

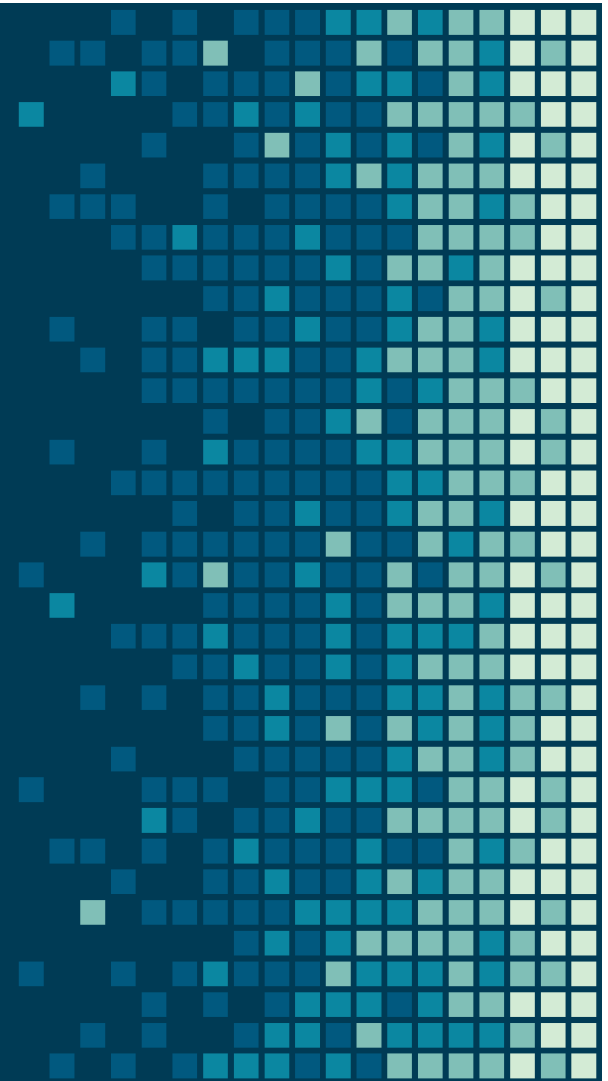


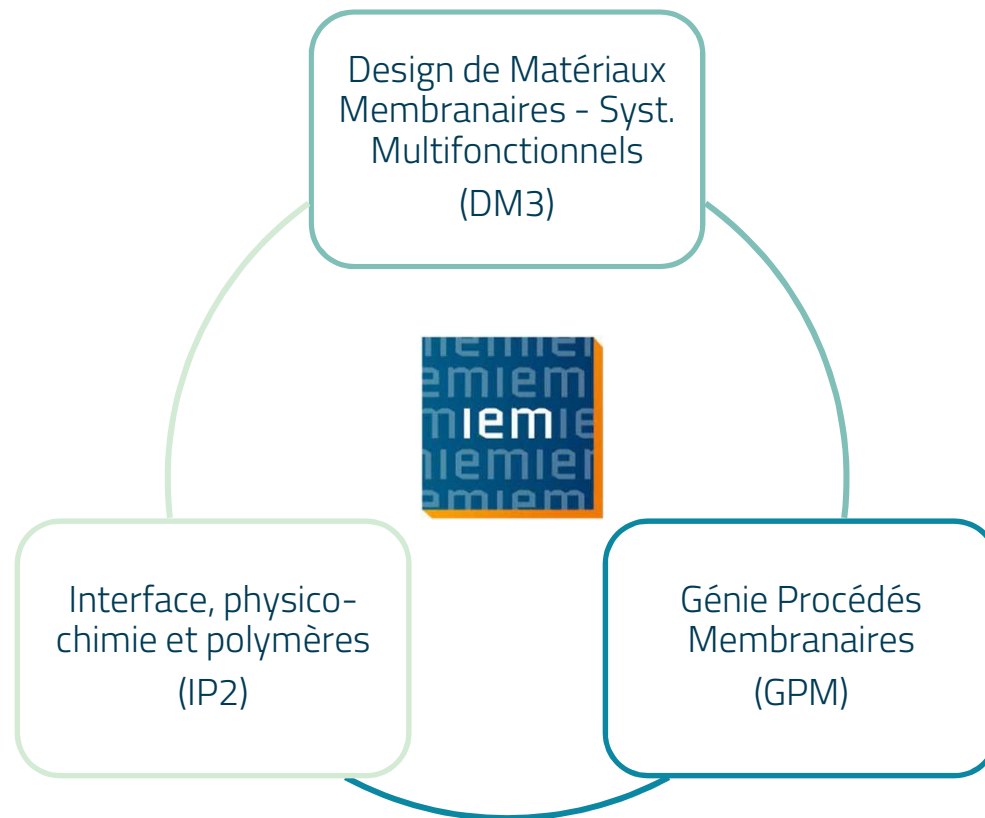
Institut Européen des Membranes,
IEM-UMR 5635, ENSCM, CNRS, Univ.
Montpellier, Montpellier, France

Couplage de la filtration membranaire et de l'oxydation avancée pour une réutilisation des eaux usées de haute qualité

Julie Mendret – Maître de conférences HDR

julie.mendret@umontpellier.fr





3 axes transverses

- Membranes pour l'énergie
- Membranes pour le traitement de l'air
- Membranes pour le traitement de l'eau



Département GPM



Intensification de procédé



Elaboration de membranes



Membrane et oxydation avancée pour le traitement des eaux

Filtration membranaire

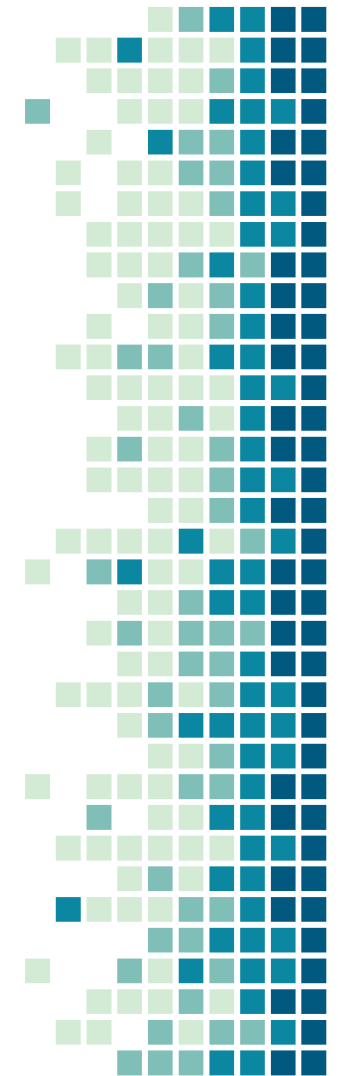
😊 Rétention
Compacité et flexibilité

😞 Colmatage membranaire
Gestion des rétentats

Oxydation avancée

😊 Minéralisation
Procédé polyvalent

😞 Sous-produits toxiques
Faibles volumes



Membrane et oxydation avancée pour le traitement des eaux

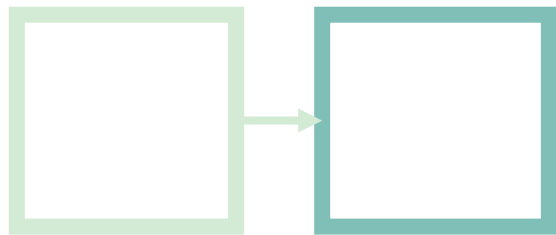
- Traitement des rétentats par oxydation
- Limitation du colmatage membranaire
- Rétention des sous-produits d'oxydation



Membrane et oxydation avancée pour le traitement des eaux

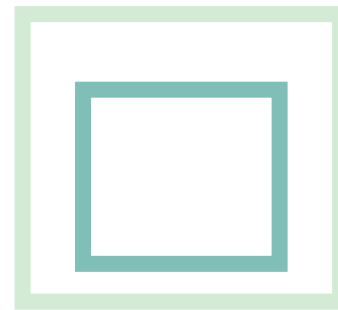
Couplage

Mise en série de plusieurs procédés.



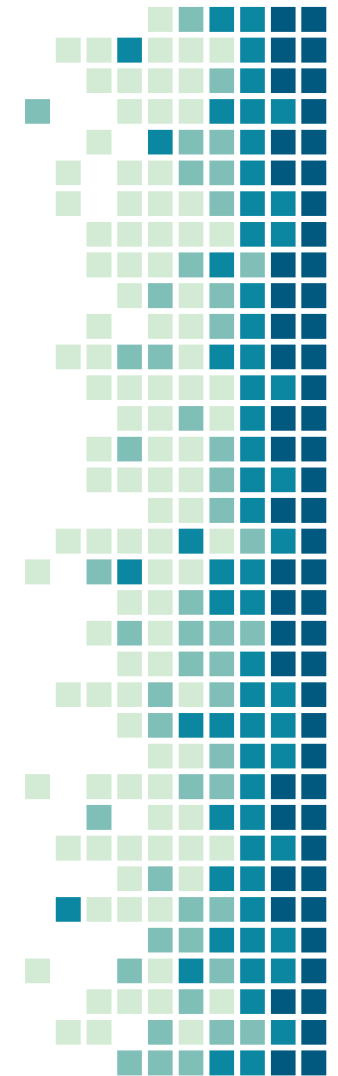
Hybridation

Mise en oeuvre de plusieurs opérations unitaires au sein du même procédé.

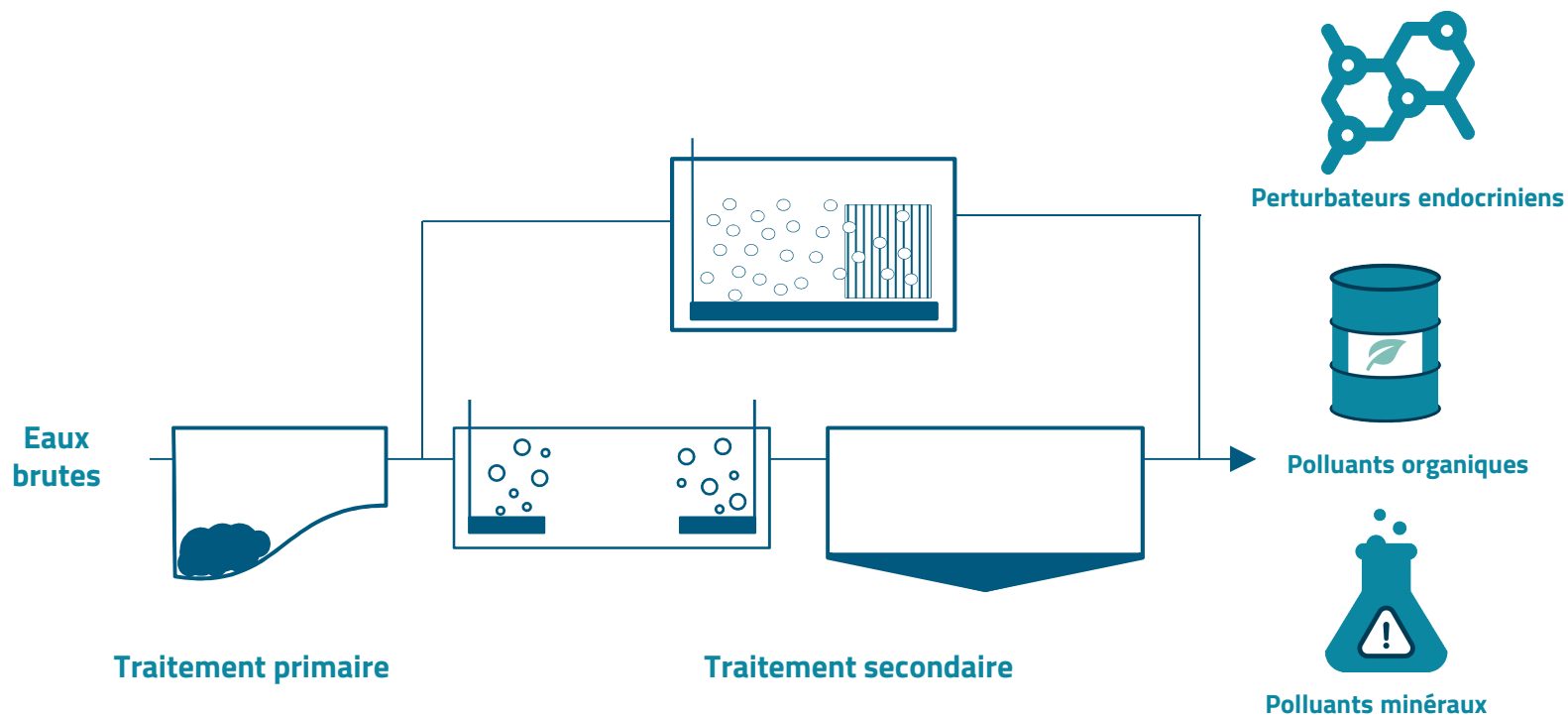


Verrous technologiques

- Analyse des polluants et de leurs sous-produits
- Conception et réalisation d'unités pilotes
- Elaboration et mise en œuvre de membranes résistantes aux oxydants

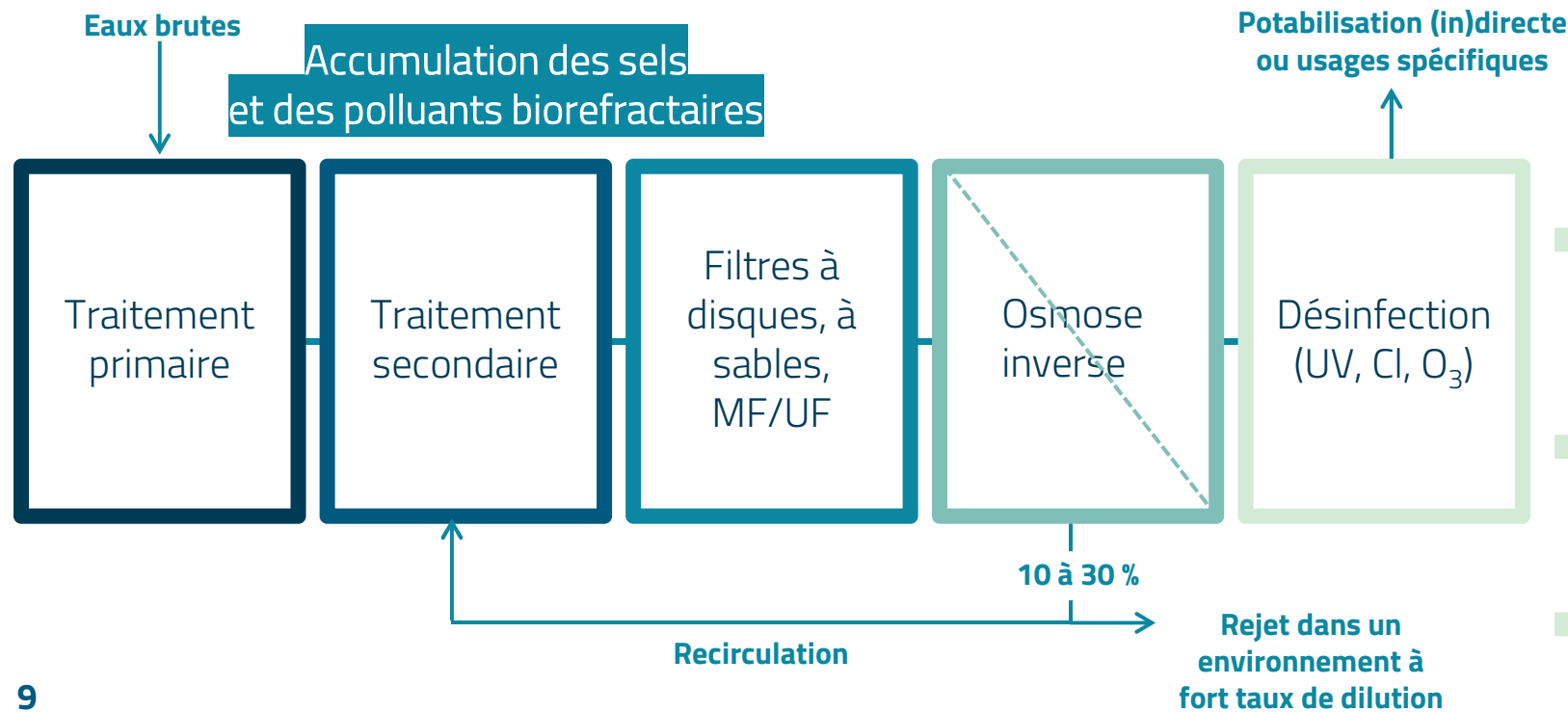


Réutilisation des eaux usées urbaines



Réutilisation des eaux usées urbaines

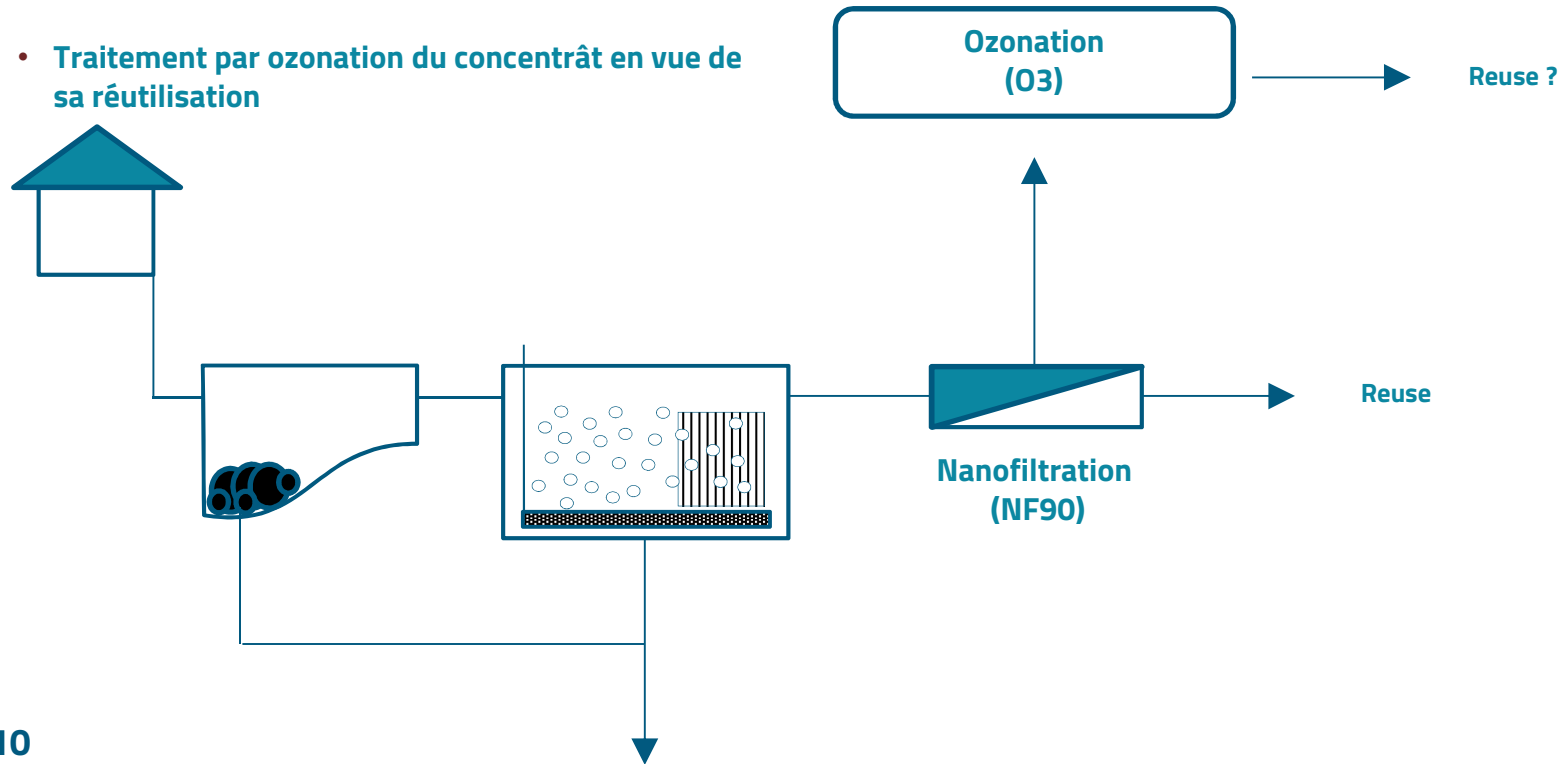
Réduire l'impact de l'osmose inverse ?



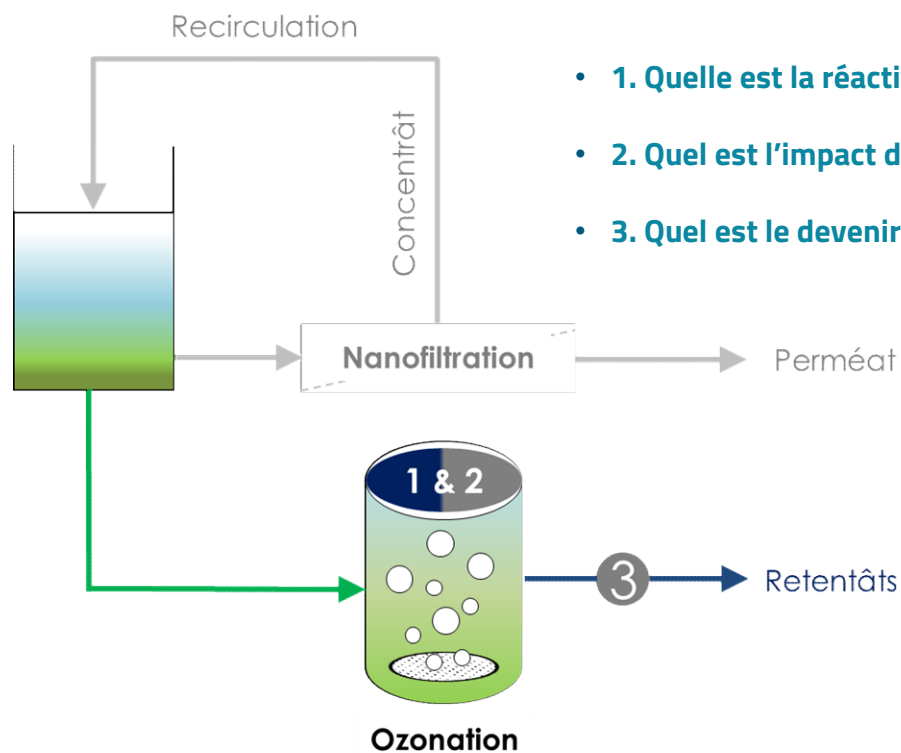
Réutilisation des eaux usées urbaines

Thèse Antonin Azais : filière à zéro rejet liquide 2012-2015

- Utilisation de la NF en lieu et place de l'OI → dépenses énergétiques minimisées
- Traitement par ozonation du concentrât en vue de sa réutilisation



Filière à zéro rejet liquide

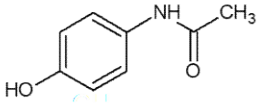
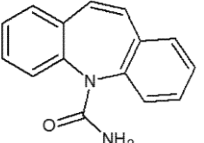
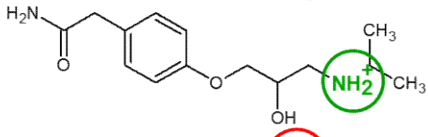
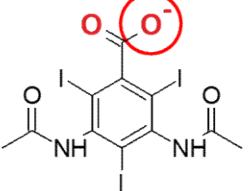


- 1. Quelle est la réactivité des concentrâts au cours de leur ozonation ?
- 2. Quel est l'impact de cette réactivité sur l'élimination des polluants ?
- 3. Quel est le devenir possible des concentrâts ?



Filière à zéro rejet liquide

Choix des molécules

		MW g.mol ⁻¹	k _{O₃} M ⁻¹ .s ⁻¹	Charge pH 7
Acétaminophène (ACT)		151	6,5 x 10 ⁶	Neutre
Carbamazépine (CBZ)		236	3,0 x 10 ⁵	Neutre
Aténolol (ATL)		266	1 - 10 x 10 ³	+
Acide diatrizoïque (DTZ)		614	< 1	-



Filière à zéro rejet liquide

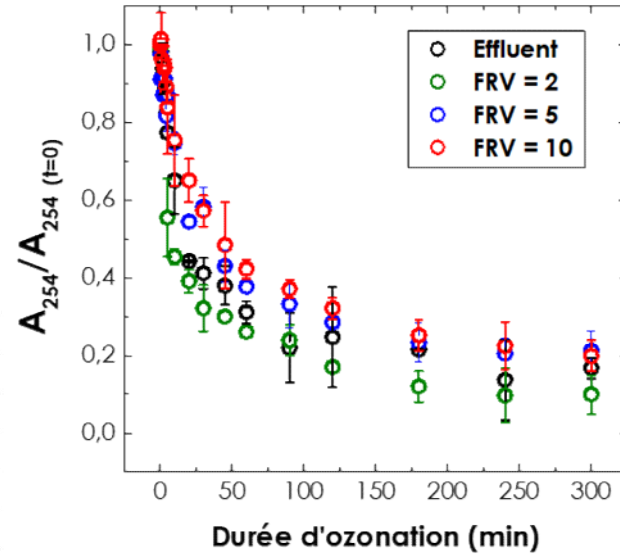
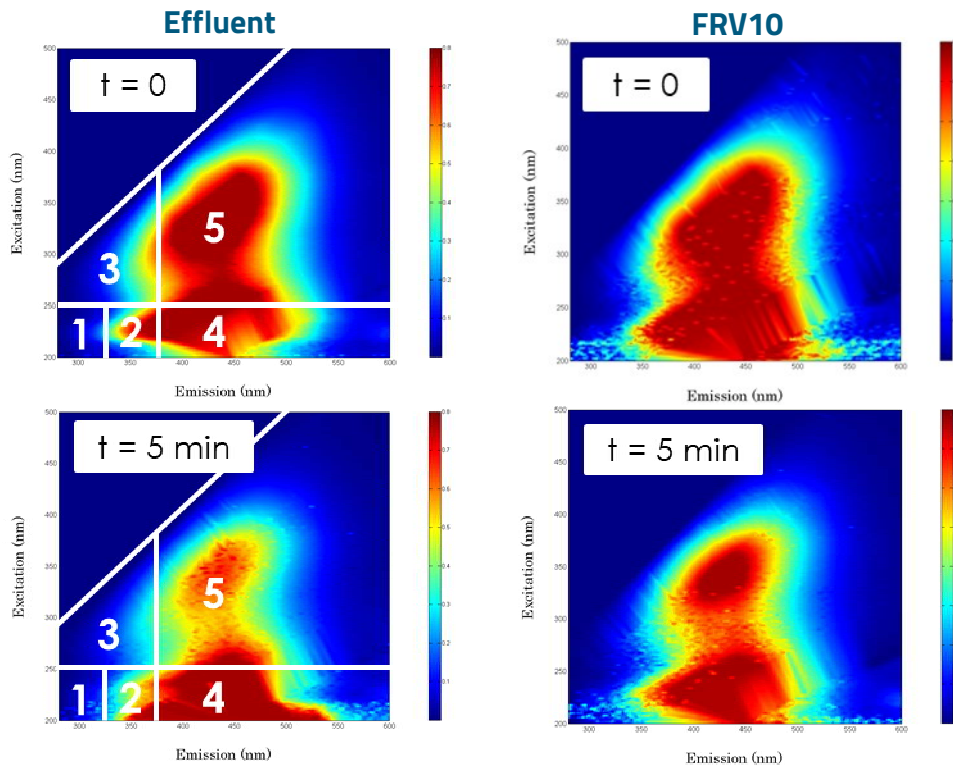
Effluent : STEP de Baillargues



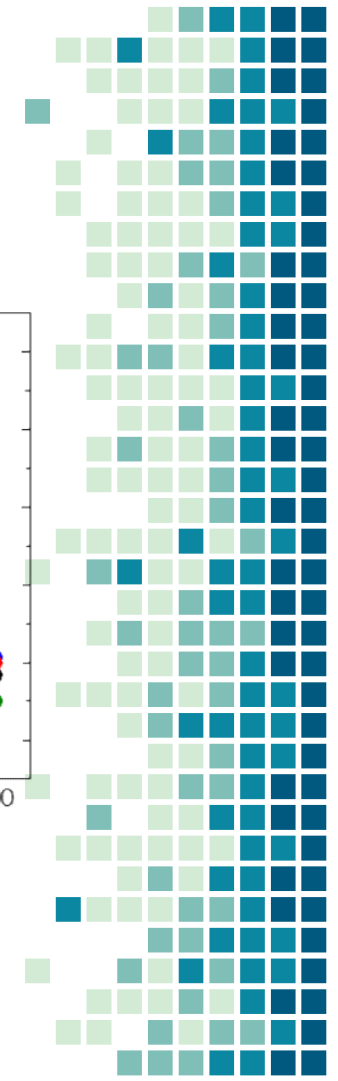
Paramètre	Unité	Valeur
pH	-	7,7 ± 0,3
Conductivité	mS.cm ⁻¹	1,3 ± 0,2
DCO	mgO ₂ .L ⁻¹	18 ± 3
DBO₅	mgO ₂ .L ⁻¹	5,3 ± 0,6
DCO/DBO ₅	-	~ 3
COD	mg.L ⁻¹	6 ± 2
UV	m ⁻¹	17 ± 2
SUVA	L.m ⁻¹ .mg ⁻¹	2,6 ± 0,6
Na ⁺		152 ± 14
K ⁺		22 ± 3
Ca ²⁺		160 ± 17
Mg ²⁺		6,6 ± 0,8
HCO ₃ ⁻		259 ± 64
Cl ⁻	mg.L ⁻¹	267 ± 35
SO ₄ ²⁻		89 ± 13
NH ₄ ⁺		< 0,01
NO ₂ ⁻		< 0,1
NO₃⁻		7 ± 3
PO₄³⁻		0,3 ± 0,3



Filière à zéro rejet liquide Ozonation de l'effluent

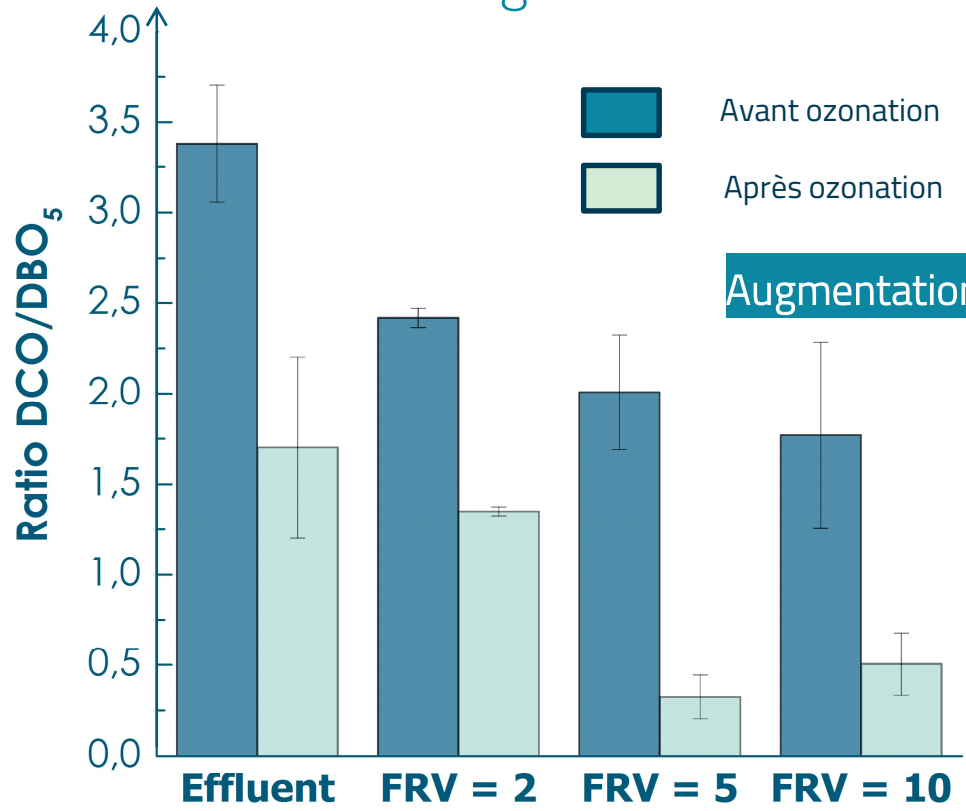


14 **Dégradation préférentielle des substances humiques**
Forte baisse de l'aromaticité



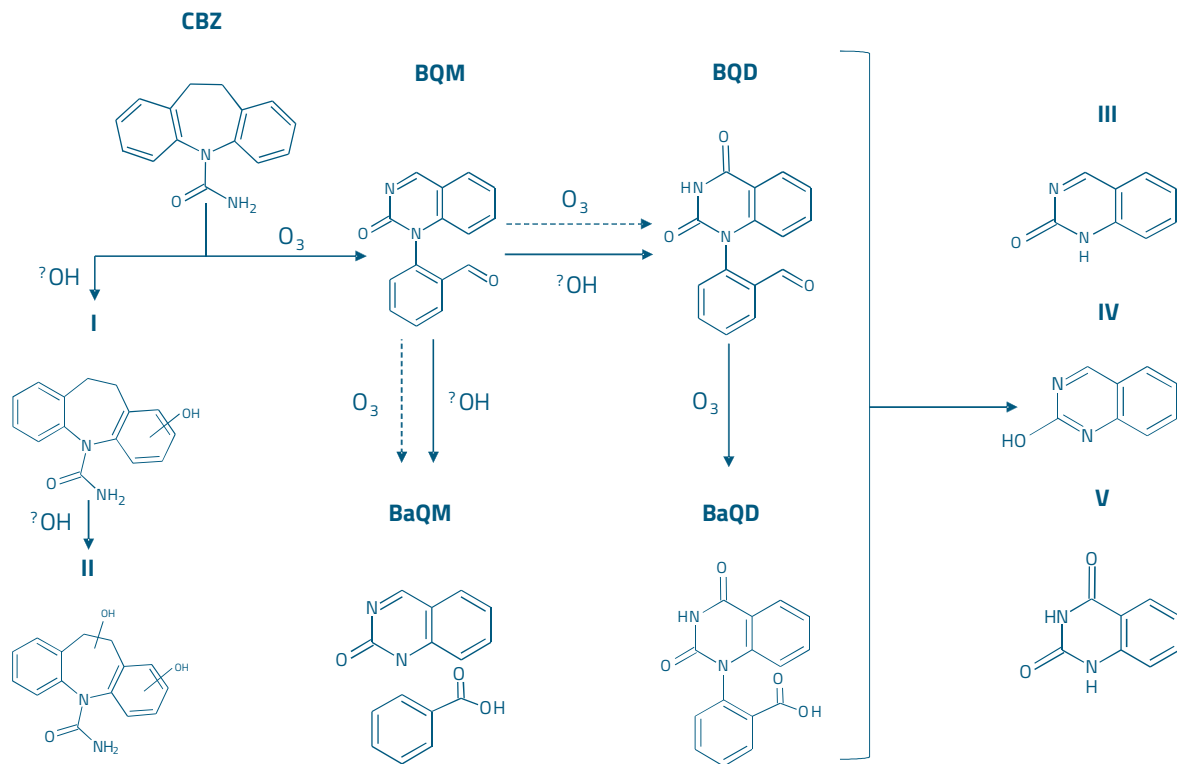
Filière à zéro rejet liquide

Ozonation de l'effluent : biodégradabilité



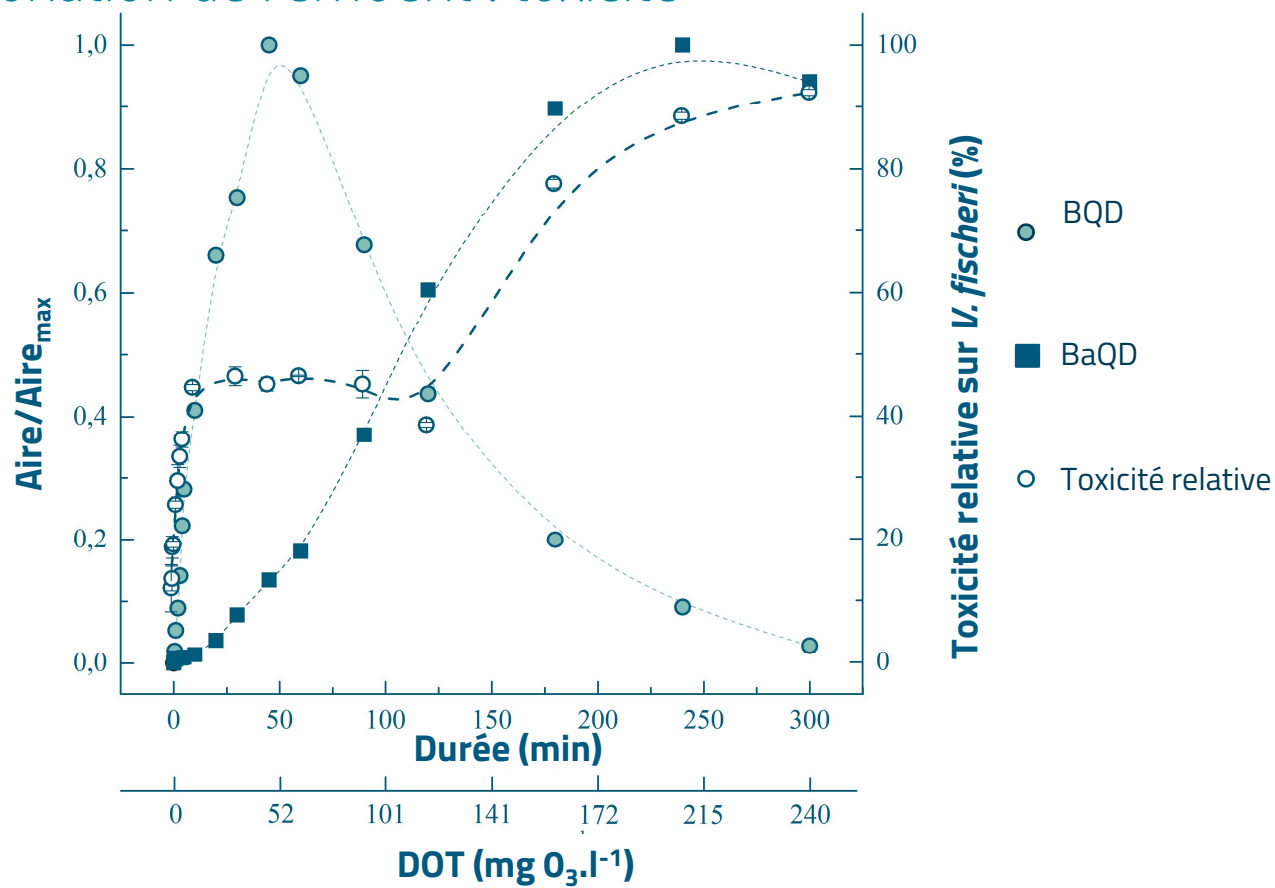
Filière à zéro rejet liquide

Ozonation de l'effluent : focus sur la CBZ



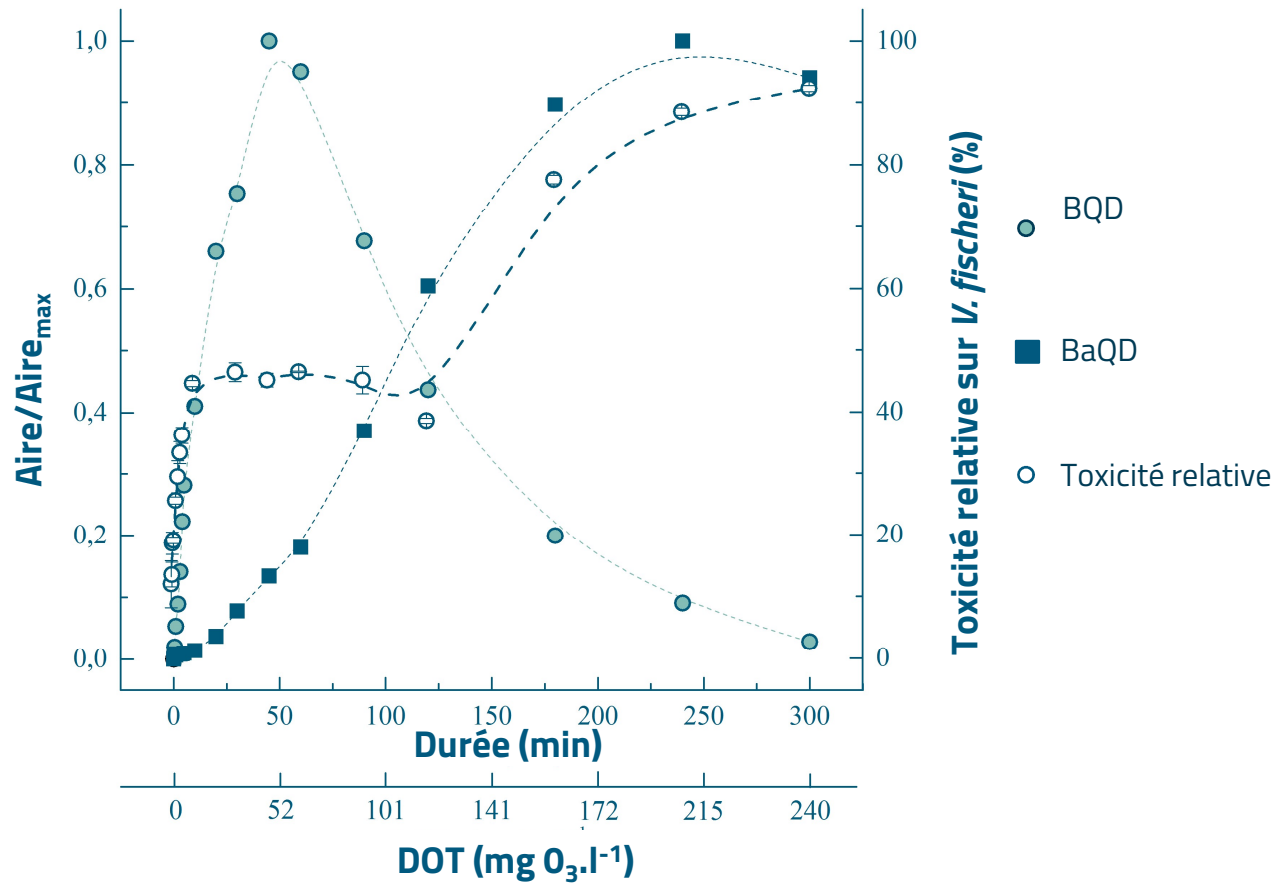
Thèse Antonin Azais : filière à zéro rejet liquide

Ozonation de l'effluent : toxicité



Thèse Antonin Azais : filière à zéro rejet liquide

Ozonation de l'effluent : toxicité



Thèse Antonin Azais : filière à zéro rejet liquide

Réutilisation du perméat



Paramètres	Unités	FRV			CDPH
		2	5	10	
pH	-	6,92	6,85	7,51	-
Conductivité	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	140	259	436	-
COD	$\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,98 \pm 0,50$	$1,22 \pm 0,60$	$2,17 \pm 0,64$	$< 0,5$
DCO	$\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$	3,8	3,6	6,0	-
DBO5	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2,6	9	12	-
Cl^-		39	63	141	-
SO_4^{2-}	mg/L	0,94	2,43	6,61	-
NO_3^-		$2,1 \pm 1,2$	$3,5 \pm 0,3$	$4,2 \pm 2,2$	< 5
PO_4^{3-}		0,03	0,05	0,07	-

Thèse Antonin Azais : filière à zéro rejet liquide

Réutilisation du perméat



Paramètres	Unités	FRV			CDPH
		2	5	10	
pH	-	6,92	6,85	7,51	-
Conductivité	$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	140	259	436	-
COD	$\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$	$0,98 \pm 0,50$	$1,22 \pm 0,60$	$2,17 \pm 0,64$	< 0,5
DCO	$\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$	3,8	3,6	6,0	-
DBO5	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	2,6	9	12	-
Cl^-		39	63	141	-
SO_4^{2-}	mg/L	0,94	2,43	6,61	-
NO_3^-		$2,1 \pm 1,2$	$3,5 \pm 0,3$	$4,2 \pm 2,2$	< 5
PO_4^{3-}		0,03			

Azais et al, Separation and Purification Technology 133, 2014, 313-327

Azais et al, Water Research 104, 2016, 156-167.

Azais et al, Chemosphere 165, 2016, 497-506

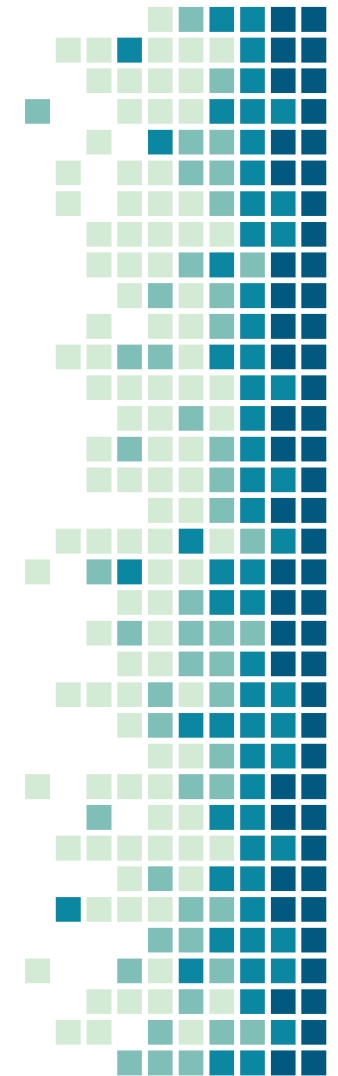
Azais et al, Journal of Hazardous Materials 338, 2017, 381-393

Mendret et al, Chemical Engineering Research and Design 145, 2019, 19-28.



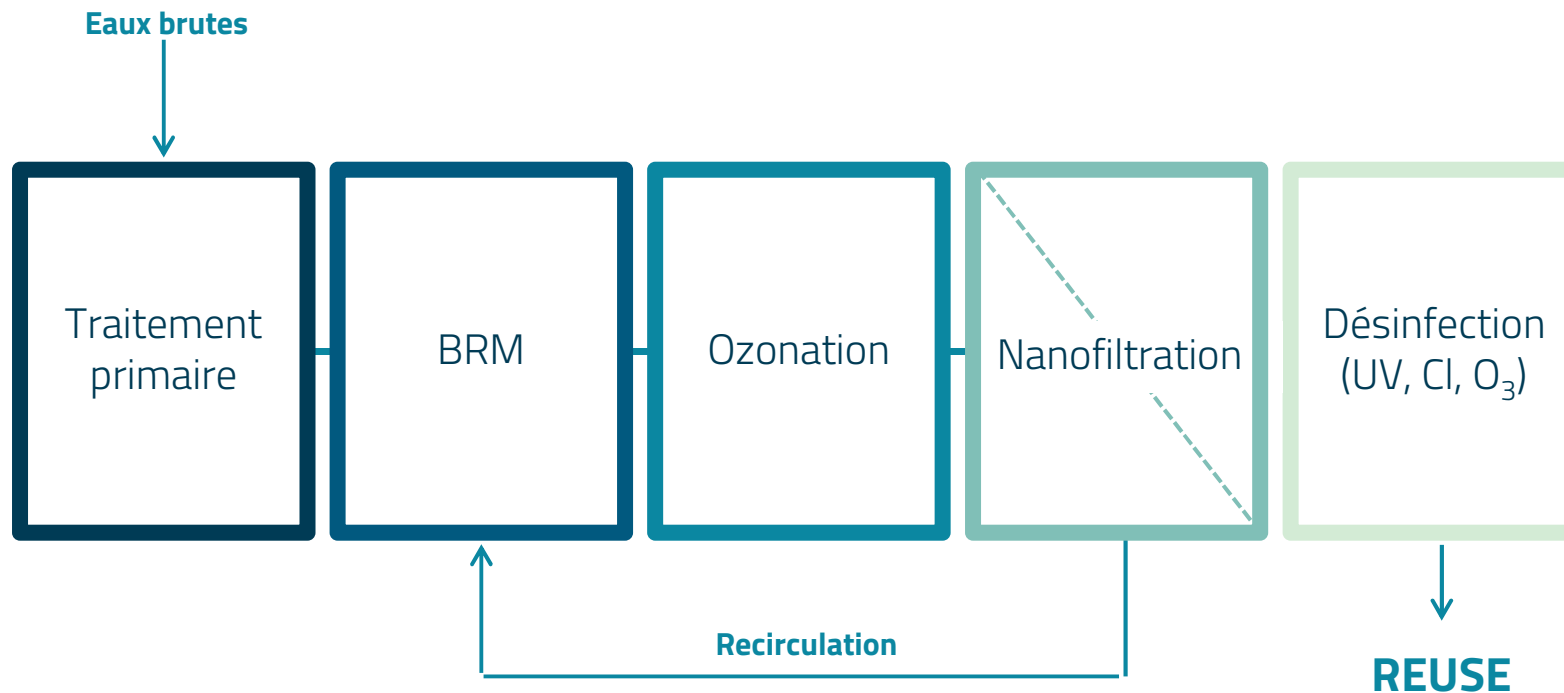
Projet ANR JCJC “SAWARE”

Procédé de traitement avancé des eaux usées sans rejet liquide : vers une réutilisation des eaux usées sûre et durable



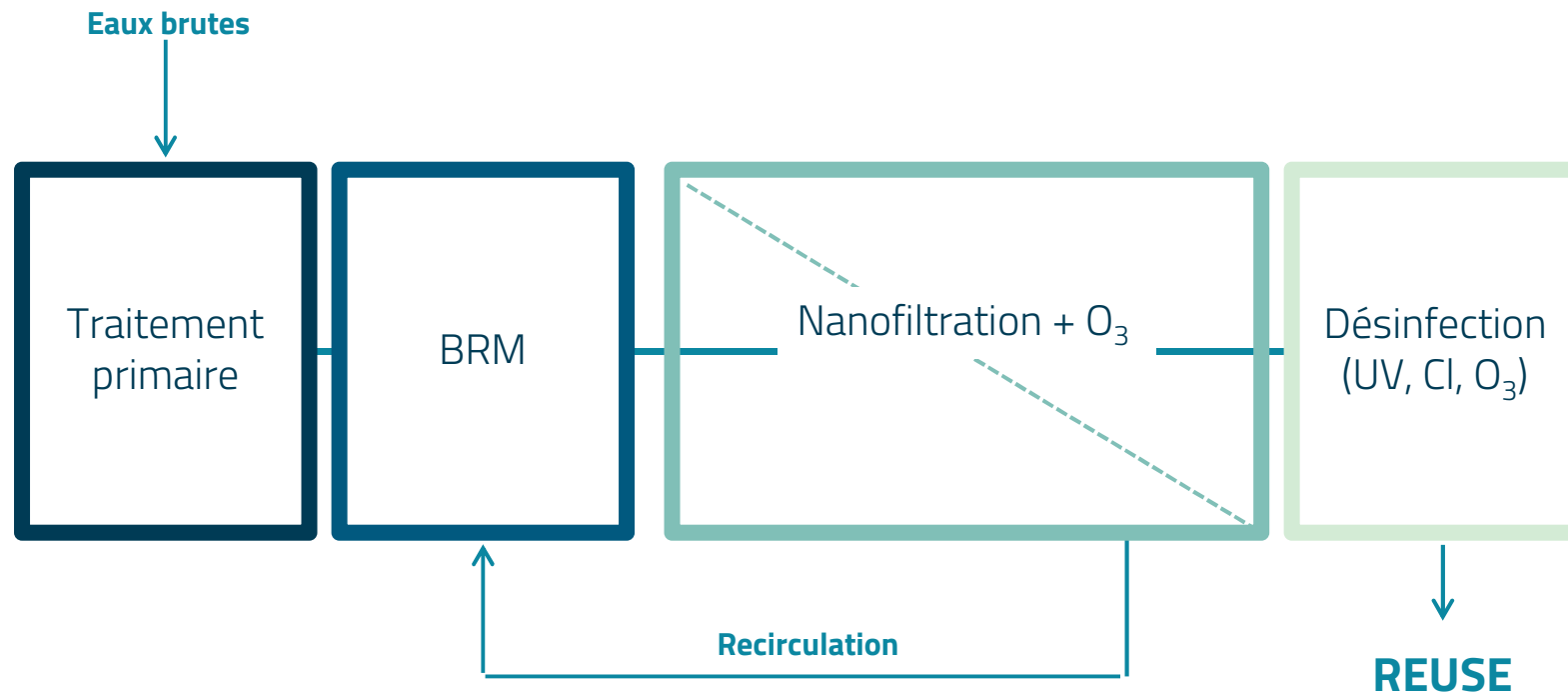
Réutilisation des eaux usées urbaines

Filière à zéro rejet liquide – ANR SAWARE



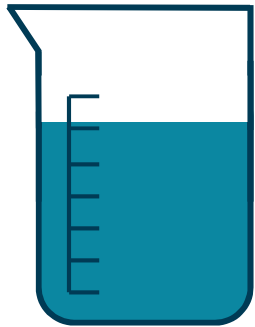
Réutilisation des eaux usées urbaines

Filière à zéro rejet liquide – ANR SAWARE

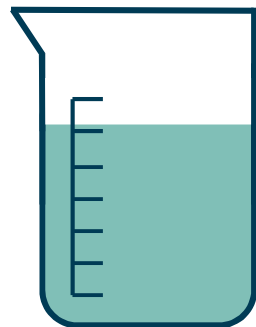


Démarche et problématique

Deux matrices



Eau milli-Q
(EMQ)



Effluent de BRM

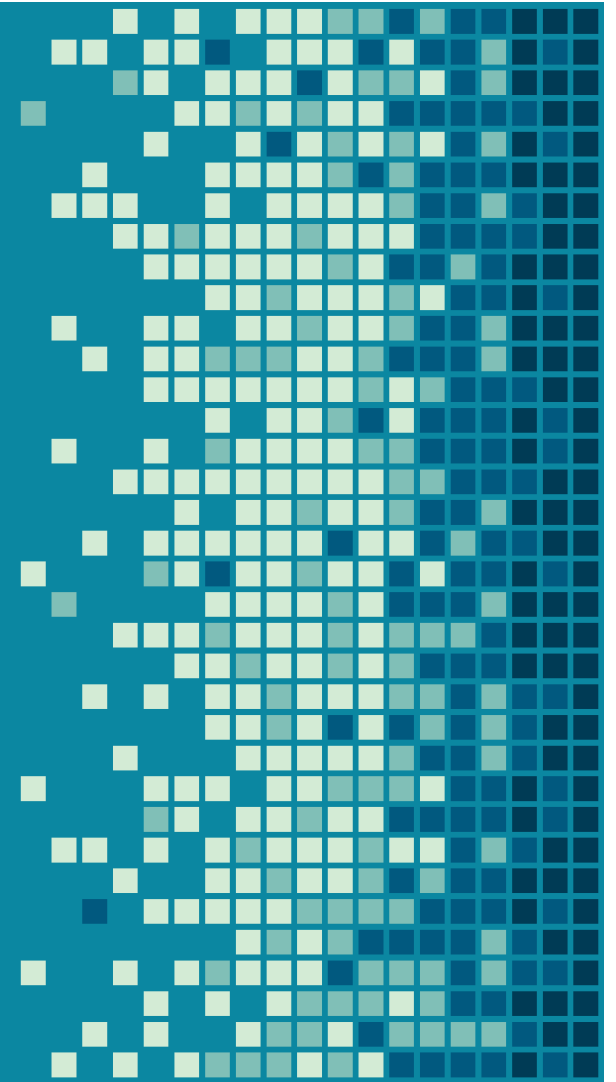
Questions scientifiques








- Rétention des molécules cibles et colmatage en NF ?
- Influence d'une ozonation préliminaire ?
- Rétention des sous-produits d'oxydation ?
- Qualité de l'effluent ?



Matériel et méthodes

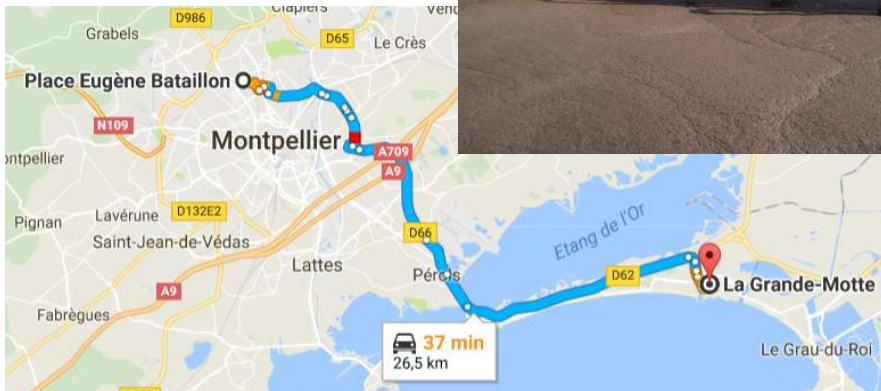


Molécules cibles

		MW g.mol ⁻¹	kO ₃ mol.l ⁻¹ .s ⁻¹	LogK _{ow}	Charge à pH=7
Acétaminophène (ACT)		NF 90 151	6,5 x 10 ⁶	0,45	neutre
Carbamazépine (CBZ)		236	3,0 x 10 ⁵	2,45	neutre
Terbutryne (TER)		241	?	3,5	neutre
Sulfaméthoxazole (SUL)		253	2,5 x 10 ⁶	0,89	-
Tétracycline (TET) 25		444	1,9 x 10 ⁶	-1,37	neutre



Effluent secondaire



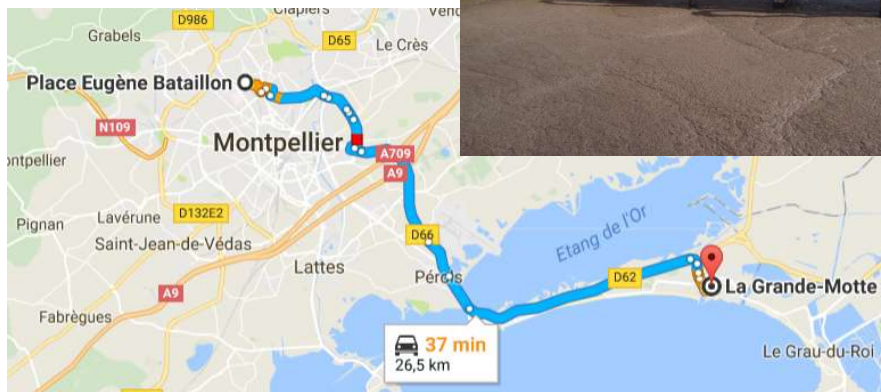
BRM de la Grande-Motte

8 000 – 65 000 E.H.
Membrane plane immergée Kubota®
(SMU RW400) (0,2 µm)
Chlorinated polyethylene (16 240 m²)
Surnageant de BA – Perméat UF

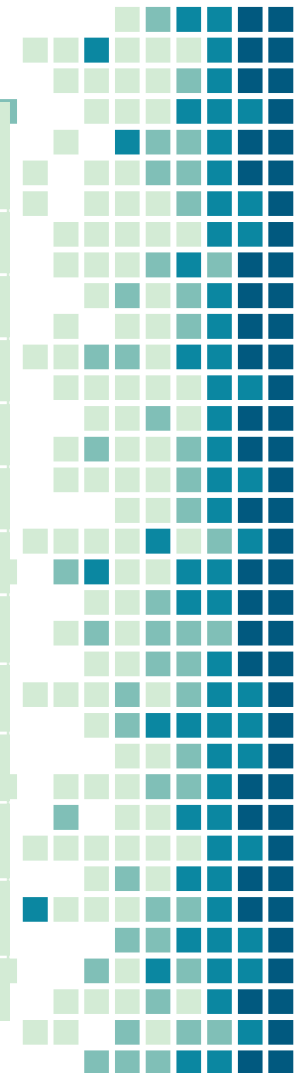
Effluent secondaire
[DCO] = 19,1 ± 2,74 mg/L
[COT] = 6,7 ± 0,95 mg/L
Conductivité = 3,3 ± 0,53 mS/cm
pH = 7,4 ± 0,25
Abs254 = 0,14 ± 0,01



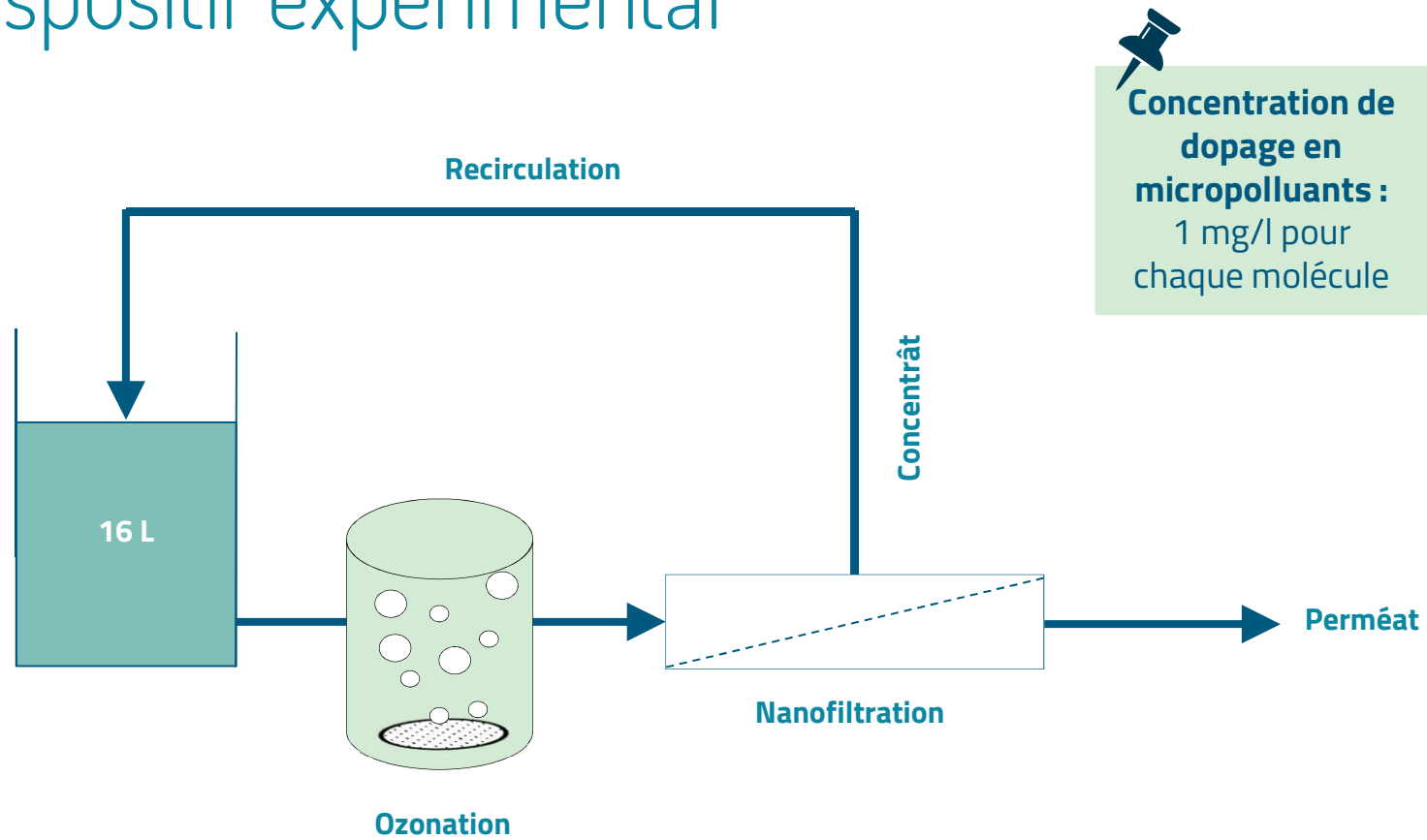
Effluent secondaire



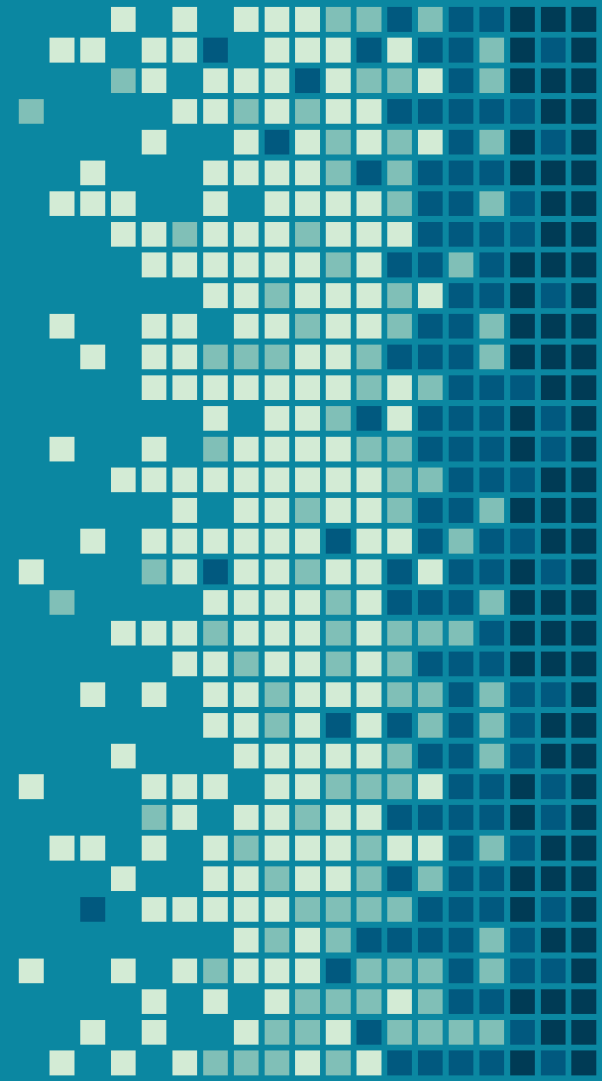
Ions	Moyenne (mg/L)	Ecart type
Na^+	250	107
NH_4^+	1	2
K^+	34	7
Mg^{2+}	49	9
Ca^{2+}	135	17
Cl^-	602	72
NO_2^-	0	0
ClO_3^-	0	0
NO_3^-	7	5
SO_4^{2-}	175	154
PO_4^{3-}	32	43
Br^-	1	0



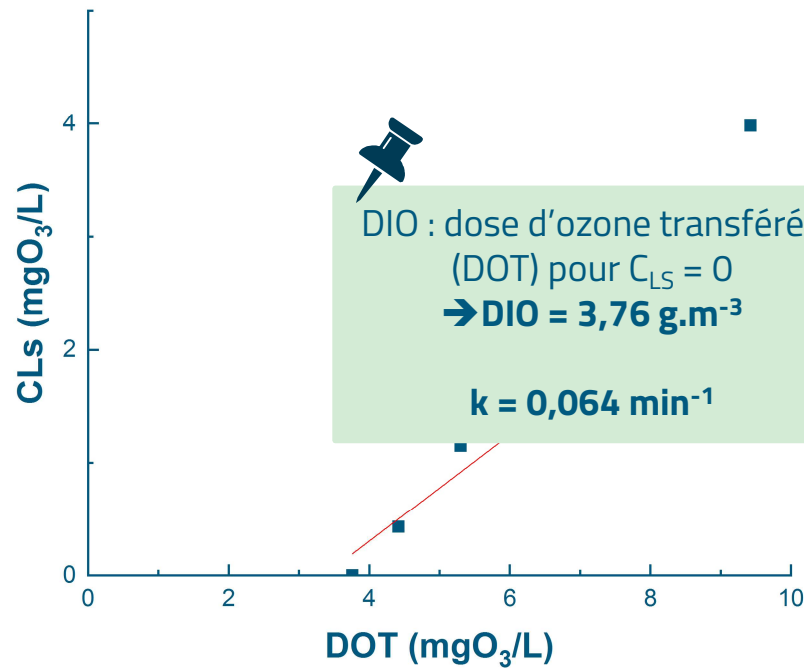
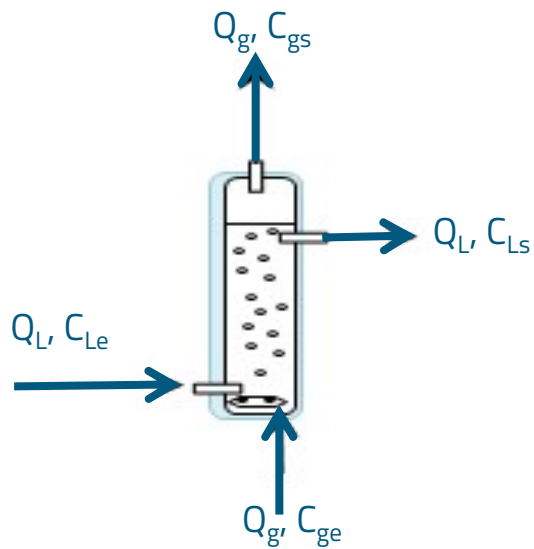
Dispositif expérimental



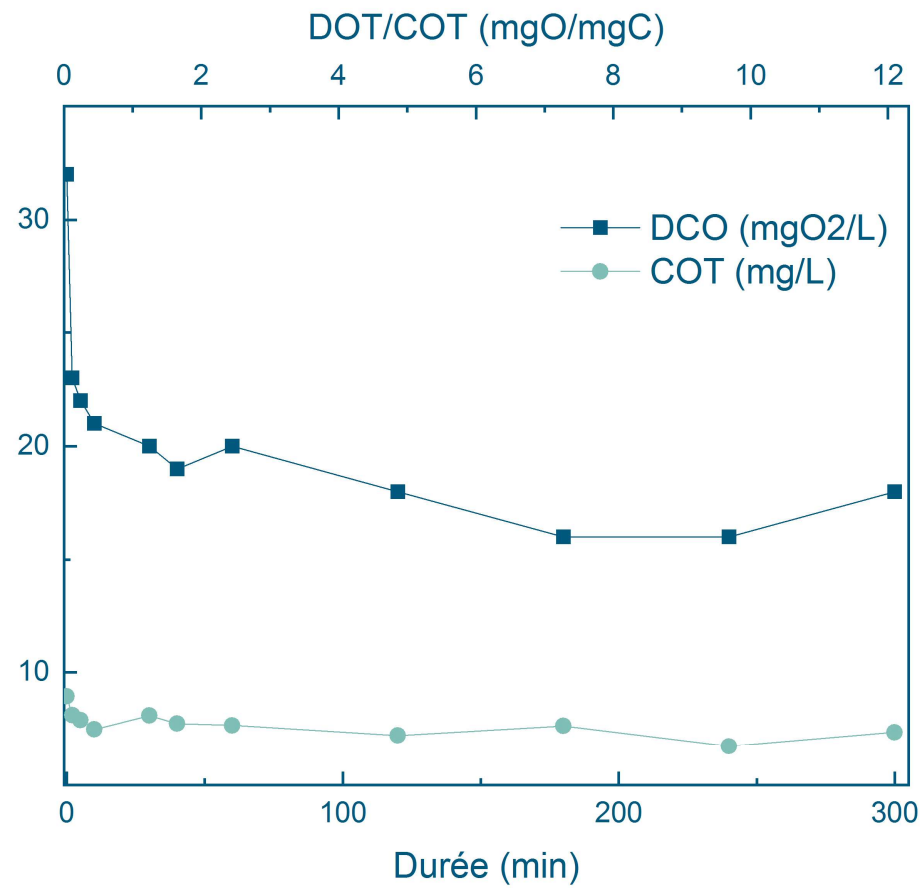
Résultats



Détermination de la Demande Immédiate en Ozone de la matrice réelle



Réactivité de la matrice organique



[O₃] = 5 g/Nm³

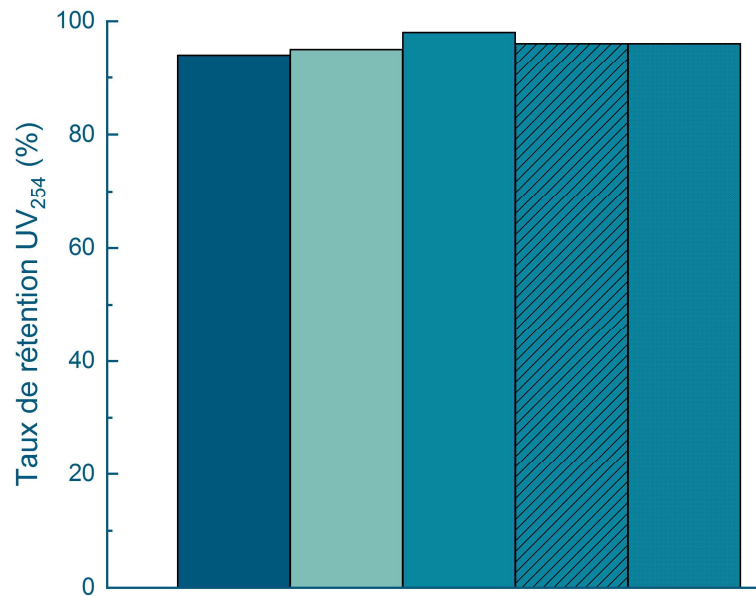
- Présence de MO réfractaire
- Faible minéralisation



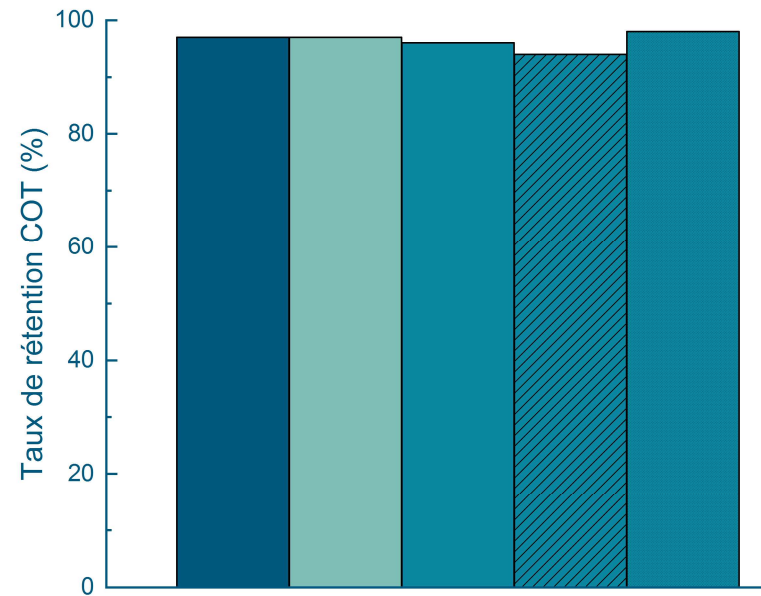
Rétention des paramètres globaux en NF

Y = 80 %

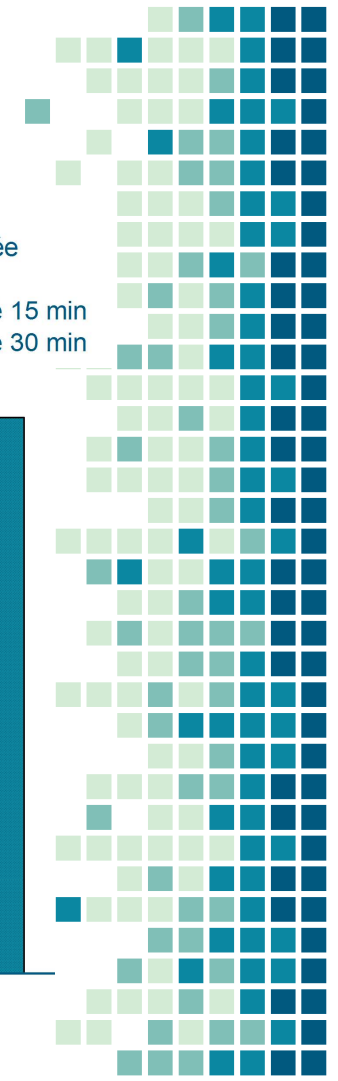
UV



COT



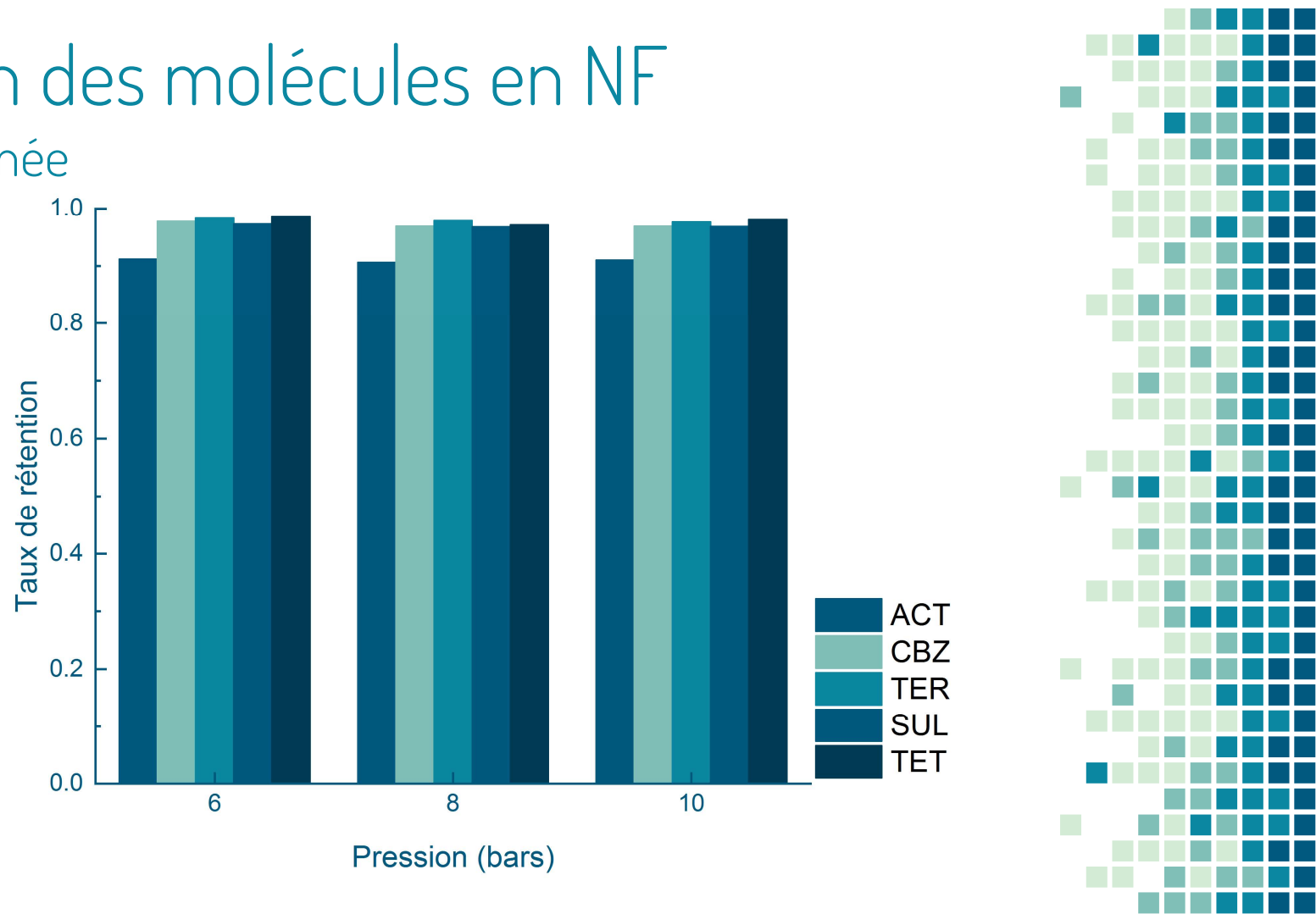
- EMQ
- EMQ ozonée
- BRM
- BRM ozoné 15 min
- BRM ozoné 30 min



Rétention des molécules en NF

EMQ non ozonée

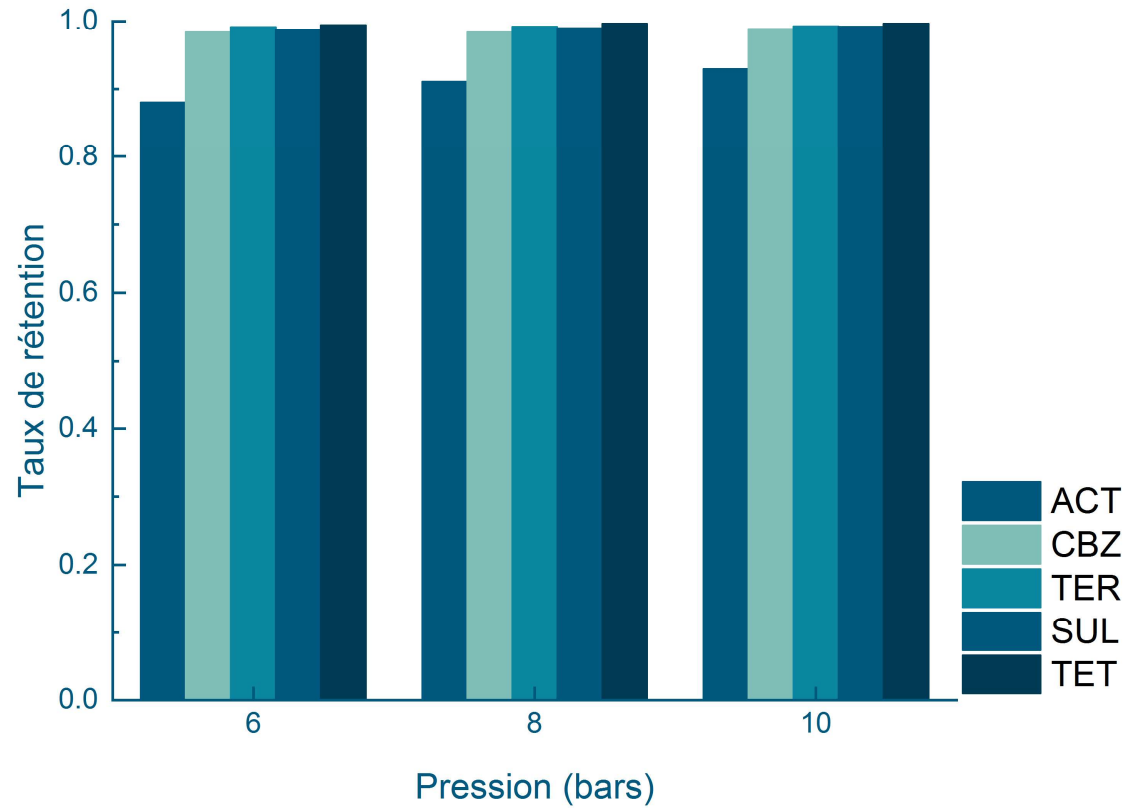
Y = 80 %



Rétention des molécules en NF

Effluent réel non ozoné

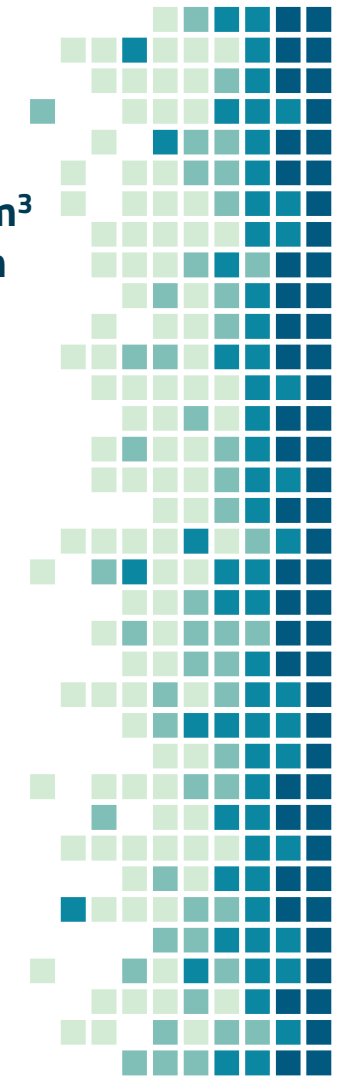
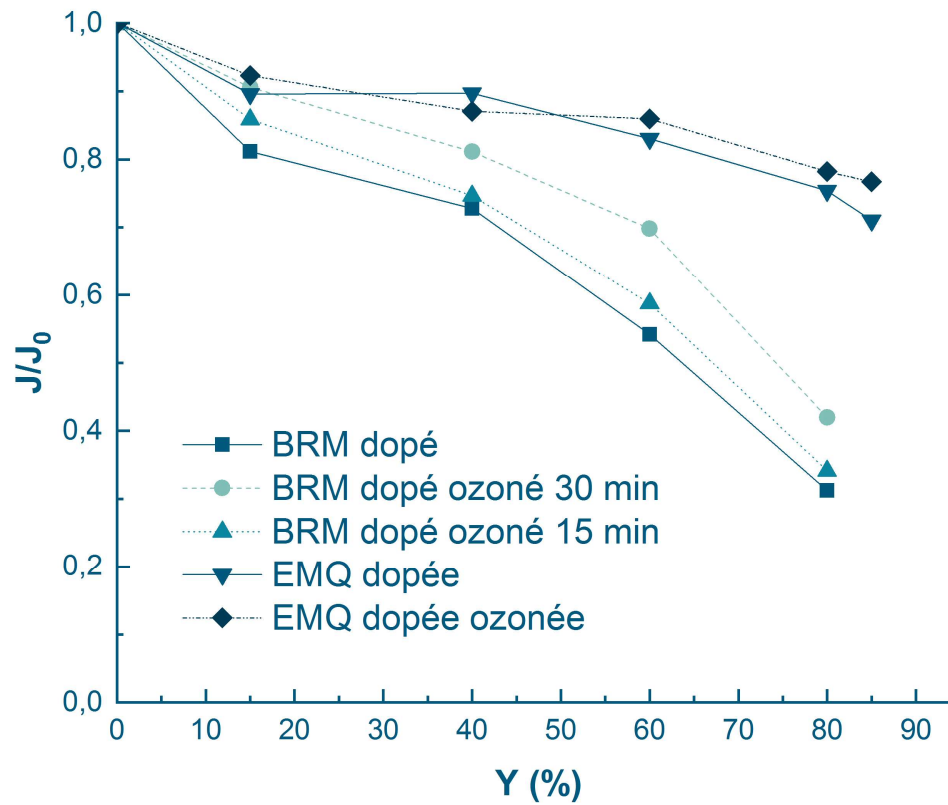
Y = 80 %



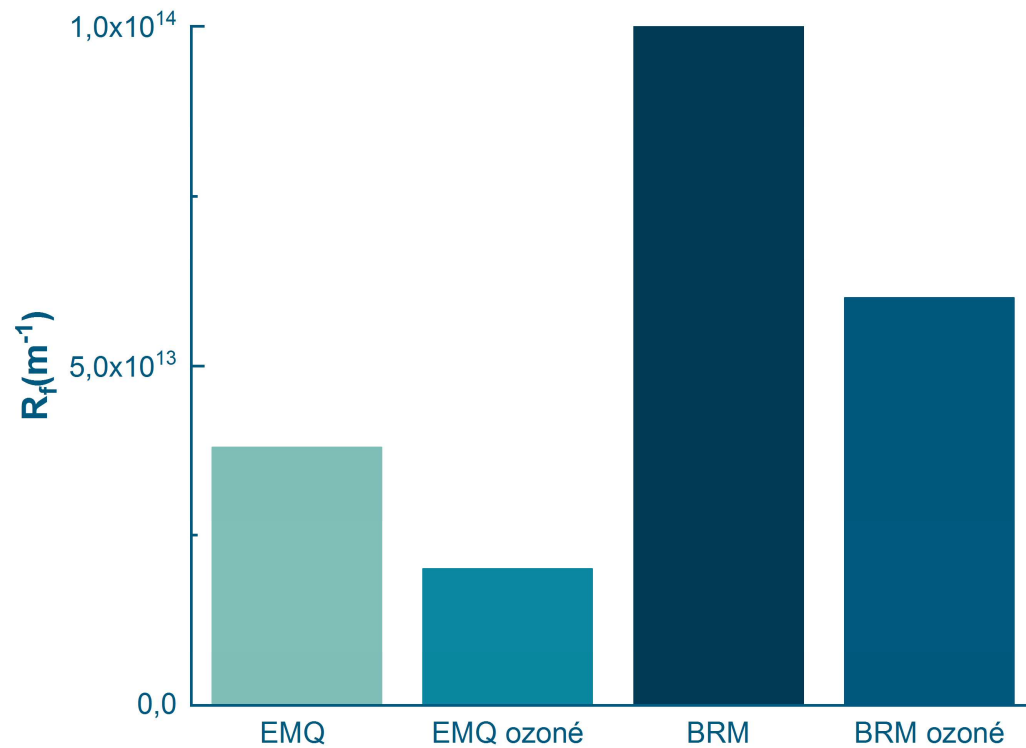
Influence de la matrice sur le flux en NF

PTM = 10 bars


$[O_3] = 5 \text{ g/Nm}^3$
Durée 15 min



Résistance due au colmatage : influence de l'O₃



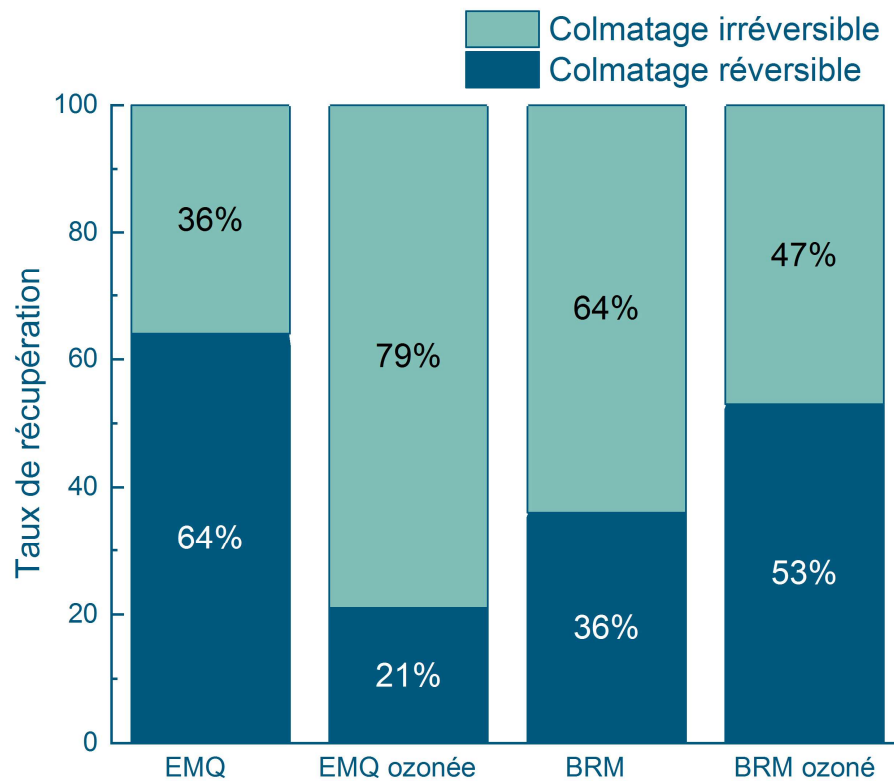
[O₃] = 5 g/Nm³
Durée 15 min


 L'ozonation permet une réduction d'environ 40 % de la résistance du colmatage



Résistance due au colmatage : influence de l'O₃

[O₃] = 5 g/Nm³
Durée 15 min

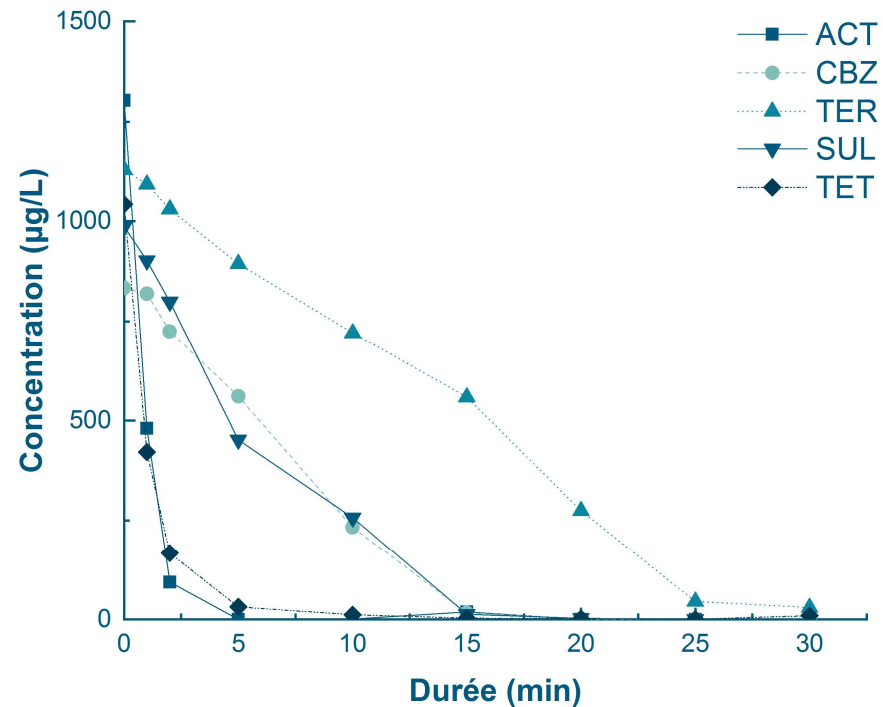


 Augmentation de la part de colmatage réversible sur la matrice réelle ozonée

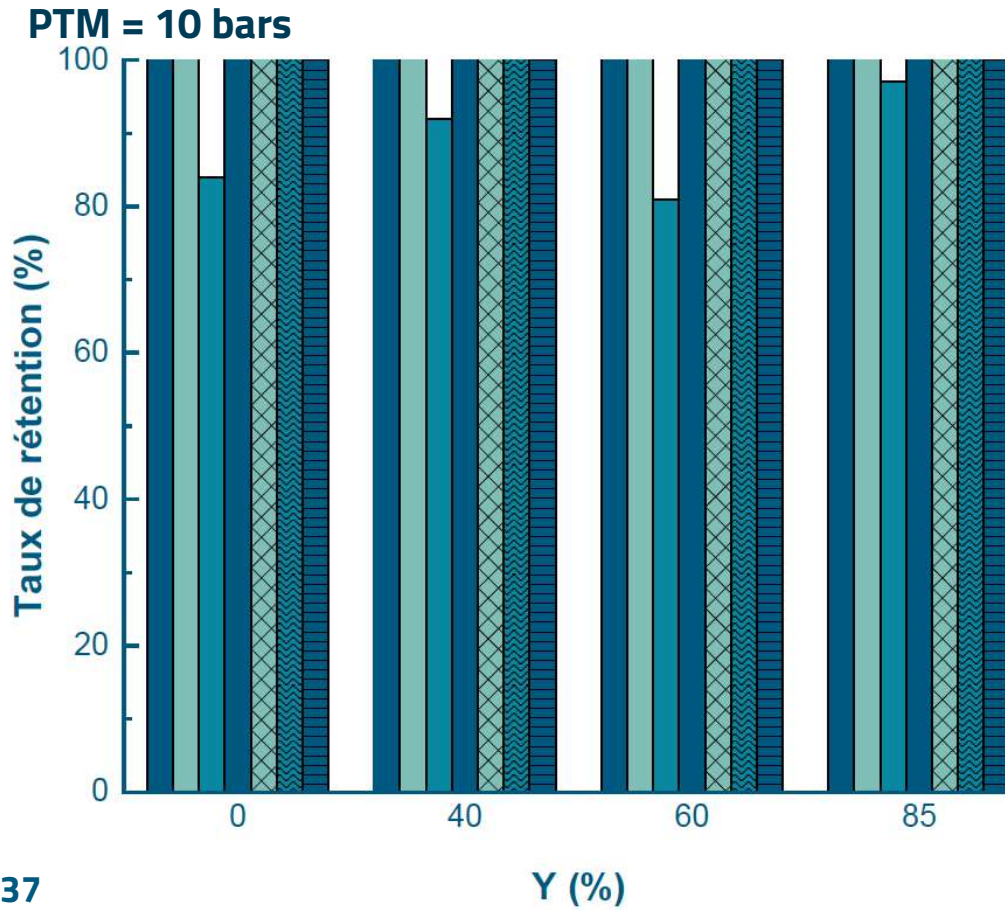


Dégradation des molécules cibles dans la matrice réelle par ozonation

$[O_3] = 5 \text{ g/Nm}^3$
Durée 30 min



Rétention des sous-produits en NF



$[O_3] = 5 \text{ g/Nm}^3$
Durée 15 min

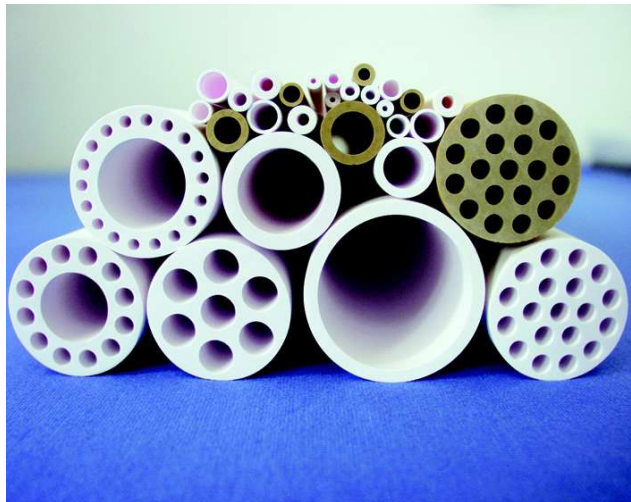
- CBZ
- BQM
- III
- BaQD
- BQD
- I
- BaQD



Bonne rétention des sous-produits en nanofiltration

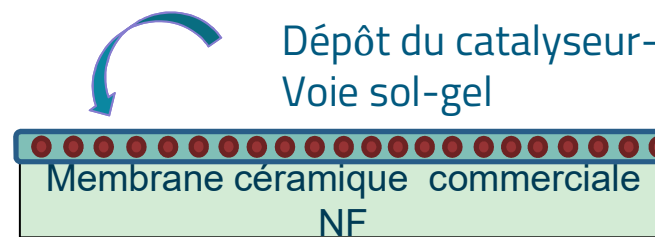


Mise au point d'une membrane NF catalytique



Exemples membranes tubulaires
céramiques (Inopor- IKTS)
<https://www.ikts.fraunhofer.de>

- Choix et synthèse de catalyseurs pour l'ozonation des micropolluants
- Réalisation des dépôts sur les membranes

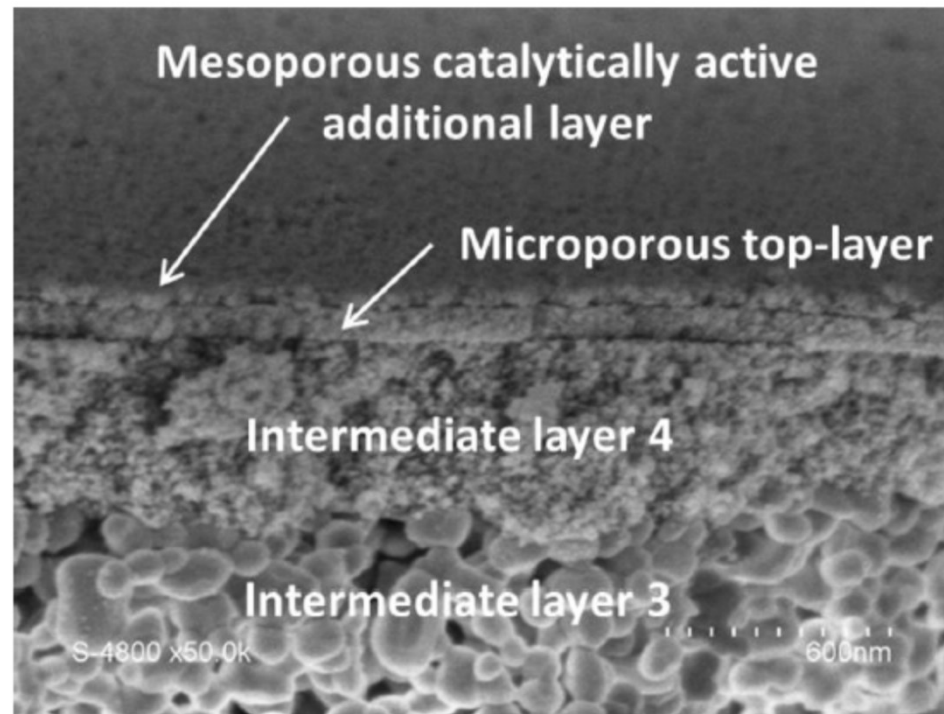


Verrous:

- Maintien de la perméabilité
- Maintien des seuils de coupure (200 et 450 Da)



Mise au point d'une membrane NF catalytique



Mise au point d'une membrane NF catalytique

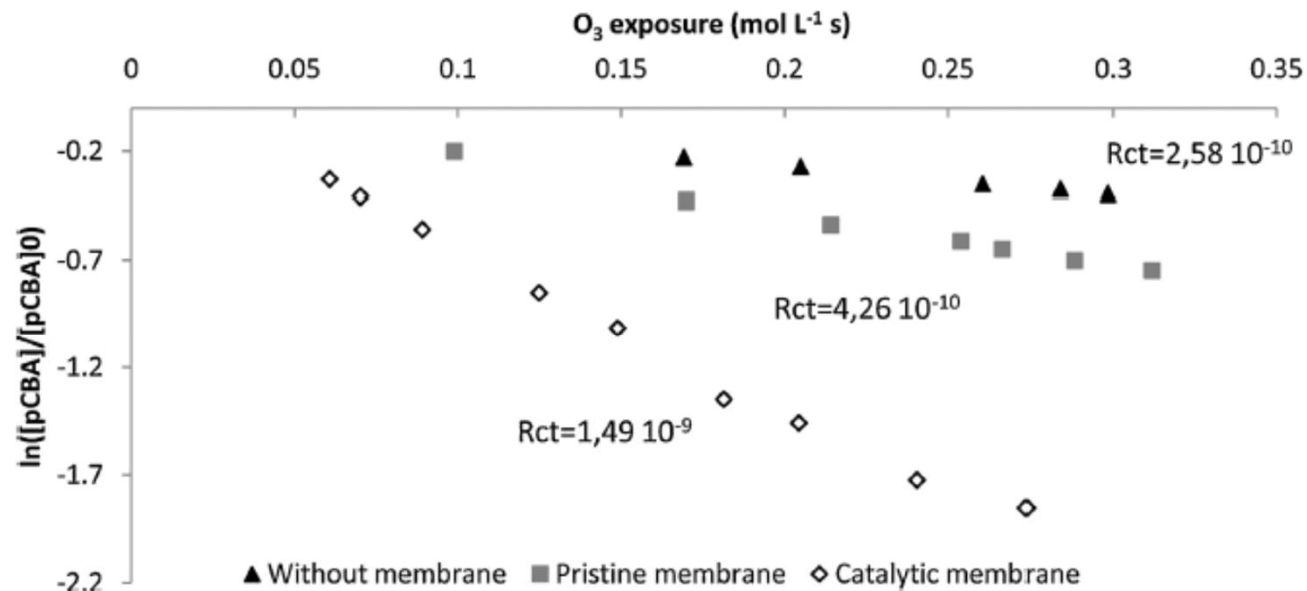


Fig. 7. Quantification of the elimination of the pCBA versus O₃ exposure in the pilot loop for different configurations in order to determine R_{ct} values.

Mansas et al., *Separation and Purification Technology* 236, 2020

Mansas et al., *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, 2020

Amadou Yacouba et al. *Journal of Water Process Engineering* 39, 2021,

Amadou Yacouba et al., *Frontiers in Environment Chemistry*, 2022, <https://doi.org/10.3389/fenvc.2021.798785>

Amadou Yacouba et al., *Membranes*, 2022, <https://doi.org/10.3390/membranes12030341>

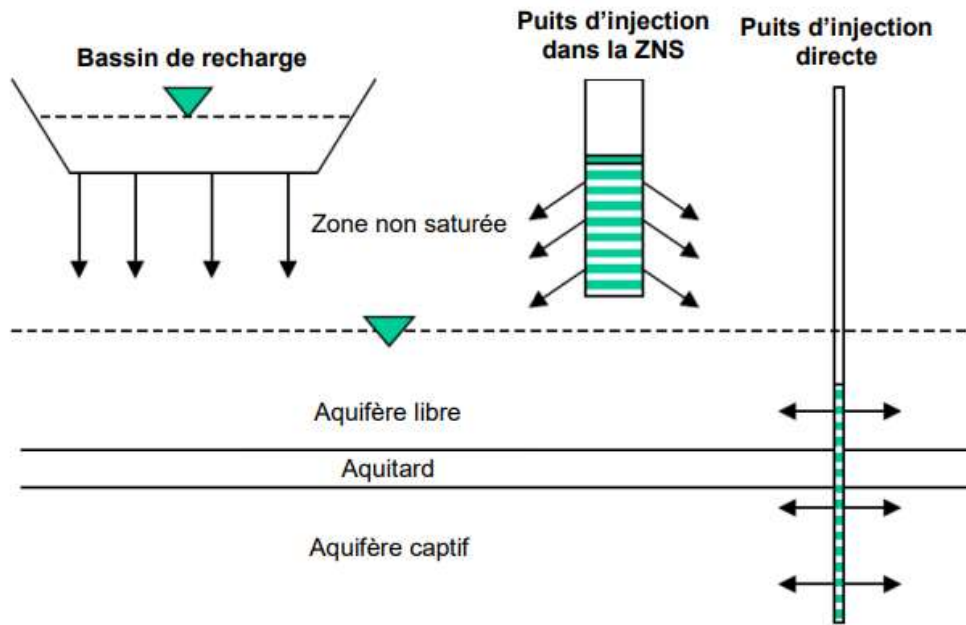


Éléments de réflexion

- Recharge maîtrisée des aquifères (MAR) : élément indispensable pour rendre les territoires résilients face au changement climatique
- Utilisation du sol en place (SAT) : affiner le traitement via les SFN



Éléments de réflexion



Trois principaux dispositifs de recharge artificielle de nappe (US EPA, 2012).



Eléments de réflexion

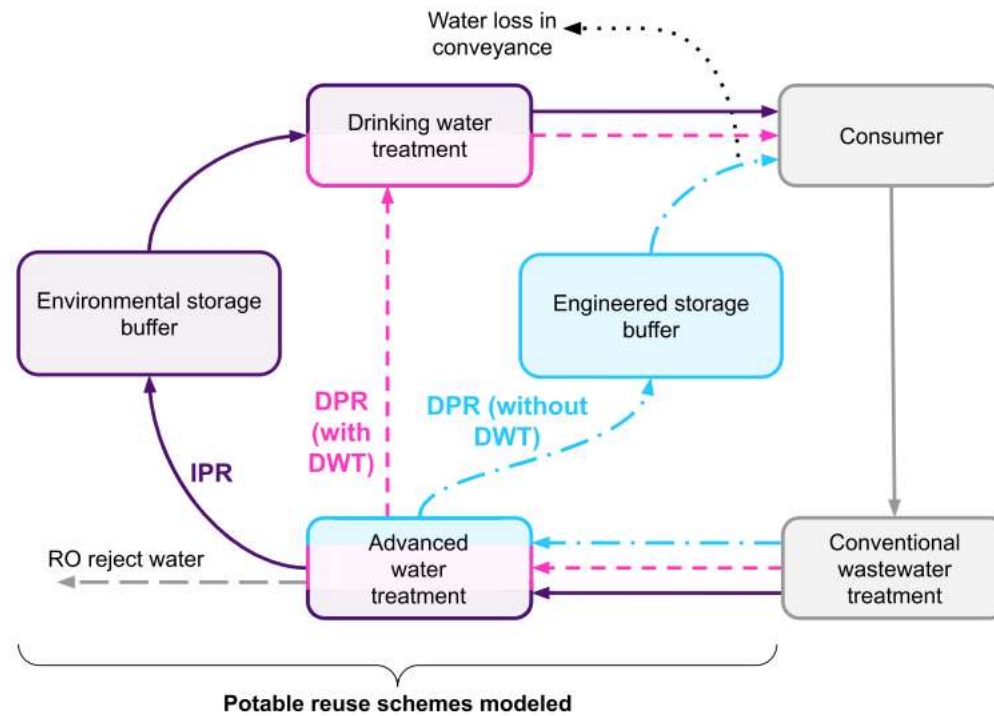


Fig. 1. Flow diagram adapted from Gerrity et al. (2013) to show the three potable reuse schemes modeled in this study, including the water losses considered in modeling. IPR = indirect potable reuse; DPR = direct potable reuse; DWT = drinking water treatment.



Avis de l'Anses
Saisine n° 2012-SA-0255 :
Les eaux utilisées pour la recharge
doivent respecter, a minima, les
limites suivantes :

MES : < 10 mg.L⁻¹
Turbidité : < 5 NFU ;
COT : < 10 mg.L⁻¹

Tableau III. Extrait des contraintes imposées par la réglementation californienne pour la recharge de nappes utilisées pour l'approvisionnement en eau potable avec des eaux usées traitées (California Department of Public Health, 2014).

Paramètres	Type de recharge	
	Surface	Subsurface
Traitement minimum des eaux avant recharge	Au moins, une étape de filtration : Coagulation et filtration afin que l'eau filtrée ait une turbidité ≤ 2 NTU (24 h) OU Micro, ultra, nano filtration ou osmose inverse afin que l'eau filtrée ait une turbidité ≤ 0,2 NTU (24 h) ET une étape de désinfection Au chlore avec CT ≥ 450 mg.min ⁻¹ .L ⁻¹ et temps de contact ≥ 90 min OU Tout autre procédé ayant démontré une inactivation ou élimination d'au moins 99,999 % de bactériophage MS2 F-spécifique ou virus de la poliomyélite dans les eaux usées ET coliformes totaux ≤ 2,2 NPP.100 mL ⁻¹ (moyenne sur 7 jours)	
Abattement minimum des micro-organismes pathogènes	12 log pour les virus entériques, 10 log pour les kystes de <i>Giardia</i> , 10 log pour les oocystes de <i>Cryptosporidium</i> Abattement à obtenir en au moins 3 étapes, chacune ne pouvant abattre moins de 1 log et plus de 6 log L'étape de recharge peut être prise en compte dans le calcul des abattements (voir valeur par défaut ci-dessous)	
Crédit d'élimination en fonction du temps de transfert dans la zone saturée : si étude avec traceur ajouté si traceur intrinsèque si modélisation numérique si modélisation analytique	1,0 log réduction virus / mois 0,67 log réduction virus / mois 0,50 log réduction virus / mois 0,25 log réduction virus / mois	
Composés azotés dans les eaux de recharge	Nt ≤ 10 mg.L ⁻¹ Contrôle deux fois par semaine	
COT dans les eaux de recharge	$COT \leq \frac{0,5}{RWC} \text{ mg.L}^{-1}$ Contrôle une fois par semaine	COT ≤ 0,5 mg.L ⁻¹ Contrôle une fois par semaine
Contaminants chimiques réglementés dans les eaux de recharge	Respect des valeurs de référence dans les EDCH pour les contaminants réglementés inorganiques, les contaminants chimiques organiques, les sous-produits de désinfection et le plomb et le cuivre. Contrôle une fois par trimestre Respect des valeurs de référence dans les EDCH pour les contaminants réglementés secondaires Contrôle une fois par an	
Autres contaminants à analyser dans les eaux de recharge et les eaux souterraines rechargées	Respects des niveaux de notification pour les substances toxiques prioritaires et autres contaminants jugés pertinents pour le site de recharge Contrôle une fois par trimestre	
Temps de transfert dans la nappe	Au moins égal à 2 mois	
Puits de surveillance	Mise en place d'au moins 2 puits de surveillance en aval de la zone de recharge et en amont des puits de captage	

Nt : azote total ; COT : carbone organique total ; RWC : Proportion d'eau recyclée



Eléments de réflexion

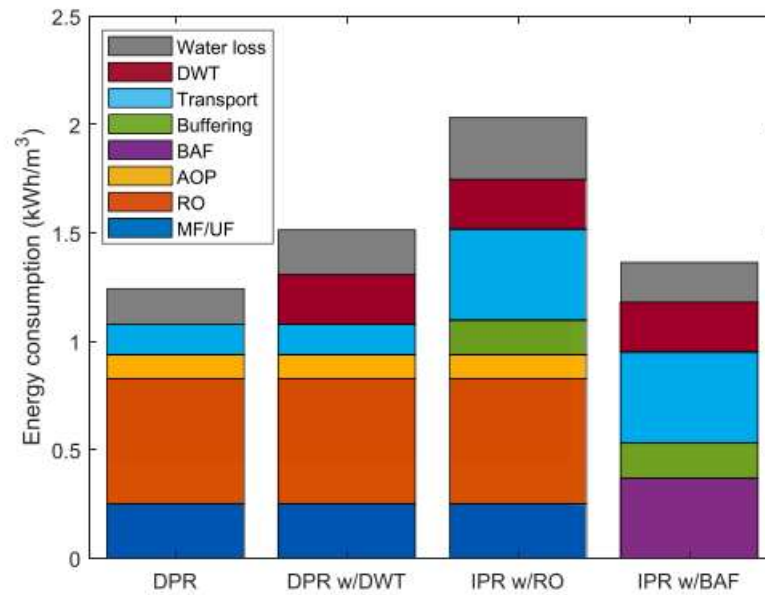


Fig. 3. Estimated energy requirement of several reuse schemes, broken down by process. "Water loss" represents the energy used by other processes to treat water that is ultimately lost through leakage in local pipe networks. DWT = drinking water treatment; BAF = biologically active filtration; AOP = advanced oxidation process; RO = reverse osmosis; MF = microfiltration; UF = ultrafiltration.



Eléments de réflexion

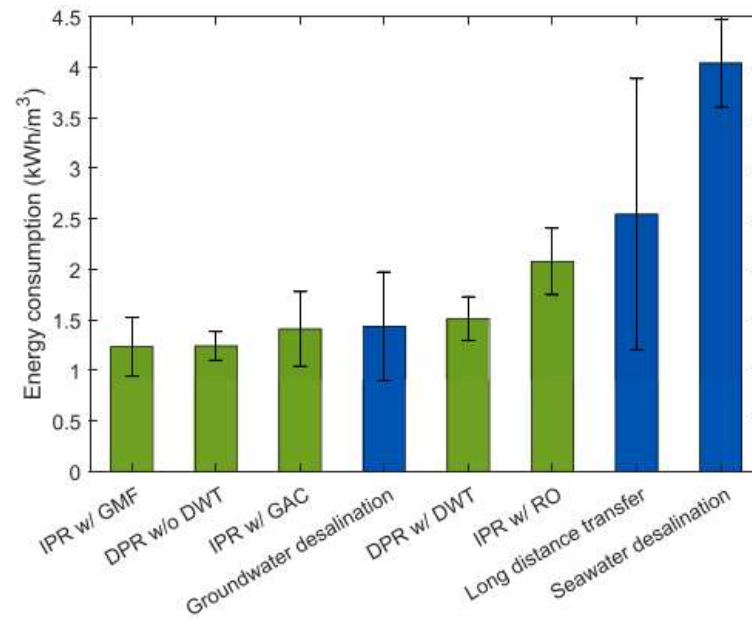


Fig. 4. Estimated energy consumption ranges for reuse schemes (in green) and other supply augmentation options (in blue). DPR = direct potable reuse; IPR = indirect potable reuse; GMF = granular media filtration; SAT = soil aquifer treatment; GAC = granular activated carbon; DWT = drinking water treatment; RO = reverse osmosis. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



Projet “Recherche et Société(s)” AQUIREUSE

Etude de la faisabilité technologique de la recharge d'aquifère à partir d'une eau usée traitée via le suivi de paramètres physico-chimiques, de micropolluants et de la perception du risque par les usagers



Partenaires

- IEM : Julie Mendret (coordinatrice), Stephan Brosillon, Loubna Aftane-Kartane
- PROMES : Gael Plantard, Vincent Goetz, Emmanuel Hernandez
- CHROME : Corinne Le Gal La Salle, Raphael Khaska, Patrick Verdoux, Nicolas Bouvier, Karine Weiss



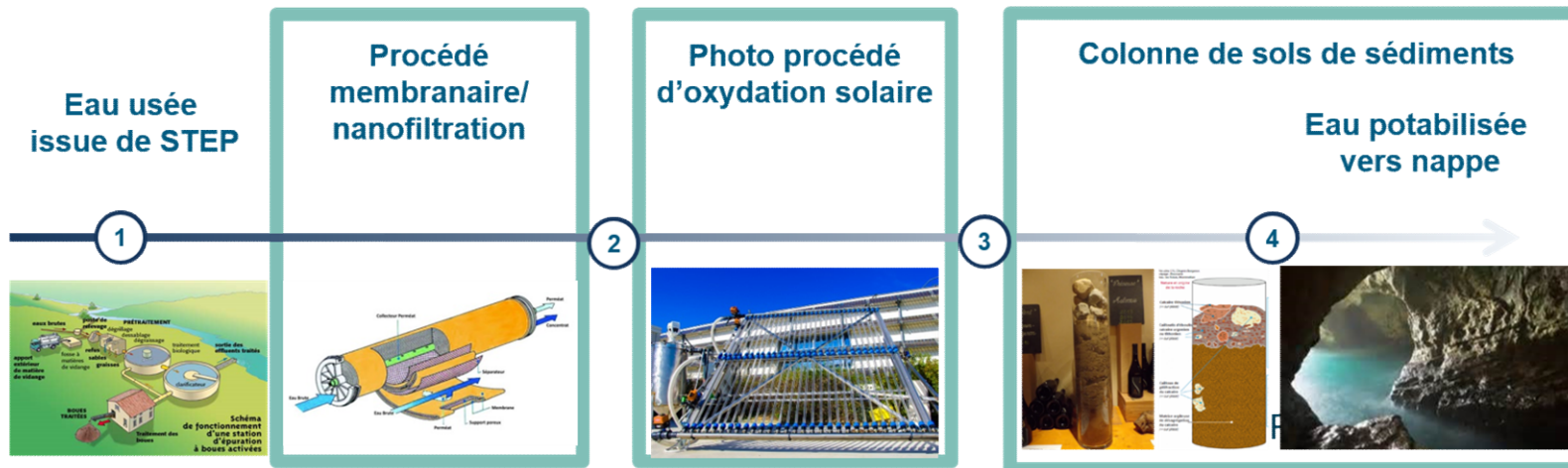
Volet I : Evaluation globale de la filière dans la région Occitanie

Tache 1.1. : Investigation des sites potentiels et Evaluation de l'impact sur les sols

Tache 1.2 : Etude socio économiques : Evaluation et perceptions des risques, impacts socio-économiques

Tache 1.3 : Evaluation du potentiel économique en Région Occitanie

Volet II : Filière de traitement des eaux usées pour la recharge de nappe phréatique



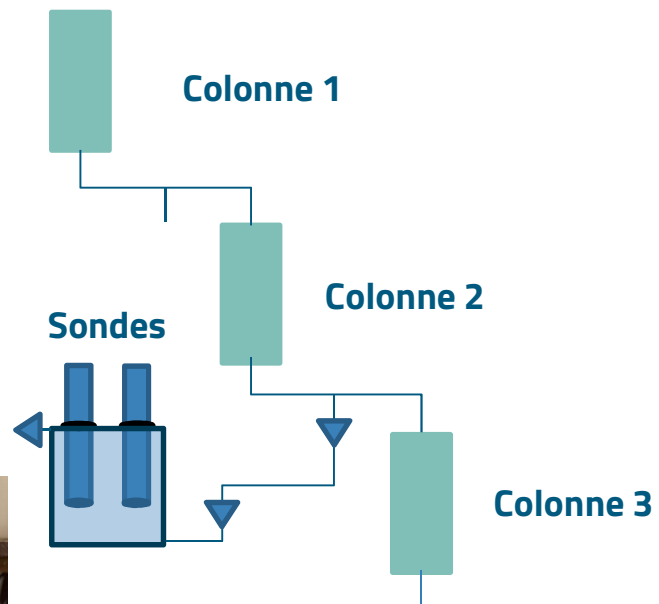
Volet III : Analyses, suivis et évaluation des performances de la filière (Prélèvements 1,2,3,4)

Tache 3.3 : Evaluation de l'efficacité de traitement biotique

Tache 3.2 : Evaluation de l'efficacité de traitement abiotique : analyse micropolluants et caractéristiques des eaux usées

Tache 3.4 : Evaluation des caractéristiques des sols en pré et post utilisation en colonne.

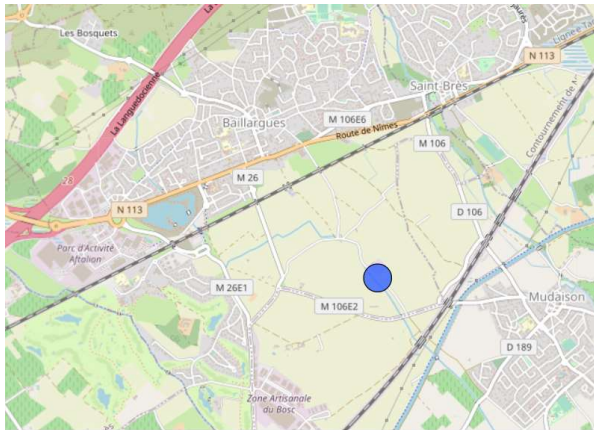
AQUIREUSE



Paramètres	Expérience courte (préliminaire)	Expérience longue
Durée	6 jours d'infiltration	21 jours d'infiltration
Type d'eau	Eau spikée avec 1µg/L de solution produits pharmaceutiques/pesticides	Effluent de STEU équipée d'un MBR sans autre traitement complémentaire
Sédiment	Issu de la carrière de Bellegarde Conservé plusieurs années Sédiment plutôt sableux	Aux environs du Mas Blanc Fraîchement récolté Sédiment plutôt limoneux
Volume de pore total du montage	1720 mL	3400 mL
Volume eau infiltrée/jour	700 mL	2000 mL
Débit du montage	80 mL/h	280 mL/h
Hauteur colonne	81 cm	99 cm
Insertion de l'eau	Colonne immergée pendant 9 heures	Colonne immergée pendant 8 heures
Ecoulement de l'eau	Par gravité	Par gravité

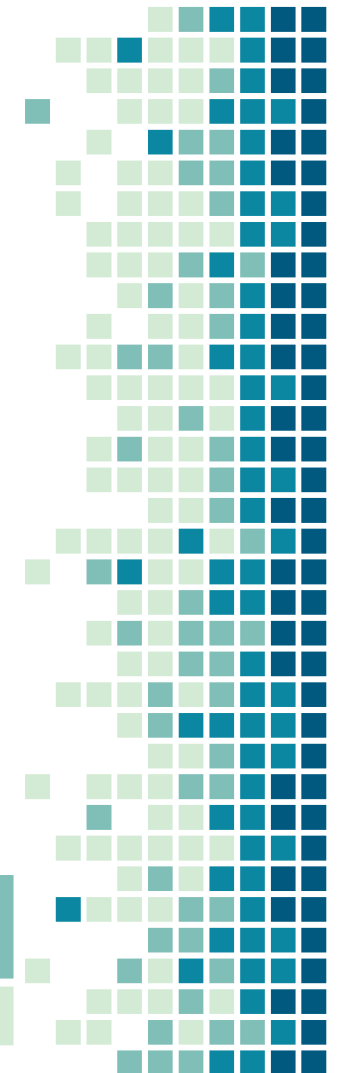


Effluent

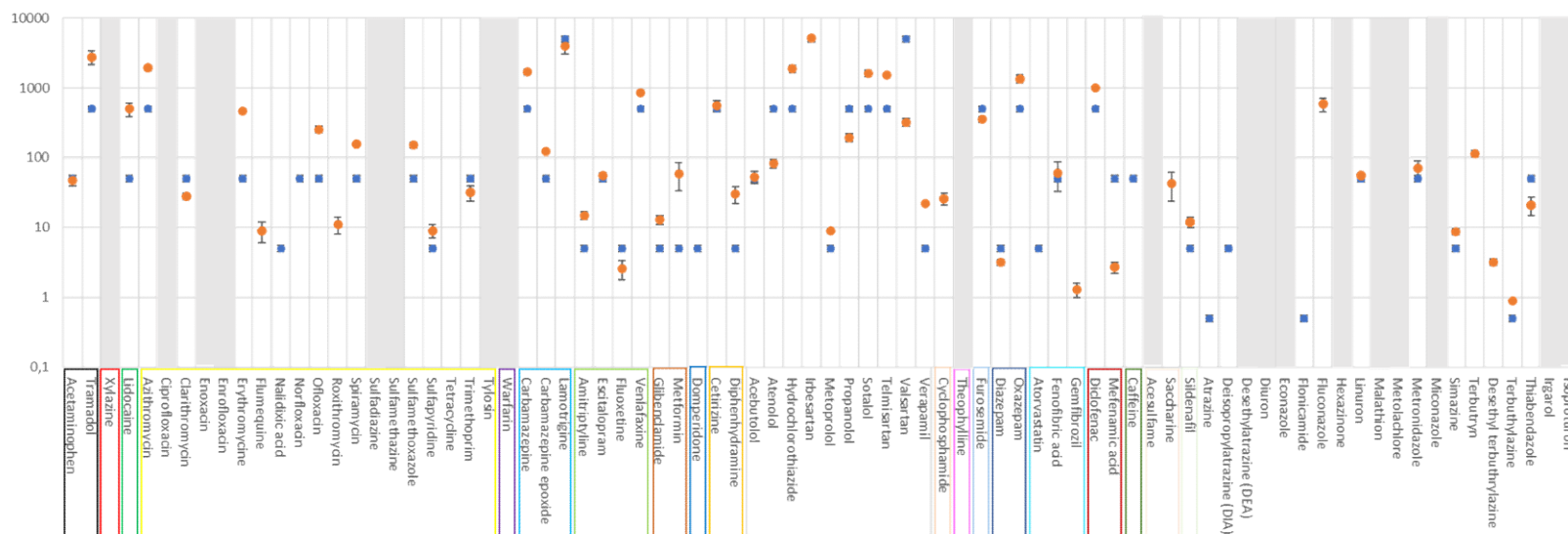


Station Baillargues – Saint Brès	
Capacité nominale	20 000 EH
Charge maximale en entrée	10 506 EH
Débit moyen	1407 m ³ /j
Percentile 95	2107 m ³ /j
Conformité avec la législation	Oui

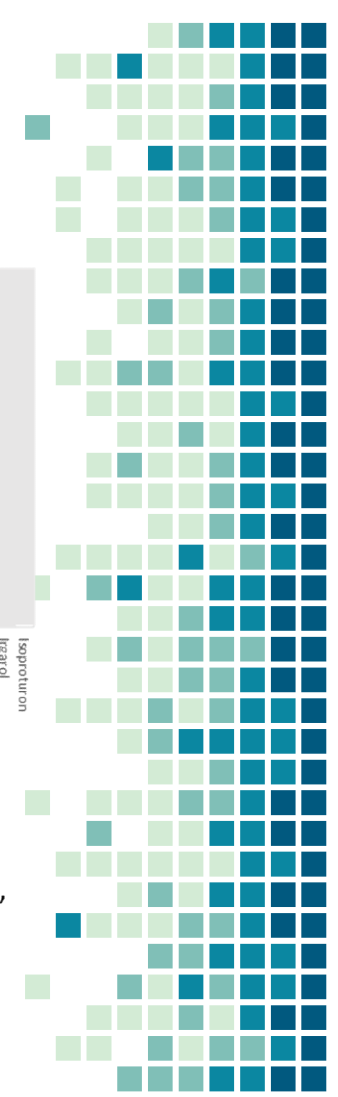
BRM	Type de filtration	Matériau du filtre	Taille de pore	Surface de membrane	SDI
	Ultrafiltration	PVDF	0,035 µm	7605 m ²	2,5



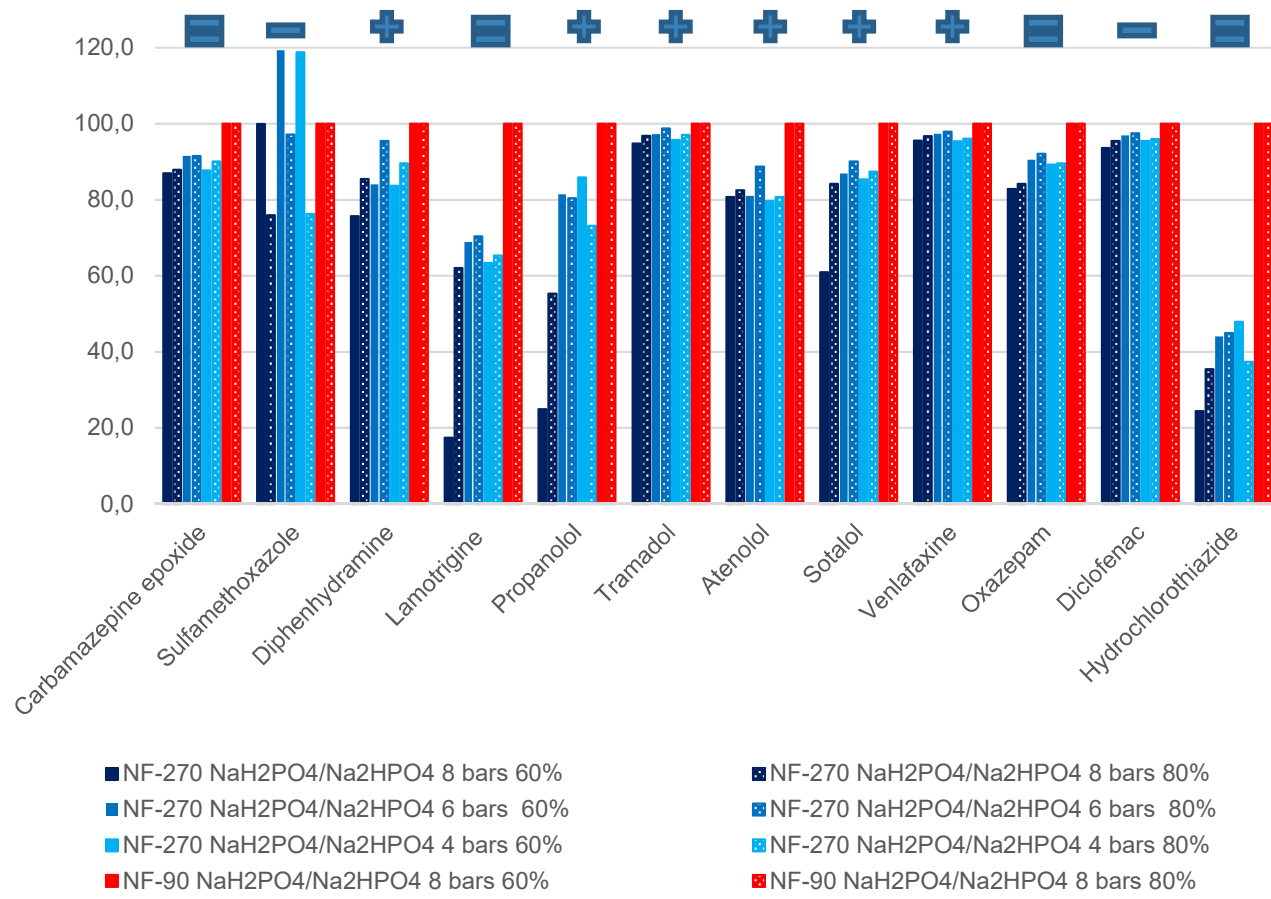
Concentration en produits pharmaceutiques et pesticides



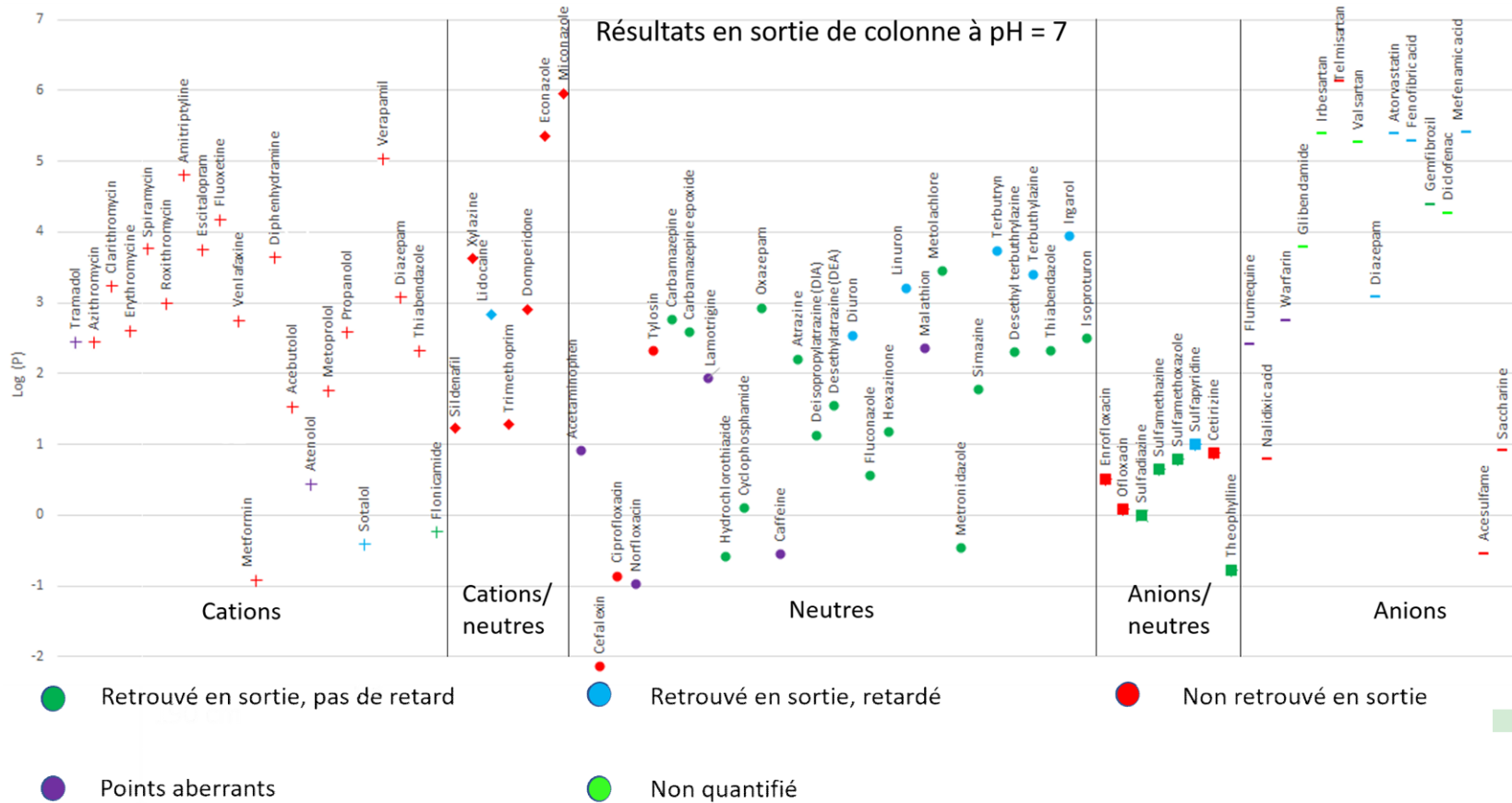
Analgésique, **antalgique**, **antiarythmique**, **antibiotique**, **anticoagulant**, **anticonvulsif**, **antidépresseur**, **antidiabétique**, **antiémétique**, **antihistaminique**, antihypertenseur, **antinéoplasique**, **bronchodilatateur**, diurétique, hypnotique, **anticholestérol**, **anti-inflammatoire**, stimulant, **édulcorant**, **vasodilatateur**, pesticides (sans cadre)



Résultats rétention NF (mol. 250-300 Da)



Résultats expérience courte (eau spikée)



Projet Défi Clé W0c “COMPAQUI”

Comparaison de filières de traitement d'eaux usées pour la recharge d'aquifères, compréhension des mécanismes institutionnels pour la réussite d'un projet de REUT
Living Lab Clairac (66)



Partenaires

- IEM : Stephan Brosillon (coordinateur), Julie Mendret
- PROMES : Gael Plantard
- HSM : Linda Luquot, Geoffroy Duporte, Maria Helena Gomez Hernandez
- Geoffrey Carrere





Merci pour votre
attention