

Projet Magnét'eau: La magnétite dans les procédés d'oxydation avancée

Construire la REUSE de demain – Retours d'expériences et projets en cours

25/11/2020





Treewater

- Jeune entreprise innovante créée en mars 2017
- Panabee innovation devient Treewater en mars 2020
- Expertise en oxydation avancée
 - Traitement et recyclages des eaux usées
- Collaboration historique avec INSA de Lyon
 - Pilote d'oxydation avancée sur site



Contexte

- Molécules réfractaires aux traitements actuels
- Durcissement de la réglementation
- Stress hydrique
- Préservation des ressources
- Limiter les coûts de traitement

→ Développer de nouveaux procédés pour le recyclage des eaux usées.



Magnét'eau phase 1



Le projet Magnét'eau

- En partenariat avec la société Hymag'in
 - Production de magnétites issues de déchets ferreux
- Co-financé par l'agence de l'eau sur 2019/2020
- Partenaire académique





Objectifs

- Produire et caractériser des magnétites issues de différents déchets ferreux (économie circulaire)
- Evaluer la performance des magnétites pour le traitement de micropolluants organiques et inorganiques
 - Adsorption
 - Oxydation avancée → Fenton, photoFenton et ozonation catalytique



Objectifs

- Produire et caractériser des magnétites issues de différents déchets ferreux (économie circulaire)
- Evaluer la performance des magnétites pour le traitement de micropolluants organiques et inorganiques
 - Adsorption
 - Oxydation avancée → Fenton, photoFenton et ozonation catalytique



Sélections des polluants modèles

Les substances analysées ont été choisies sur différents critères :

- occurrence dans les eaux traitées (STEP ou problématique industrielle) ;
- représentation de différentes familles de molécules ;
- propriétés physico-chimiques ;
- toxicité ;
- réglementation actuelle et objectifs de réductions (substances dangereuses prioritaires et vigilance) ;
- molécules organiques analysables au laboratoire DEEP



Sélections des polluants modèles

Métaux	Polluants organiques
Chrome	Ibuprofène (anti-inflammatoire)
Zinc	Dinoterbe (Pesticides)
Cuivre	Estrone (Hormones)
Cadmium	DEHP (plastifiant)
Arsenic	Aclonifene (Herbicide)
Plomb	Nonylphénols



Sélections des polluants modèles

Métaux	Polluants organiques
Chrome	Ibuprofène (anti-inflammatoire)
Zinc	Dinoterbe (Pesticides)
Cuivre	Estrone (Hormones)
Cadmium	DEHP (plastifiant)
Arsenic	Aclonifene (Herbicide)
Plomb	Nonylphénols



Oxydation avancée



Principe de l'oxydation avancée

Productions de radicaux oxygénés (OH°)

- Utilisation d'oxydants primaires et secondaires
 - UV/H₂O₂
 - UV/Persulfate
 - Fe²⁺/H₂O₂ (Fenton)
 - UV/H₂O₂/ Fe²⁺ (photoFenton)
 - Ozone/UV
 - ...
- Elimination des molécules organiques cibles de façon non spécifique
- Objectif: Optimiser la formation de ces radicaux



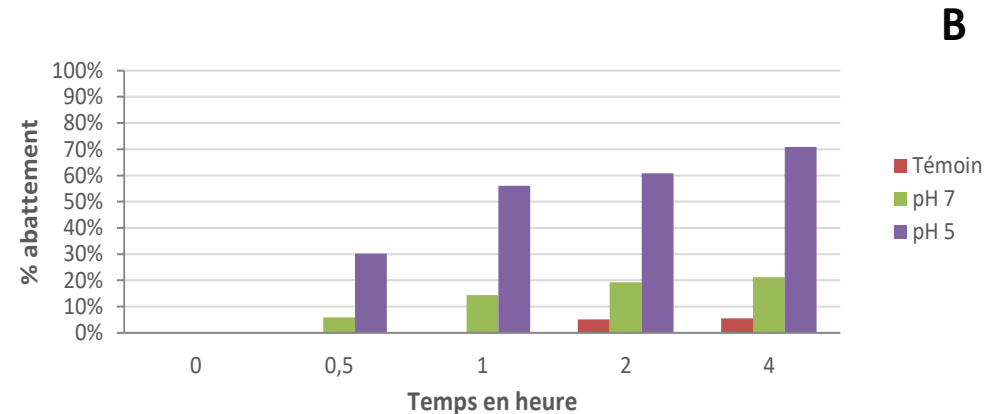
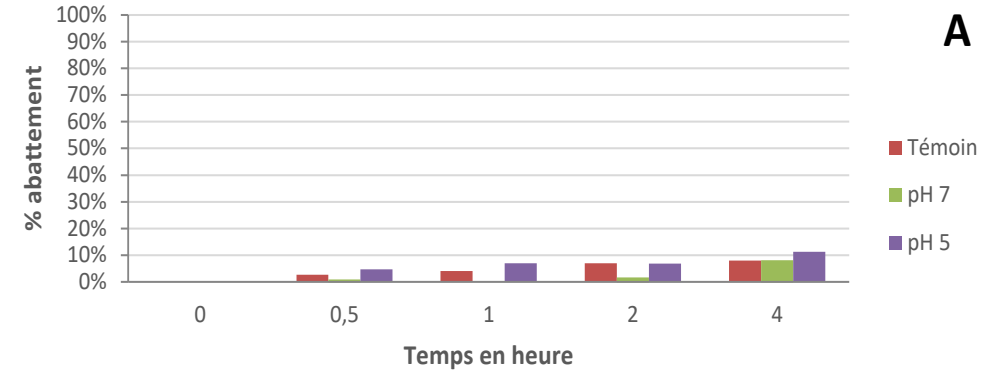
Choix des magnétites

Paramétrages du traitement (eau du réseau)

- Choix magnétite
- pH
- Concentrations en magnétite et oxydant
- Vitesse d'agitation

Abatement de l'IBU avec M2

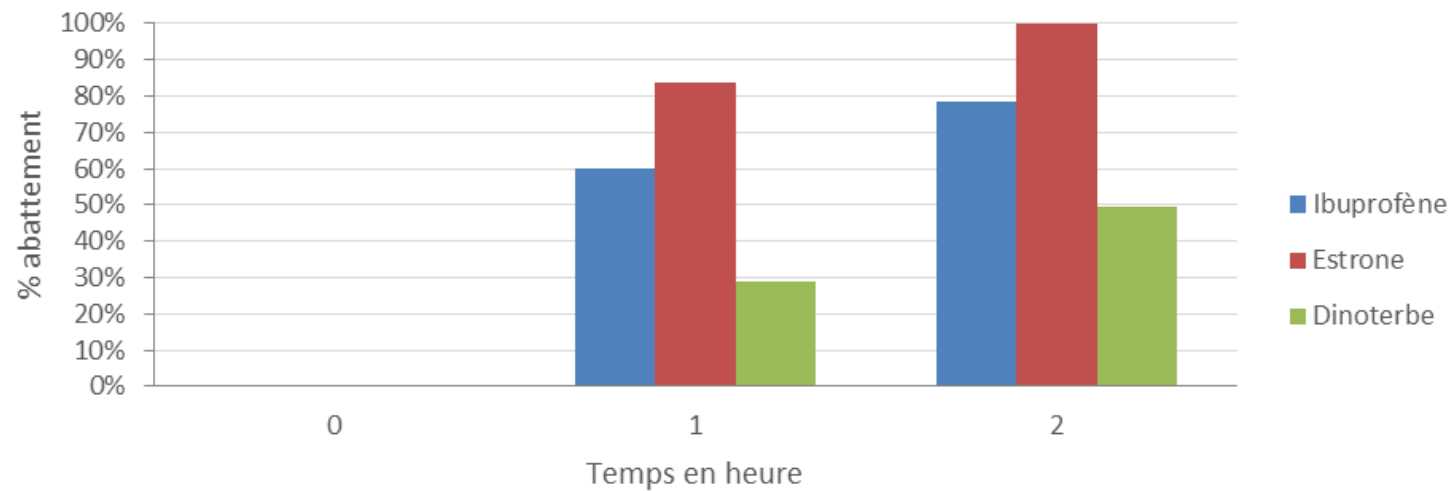
- 70% en 4h
- Atteinte d'un plateau?





Fenton hétérogène: M2

- Magnétite = source de Fe^{2+}
- Molécules **en mélange** à 1 mg/L + 40 mg/L d' H_2O_2 (pH 5)



- Optimisation du traitement
 - Abattement IBU =80% en 2h
- Sensibilité différente aux OH° selon les molécules cibles
- Adsorption négligeable



Fenton hétérogène: Conclusions

- Procédé peu coûteux
 - Agitation + consommables
- Temps de contact assez important
 - Adaptés aux faibles débit
- Performant à des pH \approx 5
- Validation nécessaire sur matrice complexe
- Identification des mécanismes de dégradation
 - Fenton hétérogène vs Fenton homogène?
 - Composition de la magnétite?
- Possibilité de recyclage?



photoFenton

- Réacteur UV + magnétite (0,1 g/l)
- Comparaison au procédé UV/H₂O₂ classique
- 3 polluants cibles en mélange



PhotoFenton hétérogène vs Photocatalyse

- Pas de différence avec ou sans magnétite à intensité UV élevée
- Procédé UV/H₂O₂ très efficace

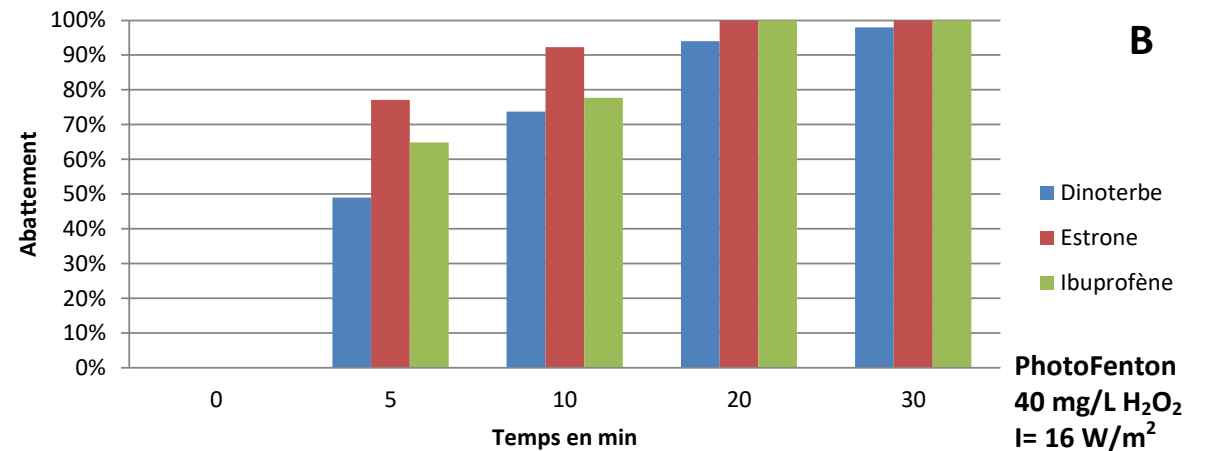
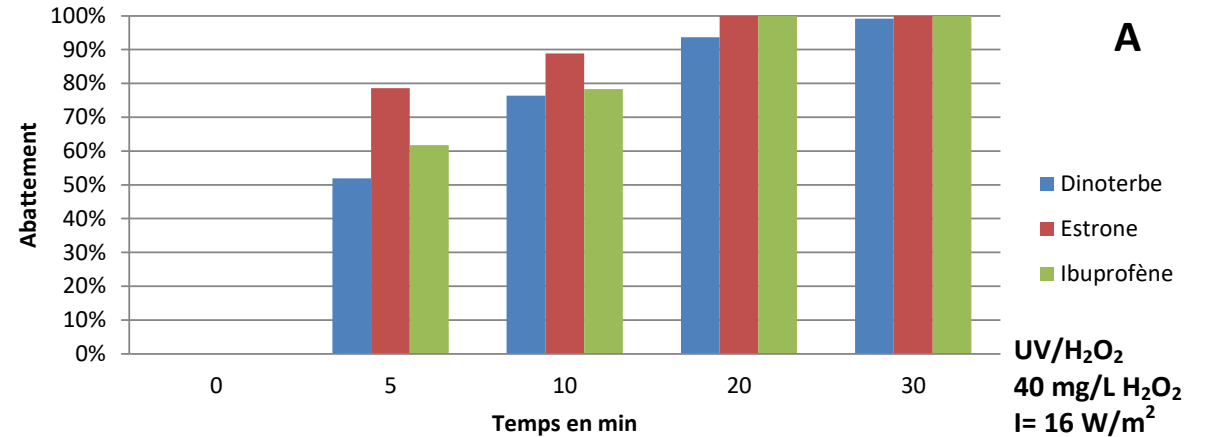
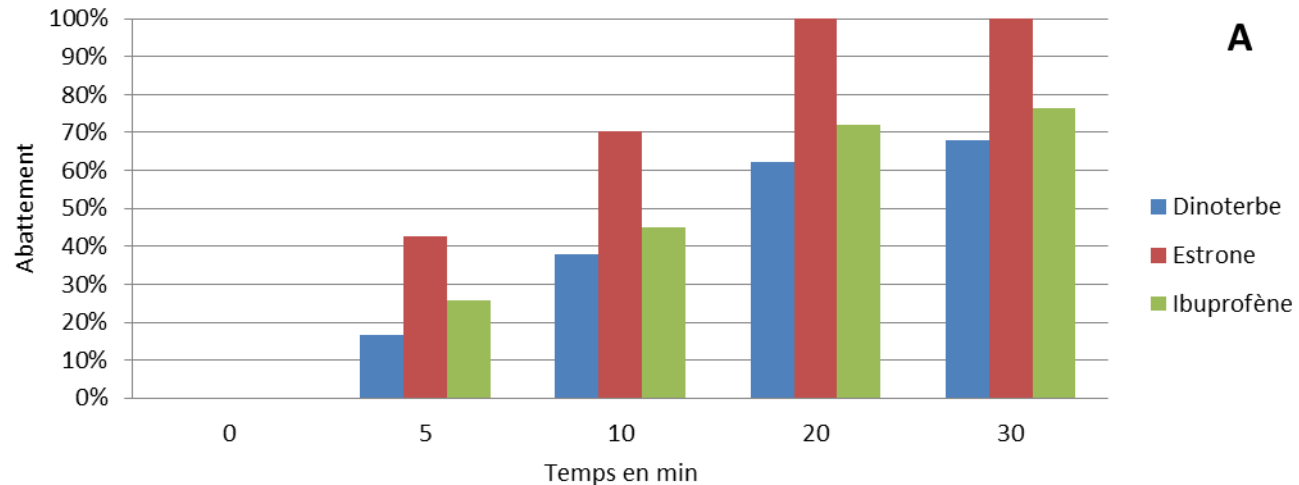


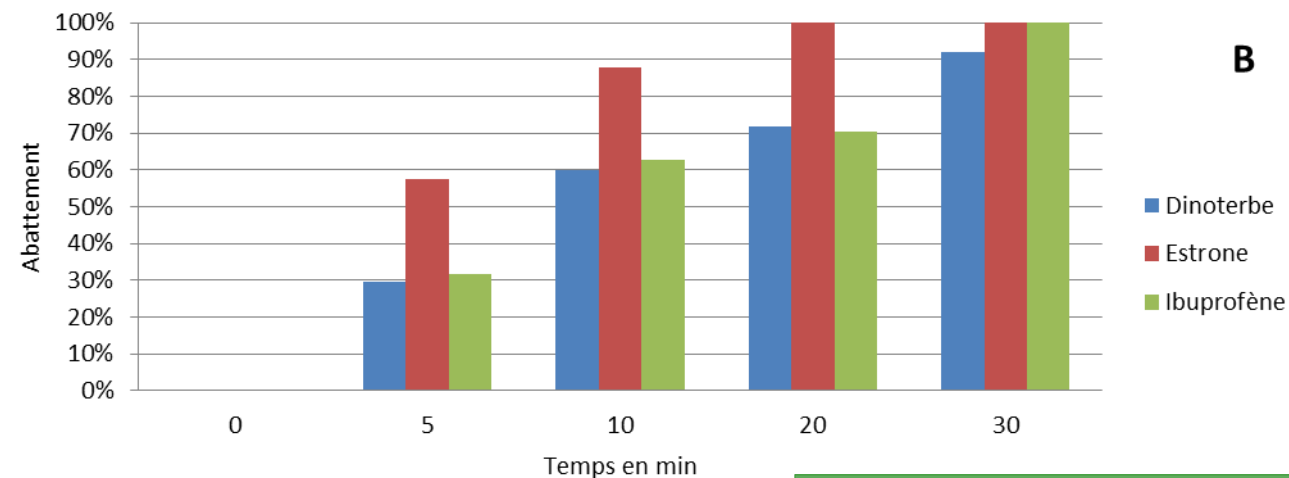
Figure 1 : Abatement des 3 molécules en mélanges (1 mg/L) après traitement UV/H₂O₂ (A) ou photo Fenton (B) ([magnétite 2 (lot 1)= 0,1 g/L]) à pH 7 et I = 16 W/m²



PhotoFenton hétérogène vs Photocatalyse



UV/H₂O₂
40 mg/L H₂O₂
I = 12 W/m²



PhotoFenton
40 mg/L H₂O₂
I = 12 W/m²

- Photocatalyse très efficace sur Estrone même à faible intensité UV
- Une faible concentration en magnétite améliore le traitement
- Pas d'effet pH
- Adsorption négligeable



photoFenton : Conclusions

- Temps de contact très faible
 - Traitement possible en quelques secondes
- Performant à des pH ≈ 7
- Gain énergétique d'environ 20% par rapport à UV/H₂O₂ classique
- Validation nécessaire sur matrice complexe
- Possibilité de recyclage?



Comparaison Fenton/photoFenton

Traitement	Fenton	Fenton	UV/H2O2	PhotoFenton	UV/H2O2	PhotoFenton	UV/H2O2	PhotoFenton
[H2O2] (mg/L)	40	40	10	10	40	40	40	40
durée traitement (min)	60	120	30	30	30	30	30	30
pH	5	5	5-7	5-7	7	7	7	7
Intensité UV (W/m ²)	0	0	16	16	16	16	12	12

Dinoterbe	Orange	Vert	Vert	Jaune	Bleu	Bleu	Jaune	Bleu
Estrone	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu	Bleu
Ibuprofène	Vert	Bleu	Vert	Vert	Bleu	Bleu	Vert	Bleu

Red	<30%
Orange	30%-50%
Yellow	50%-70%
Green	70%-90%
Blue	> 90%

- Les deux traitements permettent d'atteindre de très bons abattements
- Traitements UV/H₂O₂ et photoFenton → 4 fois plus rapide que Fenton
- Le traitement Fenton nécessite un pH légèrement acide ce qui n'est pas le cas pour les traitements UV/H₂O₂ et photoFenton (pH 7)
- Le procédé photoFenton peut permettre de réduire les coûts énergétiques par rapport à UV/H₂O₂.



Conclusions et perspectives

- Sélection d'une magnétite AOP → M2
- Capacité d'abattement prometteur
- A valider sur matrice complexe → projet Magnet'eau phase 2
- Coût global du traitement à estimer et à comparer à l'existant



Magnét'eau phase 2



Objectifs principaux

- Cibler effluents industriels (Matrices réelles provenant d'un industriel du traitement de surface et/ou tannerie)
- Cibler les polluants organiques problématiques
 - Hydrocarbures (HAP), Phénols (NPs), AOX, DEHP
- Suivi écotoxicologique des sous produits + magnétite elle même
- Comprendre les mécanismes d'action des magnétites et comparer à d'autres oxydes de fer ou procédés (CA)
- Mise en forme de la magnétite pour optimiser son utilisation et son recyclage
- Développement d'un pilote TRL 5 (Adsorption + oxydation)
- Evaluer le potentiel économique de la solution de traitement.

Questions?

bcedat@treewater.fr

