit à l'électrooxydation couplée de ce type de molécules dans les compartiments anodique et cathodique d'une cellule d'électrolyse de type filtre-pressé. Les procédés membranaires sont, quant à eux, basés sur la séparation des grosses molécules organiques. Cette combinaison de techniques complémentaires laisse entrevoir la possibilité de valoriser une partie de ces effluents et ce, dans un nouveau concept de stations d'épuration plus respectueuses de l'environnement.

Figure 1. Représentation du flow-sheet industriel testé



Techniques disponibles

Station d'épuration

Bien qu'efficace, la partie biologique du traitement s'adapte difficilement à un changement brusque de la production. Le temps de réponse du biologique peut être plus ou moins long. La gestion d'un tel changement est donc indispensable. Dans le cas de fortes croissances de la production, la limite de capacité de traitement de la station peut rapidement être atteinte. Un re-dimensionnement de la station doit, dès lors, être envisagé moyennant un investissement important et une surface d'implantation supplémentaire. Afin de limiter les coûts d'épuration (élimination des boues, utilisation de consommables au niveau du physico-chimique, frais de maintenance), un pré-traitement en amont de la station tel que celui décrit ci-dessous peut donc être envisagé. De même, l'intégration d'une technique destructive au niveau de la station pourra sans nul doute soulager son fonctionnement.

Technique électrochimique

L'électrodestruction de la matière organique a été réalisée de manière couplée : une oxydation directe a lieu du côté anodique [1, 2] alors que du côté cathodique [3, 4], les composés organiques sont oxydés indirectement en solution par des radicaux OH^{\bullet} produits via la réaction de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^{\bullet}$). Cette dégradation nécessite la réduction préalable de l'oxygène, injecté dans le système en peroxyde. Les essais ont été effectués dans une cellule de type filtre-presses munie d'électrodes tridimensionnelles : une mousse de titane dopée au $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ pour anode et du carbone vitreux réticulé pour cathode.

La performance de cette technique peut être résumée comme suit. La destruction électrochimique de la DCO a été testée sur trois types d'effluents : le perméat en sortie du traitement membranaire, le flux en entrée du traitement biologique et, enfin, l'eau récoltée en sortie du clarificateur. Pour les deux premiers effluents précités, on observe une réduction de la concentration en DCO de 70 % pour le perméat extrait des procédés membranaires et de 72 % pour l'effluent pré-biologique. Au vu des concentrations initiales élevées en DCO, cette performance technologique nécessite, pour des débits respectables, une consommation importante d'énergie altérant, de fait, la rentabilité du procédé. En outre, pour l'effluent prébiologique, l'électrodestruction réduit sa biodégradabilité suite à la production de composés chlorés nuisibles au traitement biologique placé en aval.

Par contre, si en améliorant les performances du procédé membranaire, la concentration du perméat extrait devenait économiquement compatible avec un traitement électrochimique, la combinaison de ces deux techniques permettrait de rejeter directement le flux traité en eaux de surface sans passer par la station d'épuration.

La teneur en DCO de l'effluent issu du clarificateur est, quant à elle, comprise entre 100 et 500 mg/l rendant, de fait, le traitement électrochimique financièrement abordable. Outre la décoloration rapide de l'effluent, on observe un abattement en DCO compris entre 75 et 90 % selon la composition initiale, et ce pour une consommation énergétique acceptable. Au vu de ces résultats, le traitement électrochimique de l'effluent en sortie du clarificateur pourrait sans aucune difficulté remplacer le traitement sur charbon actif placé en fin de station.

Traitement par filtration tangentielle

Les contraintes environnementales incitent les entreprises à réutiliser/recycler leurs eaux usées et offrent, par la même occasion, un champ d'action supplémentaire aux procédés membranaires. Selon la demande, l'intégration d'une technique de séparation à différents niveaux d'une installation industrielle permet non seulement de récupérer des eaux de différentes qualités mais également de concentrer et revaloriser des produits à forte valeur ajoutée [5, 6]. Plus encore que les nouvelles applications, c'est le volume traité qui ouvre de nouveaux horizons aux membranes. Autrefois confinées au traitement de petits volumes, elles peuvent désormais être utilisées pour des débits de centaines de m^3 par heure [7].

Les procédés de séparation fournissent, d'une part, un rétentat concentré valorisable (matière et/ou énergie) et, d'autre part, un perméat suffisamment dilué qui, selon le cas, peut être directement réutilisé dans le procédé industriel (par exemple comme eau servant à des utilisations mineures : eau de nettoyage ou de premier lavage) ou traité par une autre technique (biologie et électrochimie) placée en aval de la séparation membranaire.

Dans le cas industriel que nous avons traité, les effluents sont collectés séparément avant d'être mélangés en entrée de station : un traitement sélectif peut être opéré sur chacun d'eux. L'effluent traité par le procédé membranaire placé directement en sortie de la cuve de production n'est donc pas soumis aux effets de mélanges et de dilutions. Par conséquent, tout traitement appliqué sur un effluent de composition constante sera plus performant en termes de rendement et augmentera le potentiel de valorisation de l'effluent traité.

Matériel et méthode

L'objectif poursuivi dans cette étude est donc d'obtenir, par filtration tangentielle, un rétentat concentré en matières organiques et/ou un perméat faiblement chargé. Plusieurs essais ont donc été réalisés sur un effluent en particulier (EF) caractérisé à la table I et traité par un ensemble de membranes à disposition, à savoir : membranes minérales Membralox® IP1940-GP (0,24 m^2) - microfiltration (MF : 0,2 μm) ; ultrafiltration (UF : 50 nm) et nanofiltration (NF : 1000 Da) - et membrane organique Filmtec® NF 702540 (2*2,5 m^2) - nanofiltration (NF : 300 Da).

L'ensemble des essais a été réalisé sur pilotes semi-industriels équipés d'une cuve d'alimentation de 50 litres.

Ne seront exposés dans l'étude que les schémas de traitement ayant donné les résultats les plus probants en termes de réduction de charge en DCO. Pour chacun d'entre eux, les conditions opératoires — pression, température, vitesse de recirculation — ont été optimisées. Afin de clarifier le mode opératoire, les deux schémas décrits ci-dessous ont été simplifiés et ne sont donc pas représentatifs du fonctionnement réel du pilote. En effet, durant toute la durée de l'essai, le rétentat recircule vers la cuve tampon alors que le perméat est extrait en continu. Ce n'est qu'au terme de l'expérience que le rétentat, équivalant au volume mort du pilote, est récupéré.

Schéma de traitement 1

La configuration de traitement envisagée à la figure 2.1 consiste à placer une nanofiltration organique directement en tête du traitement. Le pilote semi-industriel utilisé lors de cet essai est équipé de deux membranes NF organiques caractérisées par un seuil de coupure de 300 Da. L'importante surface active et la configuration du module utilisé (module spiralé) rendent la membrane moins sensible au colmatage.

Vu les normes de traçabilité des produits imposées à l'industrie partenaire du projet, le perméat épuré ne peut en aucun cas être ré-utilisé dans le cycle de production et sera acheminé vers la station d'épuration. Le rétentat, riche en matière organique sera, quant à lui, envoyé vers une filière de destruction avec valorisation énergétique.

Schéma de traitement 2

La première étape de cette seconde configuration consiste en un pré-traitement par nanofiltration organique. Le perméat obtenu est acheminé vers la station d'épuration tandis que le rétentat est re-concentré par microfiltration. Le perméat issu de ce second traitement est renvoyé vers l'unité NF pour y être retraité tandis que le rétentat est extrait du circuit pour être valorisé (figure 2.2).

Résultats expérimentaux

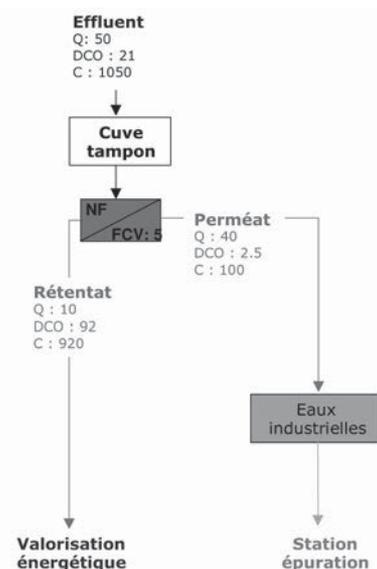
Le facteur de concentration volumique (FCV, ratio entre le volume de l'effluent à traiter et le volume du rétentat obtenu en fin de traitement) détermine la limite d'utilisation de la membrane pour un effluent donné. La valeur de ce dernier a été déterminée sur base d'essais en mode batch et est fixée à 5 pour la NF et à 4 pour la MF. Les résultats des différents essais réalisés en mode batch alimenté sont résumés à la table I et illustrés à la figure 2. Pour le flux entrant (EF) et les deux flux sortants (perméat : Perm. et rétentat : Ret.), trois paramètres sont relevés : Q (débit du flux exprimé en m³/d), DCO (concentration en DCO exprimée en g/l) et C (charge en DCO exprimée en kg/d).

Table I. Résultats expérimentaux obtenus après traitement membranaire suivant les deux schémas proposés

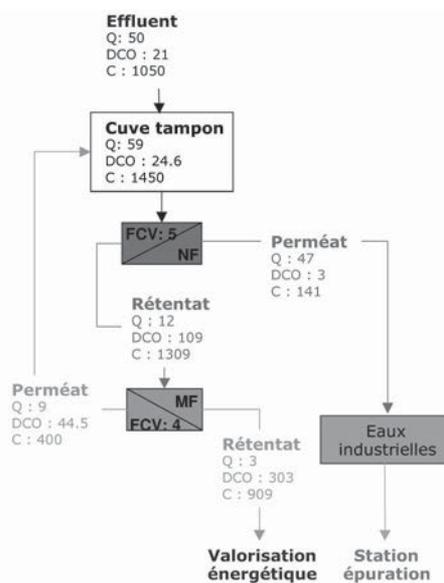
	Q (m ³ /d)			DCO (g/l)			C (kg/d)		
	EF	Perm.	Ret.	EF	Perm.	Ret.	EF	Perm.	Ret.
Schéma 1	50	40	10	21	2,5	92	1050	100	920
Schéma 2	50	47	3	21	3	303	1050	51	909

Les deux schémas de traitement ont un impact direct sur le fonctionnement de la station d'épuration tant au niveau de l'emploi de consommables que de la production de boue. Ils permettent tous deux de réduire de 20 % la charge en entrée de station. De plus, le rapport DBO/DCO du perméat issu du traitement séparatif est près de 2 fois plus élevé que celui de l'effluent traduisant une meilleure biodégradabilité de ce flux et donc un allègement des coûts de fonctionnement de la station. La majorité des éléments récalcitrants sont quant à eux concentrés dans un volume réduit (rétentat) en vue d'être détruits, dans le cas d'étude, en centre d'évapo-incinération.

Figure 2 : Résultats expérimentaux des deux traitements proposés



1. Premier schéma de traitement (NF)



2. Second schéma de traitement (NF+MF)

Bilan économique

L'introduction d'un traitement par filtration tangentielle en amont de la station occasionne une diminution de ces frais de l'ordre de 85 % et ce, quel que soit le schéma de traitement envisagé. Les frais d'investissement, de maintenance et de valorisation du flux concentré varient, par contre, fortement d'un schéma à l'autre. Les coûts d'investissement et de maintenance de l'équipement sont doublés pour le second schéma de traitement. Les frais d'élimination du rétentat issu du traitement simple (NF) sont quant à eux quatre fois plus élevés que ceux du double traitement (MF + NF). L'intégration de procédés membranaires occasionne donc des bénéfices au niveau des frais variables de la station. Toutefois, l'élimination du rétentat encore trop peu concentré (90 % d'eau) induit une dépense supplémentaire non négligeable. La rentabilisation du procédé mis en œuvre passera donc nécessairement par l'augmentation du taux de matière sèche et de la concentration en DCO. Une installation de déshydratation mécanique du type centrifugation ou une évaporation avec récupération de chaleur, placée en aval du procédé membranaire, permettrait de réduire la teneur en eau du résidu. Une autre alternative consisterait à choisir des modules membranaires mieux adaptés au traitement de l'effluent. Les paramètres de performance tel que le FCV pourraient être revus à la hausse avec une répercussion immédiate et favorable sur les coûts d'élimination du rétentat.

Conclusions et perspectives

Cette étude a eu pour but de développer une conception d'intégration de techniques membranaire et électrochimique à différents niveaux d'un flow-sheet industriel afin d'y soulagier la station d'épuration. Les différents traitements par filtration membranaire envisagés sur un effluent particulier réduisent d'environ 90 % son apport de charge en entrée de station d'épuration et, par la même occasion, diminuent la quantité de consommables nécessaires au niveau du physico-chimique ainsi que le volume de boue produit en sortie de station. Qui plus est, les éléments particulièrement récalcitrants à la biodégradation étant retenus par la membrane, les procédés de filtration mis en place libèrent un perméat hautement biodégradable et faiblement chargé en matière organique. Moyennant quelques améliorations techniques, ce perméat peut être traité par voie électrochimique avant d'être directement rejeté en eaux de surface sans passer par la station d'épuration. Au cours du traitement, le procédé membranaire concentre les éléments récalcitrants en un volume réduit. Le rétentat ainsi formé ne peut être valorisé sur site et sera détruit par évapo-incinération avec récupération d'énergie. Les coûts non négligeables induits par ce traitement ultime peuvent être revus à la baisse moyennant la mise en place d'une technique de déshydratation en aval du procédé membranaire, un choix de membrane mieux adapté à l'effluent ou un traitement ciblé sur la portion concentrée de l'effluent.

Le traitement électrochimique appliqué sur l'effluent en sortie de clarificateur assure, quant à lui, une décoloration rapide de l'effluent et un abattement en DCO compris entre 75 et 90 % selon sa composition initiale. L'électrochimie telle qu'envisagée dans cette étude pourrait donc remplacer le traitement tertiaire sur charbon actif.

Cette étude a mis en évidence l'avantage certain d'isoler les divers effluents dès leur production, ce qui permet d'envisager leurs traitements spécifiques et leur valorisation. Ainsi, une alternative économiquement intéressante serait de réutiliser ce perméat comme eau de lavage dans le process industriel. Cette option n'est toutefois pas envisageable pour les industries soumises à des normes strictes en matière de traçabilité des produits. Si la réutilisation de l'eau n'est pas autorisée dans les secteurs cosmétiques, pharmaceutiques et, souvent, agroalimentaires, elle est par contre très fréquemment envisagée dans les domaines de la métallurgie, du travail des métaux, des textiles, du papier; diminuant, de fait, les frais de consommation de l'entreprise. De même, ces secteurs industriels autorisant également la récupération de matières premières à partir du rétentat, les bénéfices engendrés au niveau de la production seront tout aussi conséquents.

Remerciements

Les universités libre de Bruxelles et catholique de Louvain remercient la région wallonne pour le financement de cette recherche d'initiative (05/2003-12/2005)

Références

- [1] Comninellis ; *Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment* ; *Electrochimica Acta*, 39 (1994), 1857-1862.
- [2] Comninellis, Pulgarin ; *Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 (1993), 108-112.
- [3] Do, Chen ; *In situ oxidative degradation of formaldehyde with electro-generated hydrogen peroxide* ; *Journal of Electrochemical Society*, 140 (1993), 1632-1637.
- [4] Brillas, Mur ; *Iron(II) Catalysis of the Mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-Fed cathode*, *Journal of Electrochemistry Society*, 143 (1996), 49-53.
- [5] Judd and Jefferson, *Membranes for Industrial Wastewater – Recovery and Re-use*, Elsevier (2003), 50-78.
- [6] Noble and Stern ; *Membrane Separation Technology: Principles and applications*. Membranes Science and Tehnology, Elsevier, 1995.
- [7] Schafer,Fane,Waite, *Nanofiltration : principles and applications*; Elsevier (2003), 263-328.