

STEP DE FRIBOURG

Etude préliminaire Micropolluants

Essais pleine échelle

*Dosage de charbon actif en poudre sur une cellule
Biofor® - nitrification*

STEP de Fribourg

RAPPORT FINAL

Septembre 2018

	Version A	Version B	Version C
Nom du document	114183_Ra01_Essais MP_Rapport final_20171211.docx	114183_Ra01b_Essais MP_Rapport final_20180926.docx	
N° projet	114183.101	114183.101	
Date	11.12.2017	26.09.2018	
Auteur(s)	Marie Horisberger (Triform) 	Marie Horisberger (Triform)	
Visa	Alain Berset (Triform) 		
Collaborateur(s)	Roman Aeby (STEP de Fribourg) Mario Folly (STEP de Fribourg) Adriana Gonzalez Ospina (SUEZ) Jean-Michel Grenaingaire (SUEZ) Jeromine Albertini (Suez) Alain Berset (Triform) Raphaël Casazza (Triform)	Adriana Gonzalez Ospina (SUEZ) Jean-Michel Grenaingaire (SUEZ) Jeromine Albertini (Suez)	
Maître d'ouvrage	Ville de Fribourg	Ville de Fribourg	
Distribution	Ville de Fribourg Service de l'environnement Fribourg (SEn) VSA, plateforme micropoll	Ville de Fribourg Service de l'environnement Fribourg (SEn) VSA, plateforme micropoll	
Remarques / Modifications		Analyses thermogravimétriques	

Résumé

Suite à la révision de la LEaux et de l'OEaux et selon la planification cantonale fribourgeoise, la STEP de Fribourg devra être équipée d'un traitement des micropolluants à l'horizon 2025. Dans ce contexte, la Ville de Fribourg a mandaté le bureau Triform SA pour une étude préliminaire. Au cours de l'étude de variante, la pertinence de réaliser des essais de dosage de charbon actif en poudre (CAP) sur les biofiltres nitrifiants existants a été relevée. Ces essais ont donc pris place à la STEP de Fribourg de novembre 2016 à juillet 2017 et font l'objet du présent rapport.

Le but des essais était de vérifier la possibilité d'utiliser les ouvrages existants comme réacteur de contact pour un procédé avec CAP, tant au niveau de l'efficacité de traitement que des conséquences en termes de paramètres opérationnels. Des objectifs de vérification de la capacité de rétention du charbon par le filtre ont également découlé du contexte particulier de la STEP de Fribourg, avec des biofiltres nitrifiants de type Biofor® situés en dernière étape de traitement (après la biologie à boues activées et la décantation finale).

Un des huit Biofor® en activité a été équipé pour permettre le dosage automatique de charbon et de coagulant (chlorure ferrique). Le charbon utilisé a été sélectionné en laboratoire, il s'agit du Norit SAE Super. Un suivi du débit, de la turbidité, de la température et de l'absorbance UV₂₅₄ en entrée et en sortie du Biofor® test a été réalisé.

Des campagnes de dosage et de prélèvements pour analyses des micropolluants à 0, 1.5, 15 et 10 gCAP/m³ ont été réalisées. Ces dosages correspondent en moyenne à 0, 0.2, 2.2 et 1.4 gCAP/gCOD. Les prélèvements ont été réalisés avant la décantation primaire, puis en entrée et sortie du Biofor® test. Lors de la campagne à l'état initial, des abattements moyens de 17% et 4% ont été mesurés sur les boues activées et le Biofor® test respectivement. Des abattements entre 75% et 83% ont été mesurés sur le Biofor® test pour un dosage de 10 gCAP/m³ et entre 82% et 91% pour un dosage de 15 gCAP/m³. Ces dosages permettent donc d'atteindre l'abattement de 80% entre l'entrée et la sortie de la STEP exigé par l'OEaux. L'effet de la recirculation du charbon actif évacué avec les eaux de lavages du Biofor® en tête de décantation primaire ainsi que de la recirculation des eaux de sortie de la nitrification vers les bassins à boues activées a été ressenti tant sur les rendements de cette étape que sur ceux du Biofor® test ; une amélioration du rendement au cours des campagnes est notée.

Au cours des essais, aucune perturbation de la nitrification n'a été observée en lien avec le dosage de charbon. De même, les normes de rejet en MES n'ont pas été dépassées, bien qu'une charge totale MES+CAP supérieure aux valeurs de dimensionnement ait été appliquée. Une tendance à l'augmentation de la turbidité et des MES en sortie a toutefois été notée lors des périodes de dosage, bien que les amplitudes restent inférieures à certaines variations observées en dehors des périodes de dosage. Des analyses pour estimer la part de charbon dans les MES (analyses thermogravimétriques) ont été réalisées dans le cadre d'un projet du VSA en collaboration avec la Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW). Les résultats indiquent une part de 17 ± 2 % de charbon dans les MES.

Durant les essais, les intervalles de lavage du Biofor® test n'ont pas dû être modifiés, et aucune accumulation indésirable de charbon n'a été constatée. Les pressions sous-planchers sont restées stables et dans l'ordre de grandeur observé en opération normale.

En conclusion, l'utilisation des Biofor® comme réacteurs de contact pour un procédé de traitement des micropolluants avec charbon actif en poudre semble être adéquat dans le contexte de la STEP de Fribourg. Les résultats relatifs à la part de charbon actif contenu dans les MES en sortie sont encore en attente et feront l'objet d'un complément au présent rapport. Ces résultats serviront de base pour évaluer la possible nécessité d'une étape de filtration finale avant le rejet à l'exutoire.

Zusammenfassung

Die Revision des GSchG und der GSchV, sowie die Planung des Kantons Freiburg sehen vor, dass die ARA Freiburg bis 2025 mit einer zusätzlichen Stufe zur Behandlung der Mikroverunreinigungen ausgestattet wird. In diesem Zusammenhang hat die Stadt Freiburg das Ingenieurbüro Triform SA beauftragt, eine Vorstudie durchzuführen. Im Zuge der Variantenstudie wurde die Notwendigkeit von Versuchen der Dosierung von Pulveraktivkohle (PAK) auf die bestehenden nitrifizierenden Biofiltern klar. Die Durchführung dieser Versuche an der ARA Freiburg erfolgte von November 2016 bis Juli 2017 und ist Teil dieses Berichts.

Ziel war, einerseits die Möglichkeit zu untersuchen, die bestehenden Bauwerke als Kontaktreaktor mit PAK Dosierung zu verwenden und andererseits die Leistungsfähigkeit und die operationellen Parameter zu bestimmen. Ausserdem musste auf Grund der besonderen Konfiguration der ARA Freiburg, mit nitrifizierenden Biofiltern des Typs Biofor® als letzte Etappe (nach Belebungsverfahren und Nachklärung), die Rückhaltungskapazität der Filter in Bezug auf die PAK ermittelt werden.

Einer der Acht bestehenden Biofor®-Filter wurde mit einer automatischen Dosierung von PAK und Koagulationsmittel (Eisenchlorid) ausgestattet. In Laborversuchen wurde die Norit SAE Super als PAK ausgewählt. Durchflussmenge, Trübung, Temperatur und UV- Absorption bei 254nm am Ein- und Ausgang des Filters wurden gemessen.

Versuchsreihe mit Dosierungen von 0, 1.5, 15 und 10 g PAK / m³ wurden realisiert. Dies entspricht im Mittel etwa 0, 0.2, 2.2 und resp. 1.4 g PAK / gDOC. Proben zur Bestimmung der Mikroverunreinigungen wurden vor der Vorklärung, sowie im Ein - und Ausgang des Biofor®-Tests genommen. Im Ist-Zustand wurden Eliminationsraten von im Mittel 17% im Belebungsverfahren und 4% im Biofor®-Test beobachtet. Raten zwischen 75% und 83% mit einer Dosierung von 10 g PAK / m³, beziehungsweise zwischen 82% und 91% mit einer Dosierung von 15 g PAK / m³ wurden beobachtet. Der durch die GSchV vorgeschriebene Reinigungseffekt von 80% in der gesamten Anlage (zwischen Einlauf und Auslauf der ARA) wird mit diesen Dosierungsmengen erreicht. Die Rückführung eines PAK-Anteils durch sowohl das Rückspülwasser des Biofor®-Tests in den Eingang der Vorklärung, als auch das nitrifizierte Abwasser in die Biologie zeigten eine Verbesserung der Eliminationsraten im Belebtschlamm und im Biofor®-Test.

Während der Versuche wurde keine Störung der Nitrifikation im Biofor®-Test durch die PAK beobachtet. Die Abflusswerte von den gesamten ungelösten Stoffen (GUS) wurden ebenfalls eingehalten, obwohl die Belastung von GUS+PAK die Dimensionswerte überschritt. Eine Tendenz der Erhöhung der Trübungs- und GUS-Werte im Auslauf wurde während der Dosierung erfasst, auch wenn die Schwankung geringer war als manche Variationen ausserhalb der Versuche. Im Zuge eines VSA-Projektes in Zusammenarbeit mit der Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) wurden thermogravimetrische Analysen zur Bestimmung des Anteils von PAK am GUS-Abfluss durchgeführt ; der Kohleanteil in GUS ist $17 \pm 2 \%$.

Die Rückspülfrequenz des Biofor®-Tests wurde während der Versuche nicht verändert. Keine unerwünschte Anreicherung von Kohle wurde bemerkt. Der Betriebsdruck blieb stabil und im Rahmen der Werte aus dem normalen Betrieb ohne PAK-Dosierung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Benutzung von Biofor®-Filtern als Kontaktreaktoren für die Elimination von Mikroverunreinigungen mit Pulveraktivkohle im Kontext der ARA-Freiburg als geeignet erscheint. Es muss einzig noch geprüft werden, wie hoch ist der Anteil an Aktivkohle an den GUS im Ablauf. Ein ergänzender Bericht wird dies erläutern und die Notwendigkeit einer zusätzlichen Filtration vor der Einleitung abwägen.

Remerciements

Triform SA tient à remercier les différents acteurs ayant pris part à la mise en place et au bon déroulement des essais réalisés, notamment :

Messieurs Roman Aeby, Mario Folly ainsi que mesdames et messieurs les membres du personnel de la STEP de Fribourg pour leur engagement et leur disponibilité sur le terrain, sans qui ces essais n'auraient pas pu être réalisés.

Madame Adriana Gonzalez Ospina et Monsieur Jean-Michel Grenaingaire, SUEZ, pour leur participation à la conception et au suivi des essais ainsi que pour leur support technique.

Madame Jérphine Albertini, SUEZ, pour son investissement dans la mise en œuvre des essais.

Monsieur Erwan Lotode pour son assistance technique lors du montage et de la mise en service des installations.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	3
Zusammenfassung	4
Remerciements	5
Liste des abréviations	10
Références	11
1. Introduction	1
1.1 La STEP de Fribourg	1
1.2 Contexte et but des essais	3
2. Déroulement des essais	4
2.1 Planification	4
2.2 Sélection du charbon	5
2.3 Description des installations	6
2.3.1 Biofiltres nitrifiants Biofor®	6
2.3.2 Instrumentation	7
2.3.3 Dosage du CAP	8
2.3.4 Dosage du FeCl ₃	9
2.4 Mesures et analyses	10
2.4.1 Organisation des prélèvements	10
2.5 Méthodes	11
2.5.1 Analyses des paramètres classiques	11
2.5.2 Analyses de l'UV ₂₅₄ en laboratoire	11
2.5.3 Analyses des micropolluants	11
2.5.4 Choix des substances et règles de calcul du rendement en micropolluants	12
2.5.5 Evaluation de la part de CAP dans les MES	13
3. Résultats	14
3.1 Données générales	14
3.1.1 Paramètres généraux	14
3.1.2 Analyses standards STEP 24h	14
3.1.3 Analyses standards MP 48h	16
3.2 Taux d'élimination des micropolluants	18
3.2.1 Concentrations en entrée de la STEP et limites de quantification	18
3.2.2 Performances de la chaîne de traitement actuelle	20
3.2.3 Performances du traitement des micropolluants du Biofor® test	20
3.2.4 Performance globale (STEP + Biofor® test)	22
3.3 Dosage du CAP	24
3.3.1 Dose en fonction du débit et recirculation hydraulique	24
3.3.2 Dosage en fonction du COD	24

3.3.3	Réflexions sur le dosage escompté à pleine échelle	26
3.4	Effet du dosage de CAP sur la nitrification	26
3.5	Suivi des MES et de la turbidité en sortie	29
3.5.1	Capacité de filtration	29
3.5.2	Analyses MES en laboratoire, bilans 48h	29
3.5.3	Turbidité et sonde MES online	31
3.5.4	Photos des préfiltres d'analyses	33
3.5.5	Quantification des pertes de CAP vers l'exutoire	34
3.5.6	Effet du chlorure ferrique	36
3.6	Monitoring UV₂₅₄ nm	37
3.6.1	Corrélation UV ₂₅₄ nm et micropolluants	37
3.6.2	Corrélation de l'UV ₂₅₄ des sondes et de l'UV ₂₅₄ en laboratoire	39
3.7	Effet du traitement sur le fonctionnement hydraulique du Biofor®	40
3.7.1	Evolution de la pression entre les lavages	40
3.7.2	Pressions au lavage	41
3.7.3	Colmatage et accumulation de charbon	42
3.8	Exploitation	42
4.	Conclusions	42

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Filière eau de la STEP de Fribourg	2
Figure 2	Plan de situation de la STEP de Fribourg. En orange, l'espace disponible pour la réalisation d'un traitement des micropolluants	3
Figure 3	Schéma de principe et instrumentation du Biofor® test	8
Figure 4	Installation de dosage du CAP MOPAK	8
Figure 5	Cuve de stockage du chlorure ferrique	9
Figure 6	Armoire de dosage et poste de dilution pour le chlorure ferrique	9
Figure 7	Matériel utilisé par la DGE pour l'extraction (à gauche) et la LC-MS/MS (à droite)	12
Figure 8	Statistiques des charges en ammonium. Analyses STEP 24h, N=100. Quantiles 25% et 75%.	16
Figure 9	Concentrations et abattement en DCO sur le Biofor® test (61 et 91) par campagne d'analyse MP	17
Figure 10	Concentrations et abattement en COD sur le Biofor® test (61 et 91) par campagne d'analyse MP	17
Figure 11	Concentrations et abattement en P _{tot} sur le Biofor® test (61 et 91) par campagne d'analyse MP	17
Figure 12	Variabilités des concentrations en entrée du décanteur primaire - substances indicatrices. Echantillons des phases 0 à 3, N=12. Quantiles 25% et 75%.	18
Figure 13	Evaluation du critère de quantification pour le calcul des bilans. Echantillons des phases 0 à 3, N=12. Quantiles 25% et 75%.	19
Figure 14	Taux d'épuration dans l'étape de traitement par boues activées (20-61) - Phases 0 à 3	20
Figure 15	Taux d'épuration du Biofor® test (61-91) – Phases 0 à 3	21

Figure 16 Taux d'épuration en micropolluant (moyenne des 12 substances) du Biofor® test (61-91) en fonction du dosage appliqué	21
Figure 17 Taux d'épuration global STEP + Biofor® test (20-91) - Phases 0 à 3	22
Figure 18 Concentrations en micropolluants à l'état initial	23
Figure 19 Concentrations en micropolluants durant la phase 3 - dosage de 10 gCAP/m ³ sur le Biofor® test	23
Figure 20 Concentrations en micropolluants durant la phase 2 - dosage de 15 gCAP/m ³ sur le Biofor® test	24
Figure 21 Corrélation entre l'absorbance UV ₂₅₄ et le COD en entrée du Biofor®, analyses 48h	25
Figure 22 Concentrations et abattement en N-NH ₄ ⁺ sur le Biofor® test (61 et 91) par campagne d'analyse MP	27
Figure 23 Charges en N-NH ₄ ⁺ à l'entrée du Biofor® test (61) par campagne d'analyse MP	27
Figure 24 Température en entrée du Biofor® test (61) par campagne d'analyse MP	27
Figure 25 Concentrations et abattement en MES sur le Biofor® test (61 et 91) par campagne d'analyse MP	30
Figure 26 Comparaison des MES en entrée et sortie de l'étape de nitrification et du Biofor® test	30
Figure 27 Evolution de la turbidité en sortie du Biofor® test pour les différents dosages appliqués	31
Figure 28 Calage de la sonde MES avec les analyses laboratoires	32
Figure 29 Effet des dosages sur la turbidité et les MES en sortie du Biofor® test	32
Figure 30 Préfiltres des prélèvements en entrée (61) et sortie (91) du Biofor® test du 18.04 au 19.04, dosage de 1.5 gCAP/m ³ . Analyses laboratoires : MES ₆₁ = 8 mg/L, MES ₉₁ = 7 mg/L	33
Figure 31 Préfiltres des prélèvements en entrée (61) et sortie (91) du Biofor® test du 20.04 au 21.04, dosage de 10 gCAP/m ³ . Analyses laboratoires : MES ₆₁ = 11 mg/L, MES ₉₁ = 11.5 mg/L	33
Figure 32 Préfiltres des prélèvements en entrée (61) et sortie (91) du Biofor® test du 20.03 au 21.03, dosage de 15 gCAP/m ³ . Analyses laboratoires : MES ₆₁ = 8 mg/L, MES ₉₁ = 8.5 mg/L	33
Figure 33 Relation entre les concentrations CAP et MES dans les eaux de sortie du Biofor® test	35
Figure 34 Relation entre les concentrations CAP dans les eaux de sortie et les vitesses de filtration moyennes	35
Figure 35 Evolution de la turbidité lors de l'ajout de FeCl ₃	36
Figure 36 Corrélation des abattements de la sonde UV ₂₅₄ et des abattements micropolluants selon les analyses laboratoires	37
Figure 37 Evolution des absorbances et du rendement (1.5 gCAP/m ³) - résolution horaire	38
Figure 38 Evolution des absorbances et rendement UV ₂₅₄ au cours des essais – résolution journalière	38
Figure 39 Absorbances UV ₂₅₄ des sondes et mesures laboratoire	39
Figure 40 Rendements UV ₂₅₄ des sondes et mesures laboratoire	39
Figure 41 Evolution des pressions sous-planchers sur le Biofor® test	40
Figure 42 Profil des pressions du Biofor® test durant les phases de lavage à différents dosages de CAP	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Valeurs de rejet et charges de dimensionnement 1989 (valeurs 80%)	1
Tableau 2 Stations de prélèvements	2
Tableau 3 Caractéristiques des eaux de la STEP de Fribourg 2016, valeurs 85%	2
Tableau 4 Calendrier des essais	4
Tableau 5 Caractéristiques du charbon Norit SAE Super	5
Tableau 6 Capacité et fonctionnement des Biofor® à la STEP de Fribourg	6
Tableau 7 Instrumentation du Biofor® test	7
Tableau 8 Stations de prélèvement supplémentaires pour les essais	7
Tableau 9 Liste des 12 micropolluants selon l'ordonnance du DETEC [3]	12
Tableau 10 Paramètres généraux du Biofor® test par campagnes de prélèvement micropolluants	14
Tableau 11 Concentrations moyennes et abattements des paramètres standards sur la période des essais	15
Tableau 12 Nombre de composés par gamme de concentration moyenne en entrée de STEP	18
Tableau 13 Dosage effectif et dosage en gCAP/gCOD	25
Tableau 14 Respects des normes de rejets N-NH ₄ ⁺ et dosage de CAP. Blanc = 0 mgCAP/L, Bleu = 1.5 mgCAP/L, Vert = 15mgCAP/L, Gris = 10mgCAP/L	28
Tableau 15 Charges totale en MES sur le Biofor® test (61)	30
Tableau 16 Prélèvements pour les analyses thermogravimétriques, dates et paramètres opérationnels	34
Tableau 17 Résultats des analyses thermogravimétriques	34

ANNEXES

Annexe 1	Tests de laboratoire pour la présélection de Charbon Actif en Poudre - Rapport de synthèse, SUEZ
Annexe 2	Calendrier des prélèvements
Annexe 3	Micropolluants analysés au laboratoire PCAM – liste des 42 composés
Annexe 4	Méthodes d'analyses des paramètres standards au laboratoire de la STEP de Fribourg
Annexe 5	Prélèvements MP 48h, résultats des analyses standards
Annexe 6	Prélèvements MP 48h, variabilité des concentrations en micropolluants à l'entrée du décanteur primaire (20)

Liste des abréviations

CA	Charbon Actif
CAP	Charbon Actif en Poudre
CAG	Charbon Actif en Grain
COD	Carbone Organique Dissous
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DETEC	Département Fédéral de l'Environnement, des Transports, de l'Energie et de la Communication
DGE	Direction Générale de l'Environnement (Vaud)
EH	Equivalent Habitant
FHNW	Fachhochschule Nordwestschweiz
LD	Limite de Détection
LQ	Limite de Quantification
MES	Matières en Suspension
MP	Micropolluants
OFEV	Office Fédéral de l'Environnement
PCAM	Pôle de Compétence pour l'Analyse des Micropolluants
STEP	Station d'épuration des eaux usées
UV ₂₅₄	Ultra Violet à la longueur d'onde 254 nm
VSA	Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (Association suisse des professionnels de la protection des eaux)

Références

MANDAT

MAÎTRE DE L'OUVRAGE

- Ville de Fribourg

INSTALLATION

- Station d'épuration des eaux de la Ville de Fribourg

SITUATION

- Route des Neigles 50, 1700 Fribourg

TRAVAUX EXÉCUTÉS

- Essais pleine échelle de dosage de charbon actif en poudre sur un biofiltre nitrifiant Biofor® pour le traitement des micropolluants

BASES ET AUTRES DONNEES

LÉGISLATION FÉDÉRALE

- [1] Loi fédérale du 24 janvier 1991 sur la protection des eaux (RS 814.20 ; LEaux)

ORDONNANCES

- [2] Ordonnance fédérale du 28 octobre 1998 sur la protection des eaux (RS 814. 201 ; OEaux)
- [3] Ordonnance du DETEC du 3 novembre 2016 concernant la vérification du taux d'épuration atteint avec les mesures prises pour éliminer les composés traces organiques dans les stations d'épuration des eaux usées (RS 814.201.231)
- [4] Rapport explicatif de l'ordonnance du DETEC concernant la vérification du taux d'épuration atteint avec les mesures prises pour éliminer les composés traces organiques dans les stations d'épuration des eaux usées. OFEV/DETEC, décembre 2016

LÉGISLATION DU CANTON DE FRIBOURG

- [5] Elimination des micropolluants dans les stations d'épuration fribourgeoises. Planification Cantonale. SEn, mai 2017

DIRECTIVES ET RECOMMANDATIONS

- [6] Concepts de surveillance de l'efficacité d'épuration des étapes de traitement supplémentaires permettant l'élimination des micropolluants. VSA, février 2017

DONNÉES DE PROJET

- [7] PAK-Behandlung auf der ARA Schönau, Cham, 11.2016. Téléchargement micropoll.ch
- [8] PAK im Belebtschlammbecken - Elimination von Mikroverunreinigungen in der ARA mit Pulveraktivkohle im Belebtschlammbecken. UMTEC, HSR, 18.02.2015. Téléchargement micropoll.ch
- [9] PAK-Versuche auf einer Pilotanlage der Eawag, 06.2012. Téléchargement micropoll.ch
- [10] Zöllig, H. et al. (2017). PAK-Stufe ARA Herisau. Aqua & Gas. (1): p. 14 - 23.
- [11] Krahnstöver, T.; Plattner, J.; Wintgens, T. (2016): Quantitative detection of powdered activated carbon in wastewater treatment plant effluent by thermogravimetric analysis (TGA). Water Research. 101: p. 510–518
- [12] Charbon actif en poudre dans le traitement des boues. Fiche d'information. VSA, 05.2016

1. Introduction

La récente révision de la loi fédérale sur la protection des eaux [1] et de son ordonnance [2], prévoit l'introduction d'une étape de traitement supplémentaire pour le traitement des micropolluants pour les STEP répondant à certains critères établis. La STEP de Fribourg, qui compte plus de 24'000 habitants raccordés et se situe dans le bassin versant d'un lac, devra s'équiper à l'horizon 2025 selon la planification cantonale fribourgeoise [5].

Au début 2015, la Ville de Fribourg a donc mandaté le bureau Triform SA pour une étude préliminaire ayant pour but d'évaluer la faisabilité d'une réalisation du traitement des micropolluants. Dans un premier temps, les différents procédés actuellement connus pour le traitement des micropolluants ont été évalués en considérant les contraintes du site et l'estimation du débit de dimensionnement. Parmi les variantes retenues, le traitement par charbon actif en poudre (CAP) avec un dosage dans les bassins à boues activées ou sur les biofiltres nitrifiants actuels a semblé présenter des avantages non négligeables. Toutefois, à notre connaissance, il n'existe actuellement pas d'installations fonctionnelles similaires dans les paysages suisse et européen. Le bureau Triform a donc proposé de réaliser des essais à la STEP de Fribourg, afin de valider ou d'infirmer la faisabilité de cette variante. La mise en place, le suivi et les résultats de ces essais, qui se sont déroulés entre septembre 2016 et juillet 2017, sont l'objet du présent rapport.

1.1 La STEP de Fribourg

La STEP de Fribourg traite les eaux usées domestiques de la commune de Fribourg et de quelques communes avoisinantes. Elle reçoit également les eaux industrielles d'une usine de transformation du lait (Crema SA) et est dimensionnée à 182'000 équivalents-habitants (EH DCO à 60 g/j), pour un débit Q_{TS} de 45'000 m³/j. Les conditions de déversement et les charges utilisées pour le dimensionnement lors du projet d'extension de 1989 sont indiquées au Tableau 1.

Tableau 1 Valeurs de rejet et charges de dimensionnement 1989 (valeurs 80%)

		DBO ₅	DCO	COD	N-NH ₄ ⁺	P _{tot}	MES
Conditions de déversement	Concentration [mg/L]	15	-	-	2.0	0.8	15
Dimensionnement	Charges [kg/j]	14'400	24'600		1'000	390	-

La chaîne de traitement biologique est composée de bassins à boues activées dimensionnés pour le traitement du carbone, suivis du décanteur final puis de biofiltres nitrifiants de type Biofor® (Figure 1). Les eaux de sortie sont recirculées par temps sec jusqu'à hauteur de 300% de manière à maintenir un débit d'alimentation constant sur l'étape biologique et d'effectuer une dénitrification partielle.

Pour les analyses de routine à la STEP, des prélèvements sont réalisés sur plusieurs stations, indiquées sur la Figure 1 et décrites au Tableau 2.

Les caractéristiques des eaux à la période des essais (année 2016) sont données au Tableau 3. Le volume journalier moyen était de 25'400 m³/j, et le $Q_{TS,VSA}$ de 18'800m³/j¹. Le débit maximal atteint a été de 85'400 m³/j.

¹ $Q_{TS,VSA} = 0.5 \cdot (Q_{j,20} + Q_{j,50})$

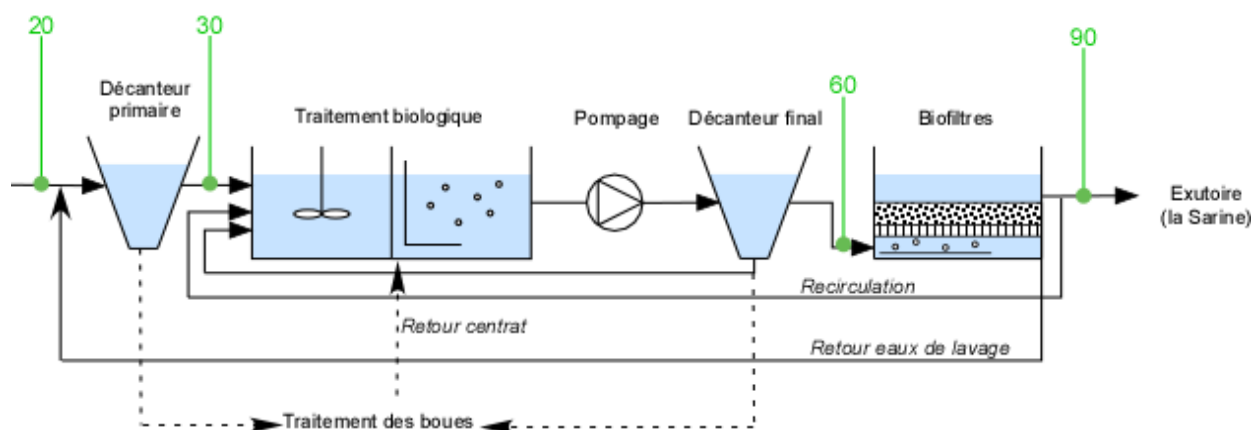


Figure 1 Filière eau de la STEP de Fribourg

Tableau 2 Stations de prélèvements

Numérotation interne	Appellation	Complément / Description
20	Entrée DP	Eaux brutes totales après pré-traitements
30	Sortie DP	Sortie du décanteur primaire (entrée boues activées)
60	Entrée nitrification	Sortie du décanteur secondaire, canal d'entrée des cellules Biofor® pour l'étape de nitrification
90	Sortie STEP	Canal de rejet à la Sarine en sortie de nitrification, après déduction des eaux de recirculation

Tableau 3 Caractéristiques des eaux de la STEP de Fribourg 2016, valeurs 85%

	Entrée décanteur primaire (20)	Sortie décantation primaire (30)	Entrée nitrification (60)	Effluent (90)
DBO ₅ [mg/L]	228	192	8	5
DCO [mg/L]	615	435	46	33
COT / COD [mg/L]	153 / -			- / 9
N-NH ₄ ⁺ [mg/L]	16	21	18	2.0
P-PO ₄ ³⁻ [mg/L]	3.1	3.8	0.4	0.5
P _{tot} [mg/L]	6.8	6.2	0.7	0.7
MES [mg/L]	302	140	14	9
pH [-]	8.16	8.14	8.14	8.18
Conductivité [µS/cm]	1452	1391	1357	1283

1.2 Contexte et but des essais

Les essais proposés dans le cadre de l'étude préliminaire pour le traitement des micropolluants à la STEP de Fribourg, ont pour but d'évaluer la pertinence d'un dosage de charbon actif en poudre (CAP) sur la chaîne de traitement actuel. En effet, si le traitement par charbon actif a jusqu'à présent été mis en œuvre principalement selon le schéma du procédé Ulm (réacteur de contact – sédimentation – filtre à sable), plusieurs projets et recherches ont été initiés pour un dosage en biologie (exemple STEP de Wetzikon [8]) ou sur des filtres existants (exemples STEP Schönau [7]), avec des résultats prometteurs. Ces techniques permettent d'économiser de l'espace et de diminuer les coûts d'investissements, puisque les infrastructures existantes sont utilisées. Dans le cas spécifique de la STEP de Fribourg, l'espace restreint à disposition pour le traitement des micropolluants (Figure 2) rend ce type d'alternative pertinent.

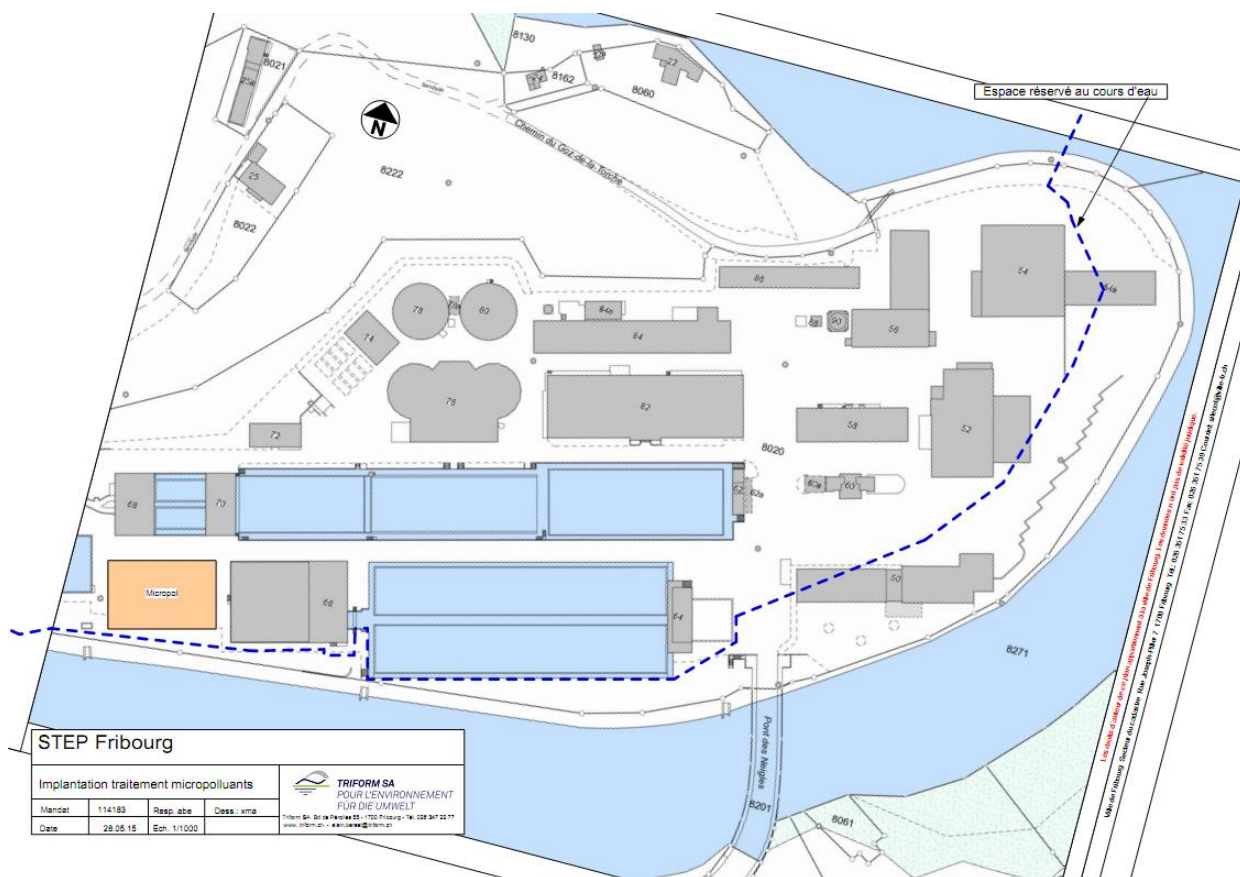


Figure 2 Plan de situation de la STEP de Fribourg. En orange, l'espace disponible pour la réalisation d'un traitement des micropolluants

La STEP de Fribourg présente une configuration particulière, avec traitement du carbone par boues activées conventionnelles et traitement de l'ammonium par biofiltration en dernière étape de traitement (cf chapitre 1.1), qui ne permet pas d'extrapoler les résultats des études réalisées jusqu'ici.

La réalisation d'essais à pleine échelle avec un dosage de CAP au niveau des bassins à boues activées n'a pas semblé pertinente dans un premier temps en raison des quantités importantes de CAP à doser que cela représentait ; la STEP de Fribourg ayant deux bassins biologiques, il aurait fallu traiter la moitié du débit réel. C'est donc un essai de dosage sur l'une des huit cellules Biofor® qui a été retenu.

Les buts des essais sont les suivants :

- Mesurer l'effet de filtration du CAP par le Biofor® (simulation du dosage dans les bassins à boues activées) ;
- Mesurer l'effet de rétention du CAP par le Biofor® (simulation du dosage en entrée du Biofor®) ;
- Mesurer le rendement d'élimination des micropolluants (dosage en entrée du Biofor®) ;
- Vérifier si la nitrification n'est pas perturbée ;
- Surveiller l'évolution des pertes de charge dans le Biofor® en relation avec la présence de CAP ;
- Contrôler l'élimination du CAP lors des processus de lavage ;
- Evaluer la part de CAP dans les MES en sortie de STEP ;
- Vérifier l'absence d'accumulation de CAP sous le plancher du Biofor®.

2. Déroulement des essais

La mise en œuvre des essais a été assurée dans le cadre d'un partenariat entre la STEP de Fribourg, le fournisseur des Biofor® SUEZ / Degrémont (France) et le bureau d'ingénieur Triform.

- STEP de Fribourg : surveillance de l'exploitation et maintenance, prises d'échantillon, analyses standards en laboratoire ;
- SUEZ : fourniture des équipements, mise en service, support technique, prestations analyses (sélection du charbon, évaluation du CAP dans les MES), participation à l'élaboration du rapport ;
- Triform SA : direction des essais, coordination, centralisation et traitement des résultats, rédaction rapport.

Le budget des essais s'est élevé à 300'000 CHF. Le financement a été assuré par la Ville de Fribourg et par SUEZ sous forme de part de prestations.

Ces essais ont été réalisés en accord avec l'OFEV dans le cadre des études préliminaires au traitement des micropolluants. Des contacts ont été pris avec la plateforme micropoll du VSA afin d'assurer la communication et la diffusion des résultats. Les essais de Fribourg ont aussi été intégrés au projet du VSA pour l'évaluation de la part de charbon dans les MES en sortie de l'installation (voir chapitre 3.5.5).

2.1 Planification

Les essais ont été organisés en plusieurs phases qui ont pris place selon le calendrier présenté au Tableau 4.

Tableau 4 Calendrier des essais

Phase	Objectifs spécifiques	Conditions	Réalisation
Essais en laboratoire	Sélection du charbon actif en poudre		09/2016
Equipements, programmation, essais de fonctionnement	Adaptation du biofiltre test aux conditions de fonctionnement standard (variation de débit et de vitesse)		09/2016-10/2016
Phase 0	Etat initial	Sans CAP	11/2016
Phase 1	Effet filtration	Dosage 1.5 gCAP/m ³	12/2016

Tests divers	Effets : coagulation, asservissement aux doses spécifiques (gCAP/gCOD)	Dosage 1.5 gCAP/m ³ Dosage FeCl ₃	01/2017- 02/2017 puis 04/2017- 06/2017
Phase 2	Effet filtration et adsorption	Dosage 15 g CAP/m ³	03/2017
Phase 3	Effet filtration et adsorption	Dosage 10 g CAP/ m ³	06/2017
Mesures additionnelles	Evaluation de la part de CAP dans les MES	Dosages de CAP variables en présence ou non de coagulant	07/2017

2.2 Sélection du charbon

La sélection de charbon actif en poudre a été réalisée en évaluant la capacité d'adsorption de trois charbons actifs en poudre différents vis-à-vis de la matière organique (mesure de l'UV₂₅₄) et de 42 micropolluants analysés incluant les 12 composés indicateurs suisses.

Les essais ont été effectués en laboratoire par une série de jar-tests en batch de 1L en utilisant :

- De l'eau de sortie du décanteur prélevée sur le canal d'alimentation des Biofor® (60), issue d'un échantillonnage moyen de 24 heures prélevée entre le 6 et le 7 septembre 2016 ;
- 3 types de charbon actif en poudre (Norit SAE Super, Chemviron WP 260 et Pica Jacobi MP25) ;
- 3 doses CAP (10ppm, 15ppm et 25ppm) ;
- 2 conditions de temps de contact eau/CAP (minimum 16 minutes, maximum 40 minutes).

Le croisement de ces conditions opérationnelles résulte en 18 jar-test différents. Les échantillons collectés ont été caractérisés également sur les paramètres conventionnels : DCO, DBO₅, COD, COT, N-NH₄⁺, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻, P_{tot}, Fe total. Pour évaluer la variabilité de l'eau clarifiée collectée, deux séries d'analyses ont été effectuées en début et en fin de tests pour l'ensemble des paramètres.

L'ensemble de données acquises a démontré un potentiel d'adsorption en termes d'élimination de la matière organique et des micropolluants par les charbons SAE Super et MP25. Le SAE SUPER ayant été largement utilisé en traitement tertiaire et pouvant, en ce sens, servir de référentiel, ce charbon a finalement été sélectionné pour les essais à la STEP de Fribourg. Ses caractéristiques principales sont présentées au Tableau 5.

Le rapport complet sur la méthode et les résultats des tests de sélection effectués par SUEZ est disponible à l'annexe 1.

Tableau 5 Caractéristiques du charbon Norit SAE Super

Indice d'iode [mg/g]	1000
Surface totale (BET) [m²/g]	1050
Densité apparente (tassé) [kg/m³]	375
Granulométrie > 150 µm [% massique]	3
Granulométrie D₅₀ [µm]	20
Humidité maximum (au conditionnement) [% massique]	6
Taux de cendres (valeur moyenne des lots livrés pour les tests) [%]	13.2

2.3 Description des installations

2.3.1 Biofiltres nitrifiants Biofor®

Le schéma de principe du procédé Biofor® est exposé à la Figure 3. Il s'agit d'une biofiltration à flux ascendant sur un media filtrant, la Biolite™, qui sert de support à une biomasse fixée. L'alimentation en air de procédé se fait de manière continue au moyen de diffuseurs d'air Oxazur®.

Le dimensionnement et certaines caractéristiques de filtres en place à la STEP de Fribourg sont donnés au Tableau 6.

Tableau 6 Capacité et fonctionnement des Biofor® à la STEP de Fribourg

Dimensions Biofor®	<p>Nombre d'unité : 8</p> <p>Surface unitaire : 56.7 m²</p> <p>Volume unitaire : 130 m³</p>
Charges de dimensionnement	<p>DCO : 2.08 kg/m³/j soit 270 kg/j/ Biofor®</p> <p>N-NH₄⁺ : 0.65 kg/m³/j soit 85 kg/j/Biofor®</p> <p>MES : 0.69 kg/m³/j soit 90 kg/j/ Biofor®</p> <p>Capacité de rétention en MES : 2.7 kg/m³/cycle soit 351 kg/cycle/Biofor®</p>
Média filtrant	<p>Type : Biolite™ L 2,7 (concassée), granulométrie 2.5-2.9mm</p> <p>Hauteur du matériau : 2.3 m</p>
Vitesse ascensionnelle	<p>Vitesse minimum : 3 m/h</p> <p>Temps sec : 4.0 m/h</p> <p>Temps de pluie : 9.8 m/h</p>
Temps de séjour hydraulique	<p>A vitesse minimum : 64 minutes</p> <p>Temps sec : 39 minutes</p> <p>Temps de pluie : 16 minutes</p>
Fréquence de lavage	<p>Déclenchement selon trois possibilités :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Sur seuil de pression sous plancher (conséquence de l'augmentation de la perte de charge) • Sur temps max de filtration : 48h dans le cas de Fribourg • Sur demande de l'opérateur

La STEP de Fribourg est équipée de 8 cellules identiques réparties sur deux chaînes d'alimentation. Avant les essais, les 8 cellules étaient en constante activité et les vitesses ascensionnelles descendaient parfois en dessous des valeurs de dimensionnement de 3m/h. Afin de respecter cet objectif et d'évaluer le filtre en conditions de fluctuation de débit et de vitesse standards, une

modification de la commande a été faite. Durant la période des essais, le nombre de filtres en activité a été asservi au débit d'entrée de la STEP avec un maximum de 6 filtres par temps sec.

Le premier Biofor® de la chaîne n°2 (soit la cellule 2.1) a été sélectionnée comme cellule test. La suite du rapport s'y rapporte sous le nom de « Biofor® test ».

2.3.2 Instrumentation

Les instruments de suivi mis en place sur le Biofor® test sont indiqués au Tableau 7 et leur emplacement est reporté à la Figure 3. La mesure de la pression sous-planchers n'a pas été mise en place spécifiquement pour le suivi des essais car les sondes existaient déjà sur les huit Biofor®. Elles ont été remplacées peu avant le début des essais.

Une mesure de l'absorbance UV à 254nm de longueur d'onde a été mise en place dans un but de surveillance en continu de l'efficacité du traitement. En effet, des études [6] ont montré que son abattement peut être corrélé de manière fiable à l'abattement en micropolluants. Cette corrélation varie cependant d'une STEP à l'autre, en raison des différences au niveau de la matrice et de la composition des eaux. Les corrélations entre les sondes, les analyses de laboratoire et les abattements en micropolluants seront donc discutées dans ce rapport.

Deux stations de prélèvements ont été ajoutées spécialement pour les analyses sur le Biofor® test. Leur numérotation et description sont indiquées au Tableau 8 (à mettre en parallèle avec le Tableau 2, chapitre 1.1) et leur localisation est également reportée à la Figure 3.

Tableau 7 Instrumentation du Biofor® test

Emplacement	Mesure	Appareil
Eaux d'alimentation	Mesure du niveau d'eau (calcul du débit d'alimentation)	Endress+Hauser Micropilot FMR10
	Sonde pH et température	Endress+Hauser Liquiline CM444 / Orbisint CPS11D Memosens
	Sonde UV à 254 nm	Endress+Hauser Viomax CAS51D
Eaux de sortie	Sonde de turbidité	Endress+Hauser Turbimax CUS52D
	Sonde UV à 254 nm	Endress+Hauser Viomax CAS51D
Eaux de lavages / Eaux de sortie	Sonde MES	Hach Lange - SOLITAX

Tableau 8 Stations de prélèvement supplémentaires pour les essais

Numérotation interne	Appellation	Complément / Description
61	Entrée Biofor® test	Canal d'alimentation de la cellule Biofor® test. La qualité des eaux y est équivalente à celle des prélèvements en 60 (pas d'étapes de traitement intermédiaire)
91	Sortie Biofor® test	Canal de sortie de la cellule Biofor® test. La qualité des eaux n'est pas équivalente à celles des prélèvements en 90 (traitement test micropolluants)

Instrumentation

- 1 - Mesure de niveau pour calcul du débit
- 2 - Sonde pH et température, sonde UV 254 nm (entrée), injection CA, injection FeCl3
- 3 - Sonde MES
- 4 - Sonde turbidité, sonde UV 254nm (sortie)
- 5 - Mesure de pression

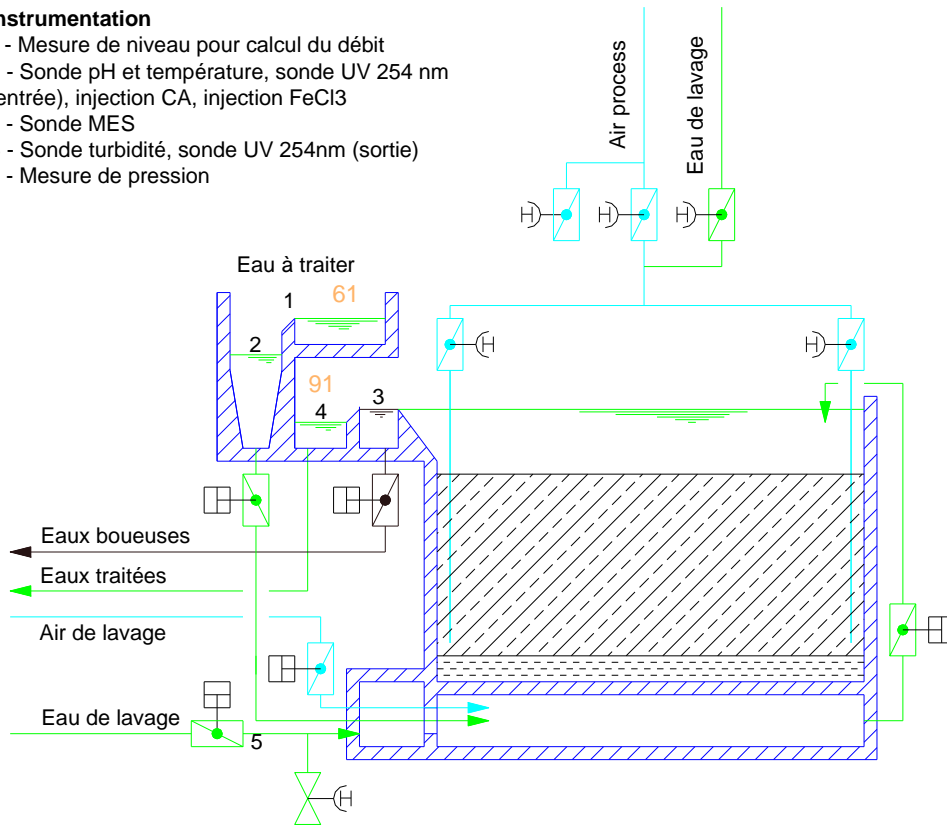


Figure 3 Schéma de principe et instrumentation du Biofor® test

2.3.3 Dosage du CAP

Une installation mobile de dosage de CAP (MOPAK®) de la société SCHAUB a été utilisée lors de ces essais. Il s'agit d'un container comprenant un réservoir de CAP d'environ 1m³ (capacité 450 kg), une balance et une installation de mouillage et d'entraînement du CAP (Figure 4). L'injection du charbon se fait après le déversoir du canal d'alimentation sur la cellule Biofor® test (Figure 3, point 2).



Figure 4 Installation de dosage du CAP MOPAK

2.3.4 Dosage du FeCl_3

Un dosage de chlorure ferrique a été mis en place afin de tester le potentiel d'amélioration de la rétention du CAP dans le filtre. L'équipement consiste en un container de stockage de 800 L (Figure 5), avec une armoire contenant la pompe de dosage ainsi qu'une installation de dilution (Figure 6). L'injection du FeCl_3 était faite au même endroit que le CAP (Figure 3).



Figure 5 Cuve de stockage du chlorure ferrique



Figure 6 Armoire de dosage et poste de dilution pour le chlorure ferrique

2.4 Mesures et analyses

2.4.1 Organisation des prélèvements

Le suivi de performances et de l'efficacité du système a été réalisé par les analyses laboratoires des paramètres conventionnels et de 42 micropolluants incluant les 12 composés indicateurs suisses. De plus, des mesures continues « online » ont été réalisées : l'absorbance UV à 254 nm de longueur d'onde en entrée et sortie du Biofor® test et la turbidité en sortie du Biofor® test. La mesure UV₂₅₄ avait pour objectif de corrélérer les abattements quantifiés sur les micropolluants à l'abattement de la matière organique et de pouvoir réaliser un suivi des performances en temps réel. La mesure de turbidité a été utilisée pour déceler les fuites de matière en suspension au cours du cycle de traitement.

Trois types de prélèvements et de séries d'analyses ont été réalisés durant ces essais, la suite du rapport s'y réfère sous les appellations suivantes :

1. STEP 24h
2. MP 48h
3. CAP dans les MES 24h

Le détail du calendrier des prélèvements est donné à l'annexe 2.

1. Prélèvements « STEP 24h »

Il s'agit des analyses de routine d'échantillons 24h, proportionnels au débit, réalisées pour la surveillance de la STEP environ trois fois par semaine sur les paramètres standards DBO₅, DCO, COT, COD, N-NH₄⁺, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻, P-PO₄³⁻, P_{tot}, MES, pH et conductivité. Afin d'obtenir une vue d'ensemble des conditions de la STEP durant la période des essais, les valeurs mesurées en entrée de décantation primaire (20), en entrée de la nitrification (60) et en sortie de STEP (90) ont été suivies attentivement, et sont en partie reportées dans le présent document.

2. Prélèvements « MP 48h »

Les campagnes de prélèvements de 3x3 échantillons 48h proportionnels au débit ont été effectuées lors des phases 0 à 3. La durée d'échantillonnage de 48h pour les analyses des micropolluants est prescrite par l'OEaux et correspond également à l'intervalle maximal entre deux lavages de la biofiltration de la STEP de Fribourg. Afin de pouvoir vérifier l'efficacité spécifique du traitement des micropolluants dans le Biofor® test, et de calculer le bilan global de la STEP et l'atteinte de 80% d'abattement, chaque campagne a été évaluée en entrée du décanteur primaire (20), entrée du Biofor® test (61) et sortie du Biofor® test (91) permettant ainsi de dissocier et comparer les abattements de chaque étape principale de traitement au cours des différentes campagnes. Les analyses suivantes ont été effectuées sur ces échantillons :

- Analyse de 42 micropolluants, laboratoire PCAM de la Direction Générale de l'Environnement (DGE Vaud) (la liste complète des substances est disponible à l'annexe 3)
- Analyse laboratoire UV₂₅₄ filtré à 0.45µm, laboratoire des eaux usées DGE Vaud
- Analyses des paramètres physico-chimiques standards DBO₅, DCO, COT, COD, N-NH₄⁺, N-NO₂⁻, N-NO₃⁻, P-PO₄³⁻, P_{tot}, MES, pH et conductivité, laboratoire de la STEP de Fribourg

La numérotation utilisée pour les échantillons prélevés dans les phases 0 à 3 suit le principe suivant :

Numéro de phase. Numéro de l'échantillon. Numéro interne du lieu de prélèvement

Par exemple, la 3ème campagne de la phase 0, prélevé à la sortie du Biofor® test porte le numéro 0.3.91.

3. Prélèvements « CAP dans les MES 24h »

A l'heure actuelle, il n'existe pas d'analyse laboratoire normalisée ni de sonde permettant d'évaluer simplement la part de CAP contenue dans les matières en suspensions évacuées vers l'exutoire. Toutefois, une méthode d'analyse par thermogravimétrie a récemment été développée par le laboratoire de T. Wintgens à la FHNW de Bâle. Suite à cela, et pour répondre à des interrogations encore nombreuses sur ce paramètre, la plateforme micropoll du VSA a initié un projet visant à échantillonner et analyser à la FHNW des eaux issues des traitements de plusieurs procédés en Suisse. La STEP de Fribourg fait partie des projets sélectionnés, et 8 prélèvements de 24h ont été réalisés à cette fin.

En parallèle, une méthode évaluative développée pour la mesure de CAP dans un lit de boues concentré (détection au g/L) mais réalisable dans un laboratoire de STEP standard a été proposée par SUEZ. Il a été jugé pertinent de réaliser une série de mesures sur les mêmes échantillons afin de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse et de valider ou non la possibilité d'utiliser une méthode simple de terrain pour le suivi de ce paramètre. N'ayant montré aucun résultat probant sur les échantillons analysés, elle ne sera pas discutée plus en détail dans le présent document.

Huit échantillons de 5 litres ont été prélevés en sortie du Biofor® test sur des durées de 24h et proportionnellement au débit.

La numérotation utilisée pour les échantillons prélevés pour l'analyse de la part de CAP dans les MES suit le principe suivant :

T. Numéro de l'échantillon. Numéro interne du lieu de prélèvement

Par exemple, le 3ème échantillon prélevé à la sortie du Biofor® test porte le numéro T.3.91

2.5 Méthodes

2.5.1 Analyses des paramètres classiques

Les analyses standards ont été effectuées par le laboratoire de la STEP de Fribourg. Les instruments et méthodes utilisés sont détaillés à l'annexe 4.

2.5.2 Analyses de l'UV₂₅₄ en laboratoire

Des analyses de l'absorbance UV à la longueur d'onde de 254nm ont été réalisées au laboratoire pour les macro-paramètres de la DGE à Epalinges.

La mesure est réalisée par spectrométrie à 254 nm à partir d'un échantillon filtré à 0.45µm sur un filtre en PVDF à faible adsorption protéique. Un blanc avec de l'eau ultra pure est réalisé pour vérifier la neutralité du filtre ou, le cas échéant, pouvoir corriger les valeurs obtenues.

2.5.3 Analyses des micropolluants

L'analyse des micropolluants a été réalisée dans les laboratoires du Pôle de Compétence pour l'Analyse des Micropolluants (PCAM) de la DGE (Figure 7).

Les échantillons d'eaux usées d'entrée de STEP sont dilués d'un facteur 4 avec de l'eau minérale d'Evian, tandis que ceux d'entrée et de sortie du Biofor® ne nécessitent pas de dilution. L'analyse consiste en une extraction en ligne sur phase solide (SPE ou Solid Phase Extraction) suivie d'une

analyse par LC-MS/MS (chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse ou en anglais Liquid chromatography-mass spectrometry) avec un système de pompes 1200 et d'un triple quad 6430 d'Agilent. Ces analyses ciblent la quantification de 42 substances.

Les échantillons d'eaux usées des STEP sont des échantillons avec une matrice qui influence énormément les limites de quantifications en LC-MS/MS. En effet, lors d'analyse de matrice complexe avec la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse, une suppression ou amplification de l'ionisation des substances cibles peut être observée. Ceci se traduira par une diminution ou augmentation du signal lors de l'analyse. Pour compenser cet effet matrice et garantir le résultat, le laboratoire utilise des étalons internes deutérés, chimiquement identiques aux substances cibles mais différenciables par leur masse. La comparaison de la réponse de ces substances dans les échantillons avec celle dans des solutions de référence, permettent d'évaluer la limite de quantification (LQ) sur chaque échantillon.



Figure 7 Matériel utilisé par la DGE pour l'extraction (à gauche) et la LC-MS/MS (à droite)

2.5.4 Choix des substances et règles de calcul du rendement en micropolluants

Le Tableau 9 présente la liste des 12 micropolluants utilisés comme indicateurs dans l'ordonnance du DETEC [3]. Le taux d'épuration doit être calculé à partir d'au moins six substances. L'ordonnance stipule également que la concentration en entrée doit être au moins 10 fois supérieure à la limite de quantification en sortie, afin de pouvoir calculer un rendement représentatif. Si les substances proposées ne répondent pas à ce critère, des substances de substitution doivent être sélectionnées. Lors de la présente étude, aucune décision officielle n'était encore connue quant aux substances à considérer pour l'établissement du bilan à la STEP de Fribourg. Il a donc été décidé que les douze substances de l'ordonnance seraient utilisées pour le calcul de l'efficacité. Le critère de quantification est évalué et discuté au chapitre 3.2.1.

Tableau 9 Liste des 12 micropolluants selon l'ordonnance du DETEC [3]

Micropolluants	
Groupe 1 - Elimination très facile	Amisulpride (n° CAS 71675-85-9)
	Carbamazépine (n° CAS 298-46-4)
	Citalopram (n° CAS 59729-33-8)
	Clarithromycine (n° CAS 81103-11-9)
	Diclofénac (n° CAS 15307-86-5)

	Hydrochlorothiazide (n° CAS 58-93-5)
	Métoprolol (n° CAS 37350-58-6)
	Venlafaxine (n° CAS 93413-69-5)
Groupe 2 - Elimination facile	Benzotriazole (n° CAS 95-14-7)
	Candésartan (n° CAS 139481-59-7)
	Irbésartan (n° CAS 138402-11-6)
	Mélange de 4-Méthylbenzotriazole (n° CAS 29878-31-7) et 5-Méthylbenzotriazole (n° CAS 136-85-62)

Pour une substance i donnée, le rendement est calculé suivant l'équation suivante :

$$Rendement_{composé\ i} = \frac{Concentration_{i,\ entrée} - Concentration_{i,\ sortie}}{Concentration_{i,\ entrée}}$$

Pour respecter les exigences légales, l'ensemble de la chaîne de traitement (STEP et traitement micropolluants) doit assurer un rendement d'épuration de 80% [2]. Ce rendement d'épuration correspond à la moyenne arithmétique de l'effet d'épuration de chacune des douze substances, calculé pour chaque échantillon.

$$Rendement\ d'épuration = \frac{\sum_{i=1}^{12} Rendement_{composé\ i}}{12}$$

Pour les besoins de l'étude, les rendements d'épuration spécifiques sont également calculés séparément pour la chaîne de traitement STEP et le Biofor® test.

En outre, les règles de calculs suivantes s'appliquent (recommandées par le laboratoire PCAM de la DGE) :

- Si une substance est non quantifiée en sortie, la concentration retenue est la limite de quantification (LQ) ;
- Si une substance est non détectée en sortie, la concentration retenue est LQ/2 (équivalent à la limite de détection LD).

En cas de rendement « négatif » (valeur en sortie plus élevée qu'en entrée ou valeur d'entrée non quantifiée ou non détectée), le rendement n'est pas considéré dans le calcul du bilan.

2.5.5 Evaluation de la part de CAP dans les MES

Les éléments relatifs aux analyses thermogravimétriques réalisées dans le cadre du projet du VSA feront l'objet d'un complément à ce rapport. Le concept et la méthode ont fait l'objet d'une publication dans Water Research en 2016 [11].

3. Résultats

3.1 Données générales

3.1.1 Paramètres généraux

Les paramètres généraux du Biofor® test tels que la température, le pH et la vitesse de filtration obtenus en moyenne sur la période d'échantillonnage des campagnes micropolluants ainsi que les débits transités sont donnés au Tableau 10.

Au cours des essais, les températures ont fluctué entre 13 et 20°C et sont restées au-dessus des 10°C, favorisant ainsi de bonnes conditions pour la nitrification. Le pH est resté relativement stable entre 7.7 et 8.1. On constate que les volumes traités étaient légèrement inférieurs durant la période d'échantillonnage pour l'état initial (phase 0) que par la suite. La mesure de l'échantillon 3.2 a été perturbée (encombrement des grilles après la lame déversante du canal d'alimentation où se fait la mesure de niveau) et ne figure pas dans ce tableau. Les vitesses de filtration étaient d'en moyenne 6.0 m/h durant la période des essais, les valeurs obtenues durant les campagnes suivent cette tendance.

Tableau 10 Paramètres généraux du Biofor® test par campagnes de prélèvement micropolluants

	0.1	0.2	0.3	1.1	1.2	1.3
Température entrée [°C]	15	13	15	15	14	14
pH [-]	8.0	8.0	7.6	7.8	7.8	8.1
Volume transité 48h [m³]	13'130	11'531	12'194	16'641	16'119	16'242
Vitesse de filtration moyenne 48h [m/h]	4.8	4.2	4.5	6.1	6.0	6.1
	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3
Température entrée [°C]	15	15	16	22	21	20
pH [-]	8.1	7.9	7.8	7.9	7.7	7.8
Volume transité 48h [m³]	15'954	16'962	16'093	16'667	NA	15'599
Vitesse de filtration moyenne 48h [m/h]	5.9	6.3	5.9	6.1	NA	5.9

3.1.2 Analyses standards STEP 24h

Les paramètres standards mesurés à raison d'environ trois fois par semaine sur la totalité de la période des essais, soit de novembre 2016 à juillet 2017 sont présentés au Tableau 11.

Les exigences de l'OEaux sont respectées en termes de concentrations et d'abattements sur tous les paramètres excepté l'ammonium. On constate que ce dernier présente en moyenne une valeur trop élevée en sortie de STEP (90) relativement à l'exigence de rejet de 2 mg N/L selon l'OEaux. Sa variabilité est élevée également puisqu'elle est de plus de 100%. Ceci se ressent également par l'écart-type de l'abattement qui est de 20%.

Sur le graphique des charges en ammonium (Figure 8), on constate également que celles-ci augmentent entre l'entrée de la STEP (20) et l'entrée de la nitrification (60).

A noter également que les charges sont calculées de la manière suivante :

*Charge entrée décanteur primaire = Concentration entrée décanteur primaire (20) * Débit d'entrée STEP*

*Charge entrée nitrification = Concentration entrée nitrification (60) * (Débit entrée STEP + Débit de recirculation)*

Il a été constaté que ces charges excessives sont directement liées à l'apport de centrifugat issu de la déshydratation des boues, aux concentrations d'ammonium élevées et dont le retour se fait au niveau des bassins d'aération des boues activées (Figure 1, chapitre 1.1). Compte tenu des conditions d'exploitation actuelle de la STEP, ces retours sont concentrés sur quelques heures dans la semaine et provoquent ainsi des pics de charge en entrée de la nitrification. Ce problème récent est lié à un changement de l'exploitation et des mesures ont été prises pour le résoudre : lissage des retours en tête sur une période plus importante et répartition homogène de la charge sur les deux chaînes. Ces pointes de retours en amont de biofiltration ont coïncidé avec la période des essais et ses impacts seront discutés notamment au chapitre 3.4.

Tableau 11 Concentrations moyennes et abattements des paramètres standards sur la période des essais

Moyenne (écart-type)	Entrée décanteur primaire (20)	Entrée nitrification (60)	Effluent (90)	Abattement (20-90)
DBO₅ [mg/L]	235 (±78)	7 (±3)	8 (±3)	96 (±3)
DCO [mg/L]	620 (±185)	39 (±10)	30 (±7)	95 (±2)
COT [mg/L]	156 (±47)	162 (±36)	10 (±1)	
COD [mg/L]	58 (±21)	7 (±1)	8 (±6)	
P-PO₄³⁻ [mg/L]	4 (±1)	0.49 (±0.19)	0.50 (±0.19)	84 (±9)
P_{tot} [mg/L]	7 (±2)	0.75 (±0.23)	0.66 (±0.20)	90 (±5)
N-NH₄⁺ [mg/L]	17 (±5)	8.7 (±5.1)	3.01 (±3.04)	81 (±20)
N-NO₂⁻ [mg/L]	2.1 (±0.8)	4.4 (±2.0)	0.54 (±0.36)	
N-NO₃⁻ [mg/L]	19 (±7)	19 (±9)	34 (±11)	
MES [mg/L]	310 (±90)	11 (±6)	9 (±4)	97 (±2)
pH [-]	7.9 (±0.2)	8.0 (±0.1)	7.9 (±0.2)	
Conductivité [µS/cm]	1299 (±297)	1178 (±291)	1185 (±271)	

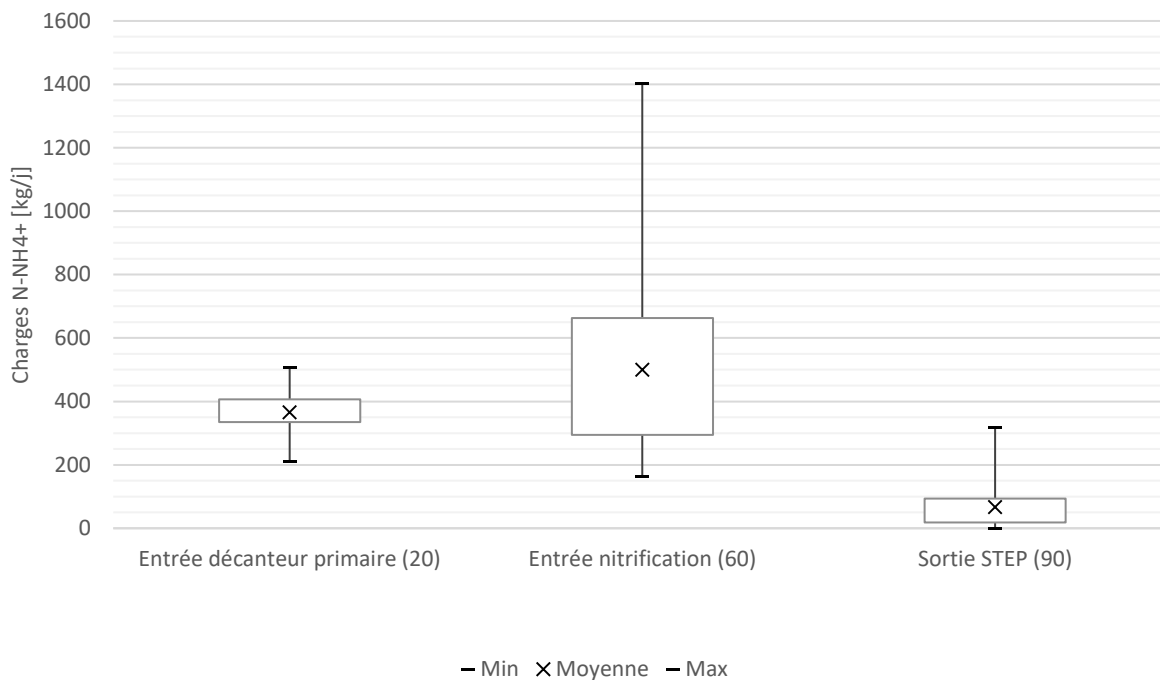


Figure 8 Statistiques des charges en ammonium. Analyses STEP 24h, N=100. Quantiles 25% et 75%.

3.1.3 Analyses standards MP 48h

Quelques paramètres standards analysés sur les échantillons des campagnes micropolluants sont présentés à la Figure 9 (DCO) Figure 10 (COD) Figure 11 (P_{tot}). La liste complète pour les paramètres analysés est disponible à l'annexe 5. Les résultats obtenus sur les paramètres de nitrification et MES sont développés aux chapitres 3.4 et 3.5 respectivement.

Les concentrations en DCO, COD et P_{tot} en entrée du Biofor® test sont relativement stables tout au long des essais. Une amélioration de l'abattement COD est notable lors des phases 2 et 3 grâce à l'ajout de charbon actif (dosage 15 gCAP/m³ et 10 gCAP/m³ respectivement), la tendance semble également se confirmer pour la DCO. Une valeur de 32 de DCO en sortie contre 31 en entrée lors de la campagne 2.1 est observée. Considérant l'erreur sur la mesure de ce paramètre, ce rendement peut être considéré comme nul. La valeur observée en sortie est toutefois supérieure aux autres campagnes, ce qui n'a pas pu être expliqué. Le rendement négatif sur le P_{tot} de la campagne 2.3 est également inexpliqué ; les paramètres physico-chimiques, température, pH et débits sont stables et aucun incident majeur d'exploitation n'a été reporté à ces dates-là. A noter cependant que la valeur mesurée en entrée est relativement faible en comparaison des autres campagnes.

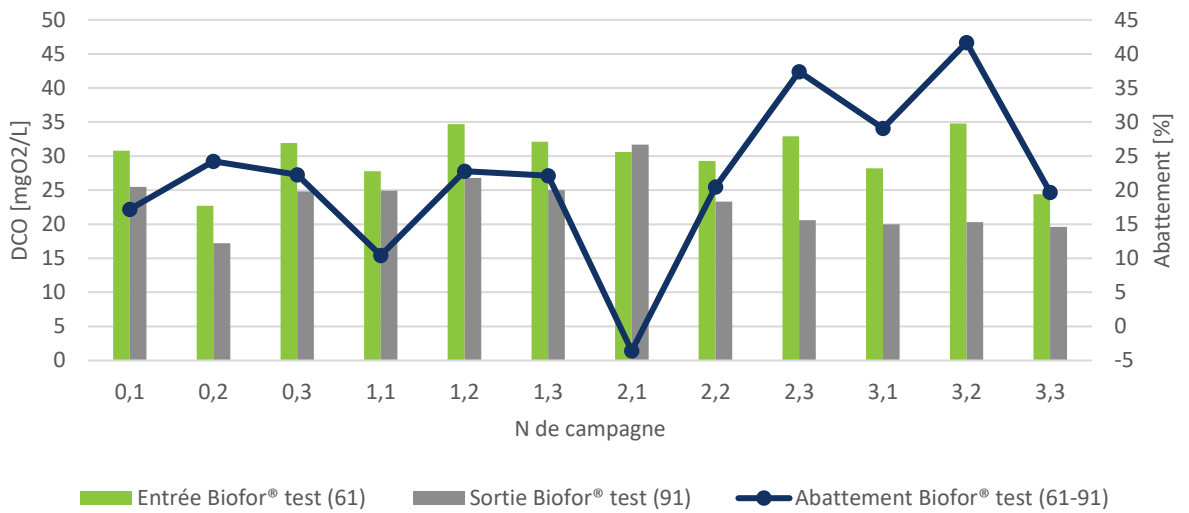


Figure 9 Concentrations et abatement en DCO sur le Biofor® test (61 et 91) par campagne d'analyse MP

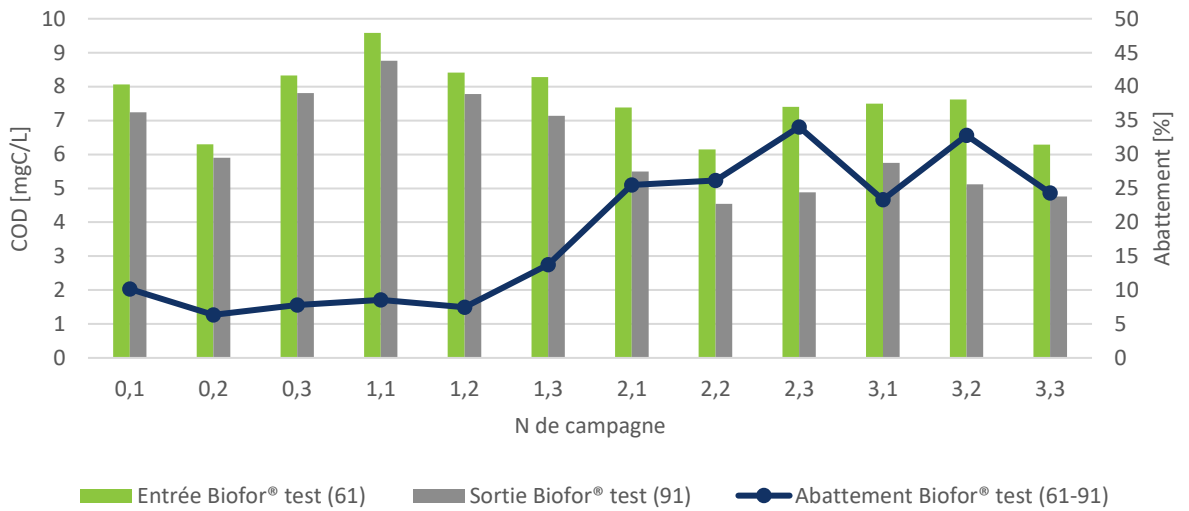


Figure 10 Concentrations et abatement en COD sur le Biofor® test (61 et 91) par campagne d'analyse MP

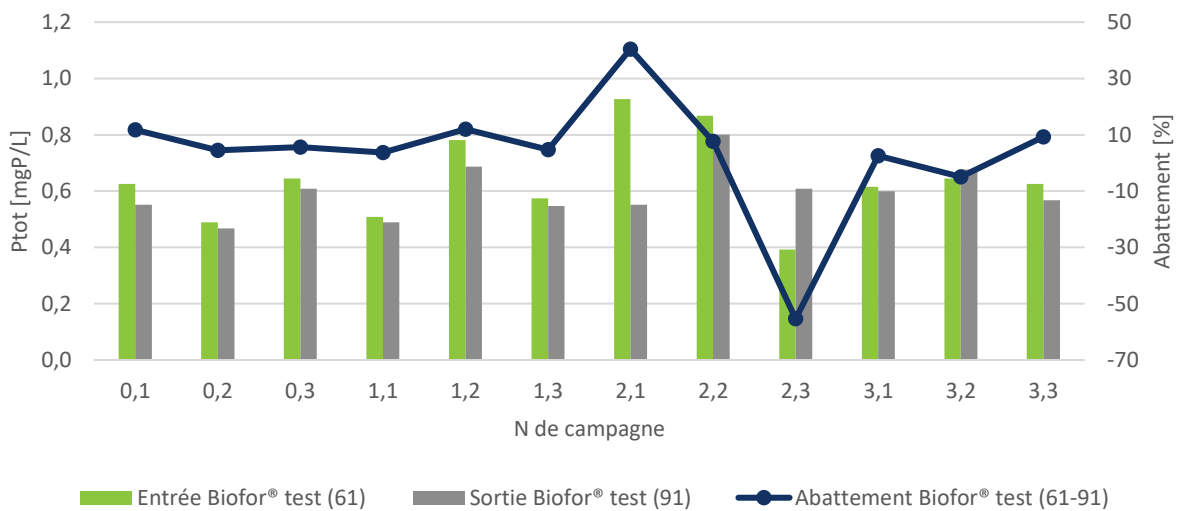


Figure 11 Concentrations et abatement en P_{tot} sur le Biofor® test (61 et 91) par campagne d'analyse MP

3.2 Taux d'élimination des micropolluants

3.2.1 Concentrations en entrée de la STEP et limites de quantification

Les variabilités des concentrations obtenues à l'entrée du décanteur primaire de la STEP au cours des différentes campagnes sont présentées à la Figure 12 pour les douze substances utilisées dans le calcul du rendement, et à l'annexe 6 pour les 42 analysées en laboratoire. La répartition des 42 substances dans différentes gammes de concentration est donnée au Tableau 12. Les concentrations les plus abondantes et la répartition dans les différentes gammes de concentration n'indiquent pas d'activité particulière dans le bassin versant.

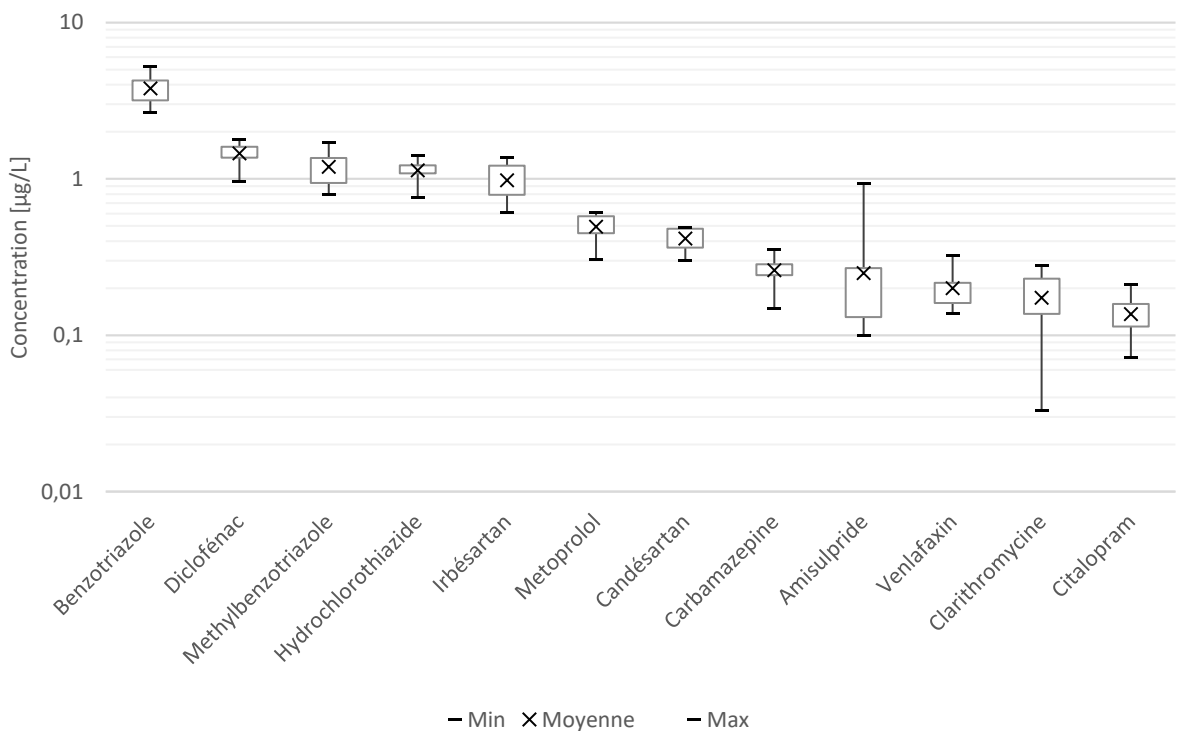


Figure 12 Variabilités des concentrations en entrée du décanteur primaire - substances indicatrices. Echantillons des phases 0 à 3, N=12. Quantiles 25% et 75%.

Tableau 12 Nombre de composés par gamme de concentration moyenne en entrée de STEP

	10-100 µg/L	1-10 µg/L	0.1-1 µg/L	0.01-0.1 µg/L	<0.01 µg/L
Entrée STEP (20)	2	8	19	11	2

La Figure 13 ci-dessous montre les rapports entre la concentration en entrée de STEP et la limite de quantification en sortie du traitement micropolluants pour les douze substances de l'ordonnance sur l'ensemble des campagnes réalisées. Ce rapport doit être de minimum 10 pour assurer un calcul fiable du rendement [3]. A noter que les LQ sont connues pour chaque échantillon spécifiquement. Le calcul n'est donc pas basé sur un LQ moyen par substance mais en considérant chaque résultat séparément.

Un rapport inférieur à 10 est observé une fois pour la clarithromycine et trois fois pour l'hydrochlorothiazide. Il a toutefois été décidé que toutes les valeurs seraient conservées pour le calcul des bilans ci-après. Pour les autres composés, le rapport est largement suffisant pour le calcul des bilans.

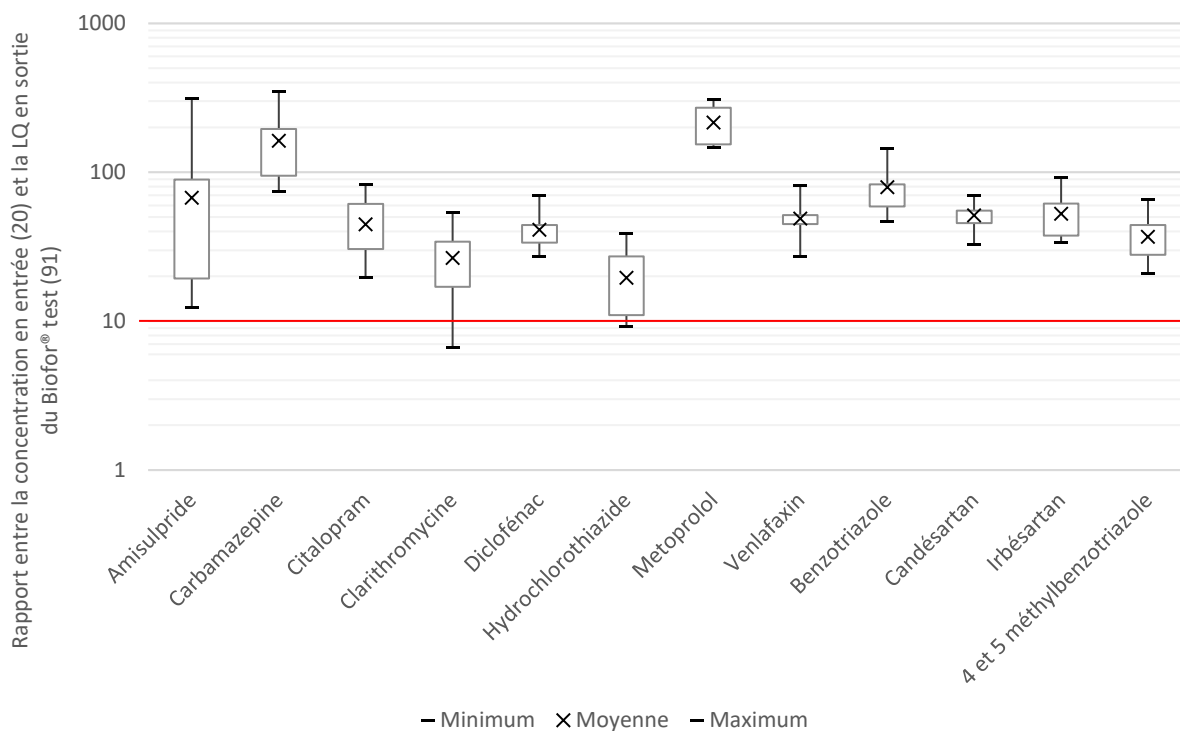


Figure 13 Evaluation du critère de quantification pour le calcul des bilans. Echantillons des phases 0 à 3, N=12. Quantiles 25% et 75%.

3.2.2 Performances de la chaîne de traitement actuelle

Les micropolluants sont partiellement épurés au cours de la chaîne de traitement traditionnelle. La Figure 14 présente les bilans établis entre l'eau d'entrée du décanteur primaire (20) et la sortie du décanteur final, équivalent à l'entrée de la nitrification sur les biofiltres (60/61). A l'état initial, ces étapes ont permis d'abattre entre 12 et 26% des composés indicateurs. Cet ordre de grandeur se retrouve également lors de la phase 1 (dosage de 1.5 gCAP/m³ en nitrification), en revanche on dénote une augmentation lors des phase 2 (dosage de 15 gCAP/m³ en nitrification) et 3 (dosage de 10 gCAP/m³). L'abattement s'est élevé alors entre 30 et 40%. La raison probable est l'effet de recirculation du charbon évacué lors des lavages en amont de la décantation primaire (Figure 1) et de la dilution par les eaux recirculées, traitées par le Biofor® test jusqu'à concurrence d'un huitième du débit total. On peut d'ailleurs s'attendre à ce que cet abattement complémentaire soit encore supérieur si le charbon est dosé sur les 8 Biofor® ce qui permettrait encore de diminuer les coûts d'exploitation en réduisant la dose nécessaire de charbon actif à injecter pour l'atteinte des 80% d'élimination aux bornes de la station.

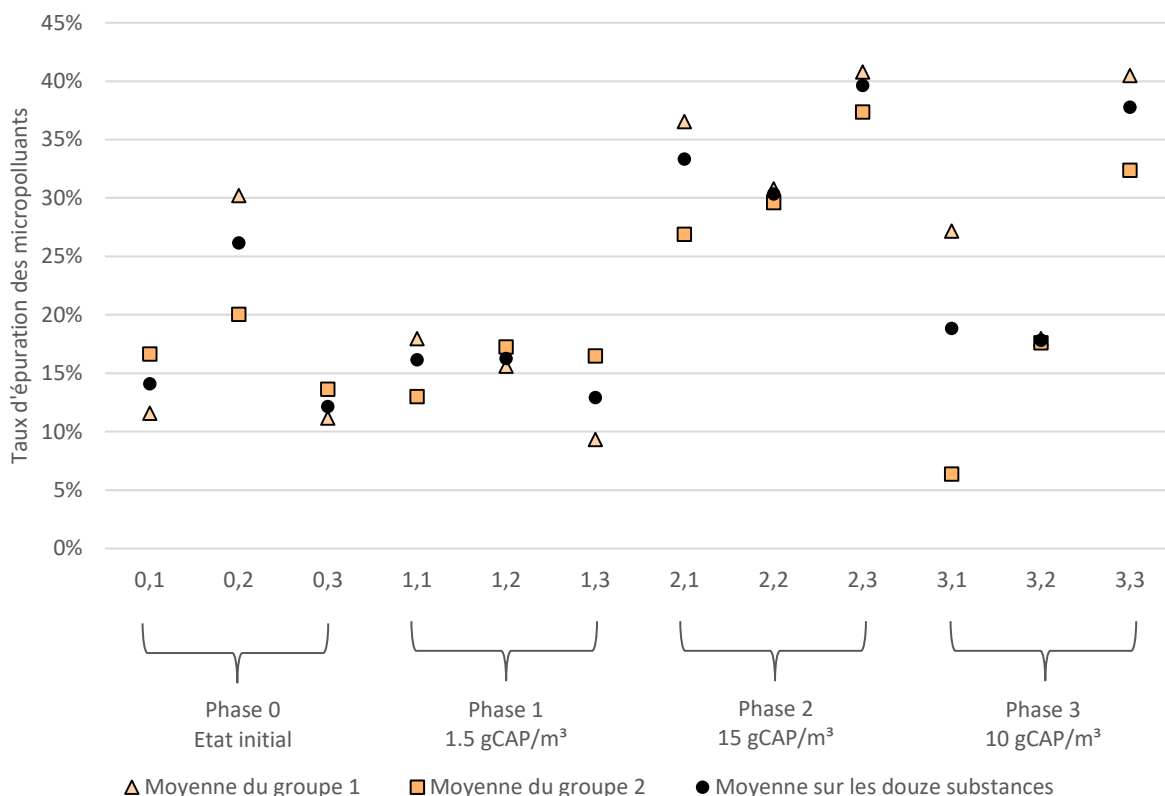


Figure 14 Taux d'épuration dans l'étape de traitement par boues activées (20-61) - Phases 0 à 3

3.2.3 Performances du traitement des micropolluants du Biofor® test

A l'état initial, un abattement entre 3 et 5% a été mesuré sur le Biofor® test. Avec les dosages testés de 1.5, 15 et 10 g/m³, il s'élève aux environs de 25%, 85% et 80% respectivement (Figure 15). La variabilité des résultats est plus faible que pendant l'étape de traitement par boues activées.

Une tendance à l'augmentation entre la première et la dernière campagne de la phase est visible pour les dosages à 10 et 15 g/m³. Ce phénomène est discuté au chapitre 3.3.3.

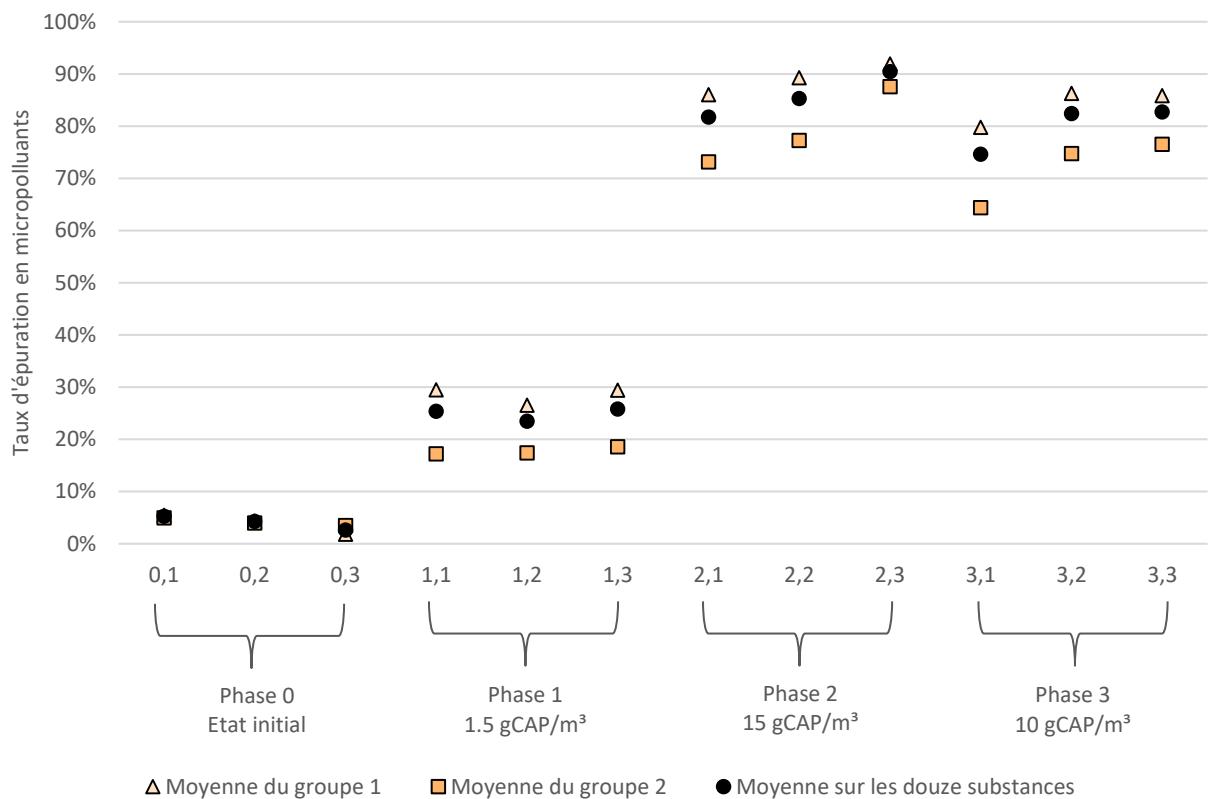


Figure 15 Taux d'épuration du Biofor® test (61-91) – Phases 0 à 3

La Figure 16 présente les taux d'épuration obtenus sur le Biofor® en fonction du dosage appliqué. Le dosage effectif a été calculé en fonction de la consommation réelle de charbon relevée manuellement et des débits mesurés sur le pilote. La précision du dosage (comparaison du dosage effectif à la consigne) est bonne, mais semble diminuer avec un dosage à 15 g/m³. La position du point 3.2 laisse penser à une erreur dans le relevé de la consommation effective de charbon. En effet, l'abattement observé est élevé et en décalage comparé au point 3.1. De plus, le dosage effectif de la campagne 3.3 n'a pas pu être relevé mais le dosage théorique (consigne) et l'abattement obtenu positionne le point au même endroit que le 3.2 théorique.

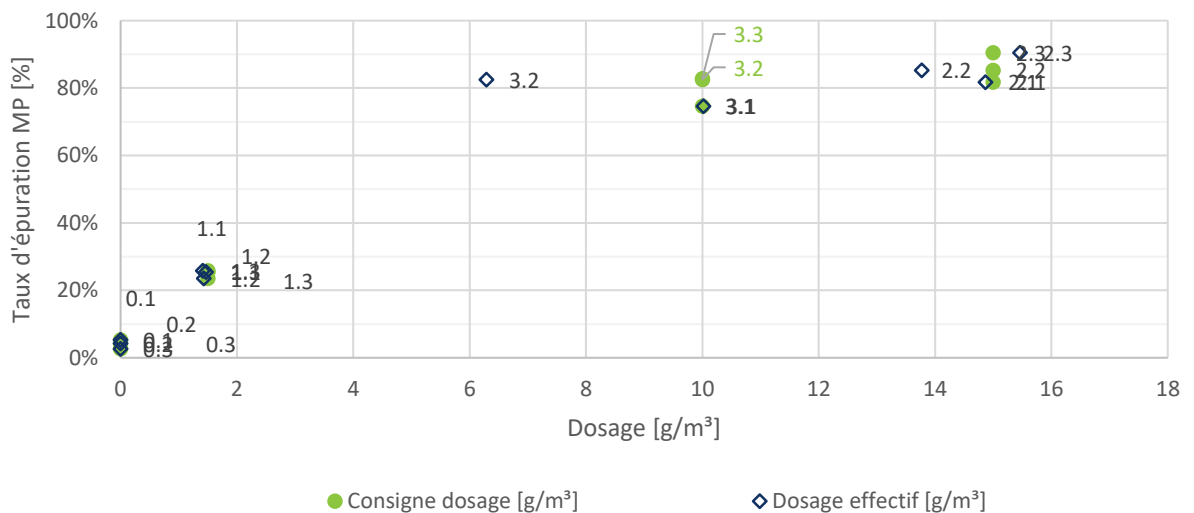


Figure 16 Taux d'épuration en micropolluant (moyenne des 12 substances) du Biofor® test (61-91) en fonction du dosage appliqué

3.2.4 Performance globale (STEP + Biofor® test)

Les rendements sur l'ensemble de la chaîne STEP + Biofor® test pour les différentes phases sont indiqués à la Figure 17. Ici aussi, l'amélioration des rendements au cours d'une même phase de dosage à 10 gCAP/m³ ou 15 gCAP/m³ apparaît clairement.

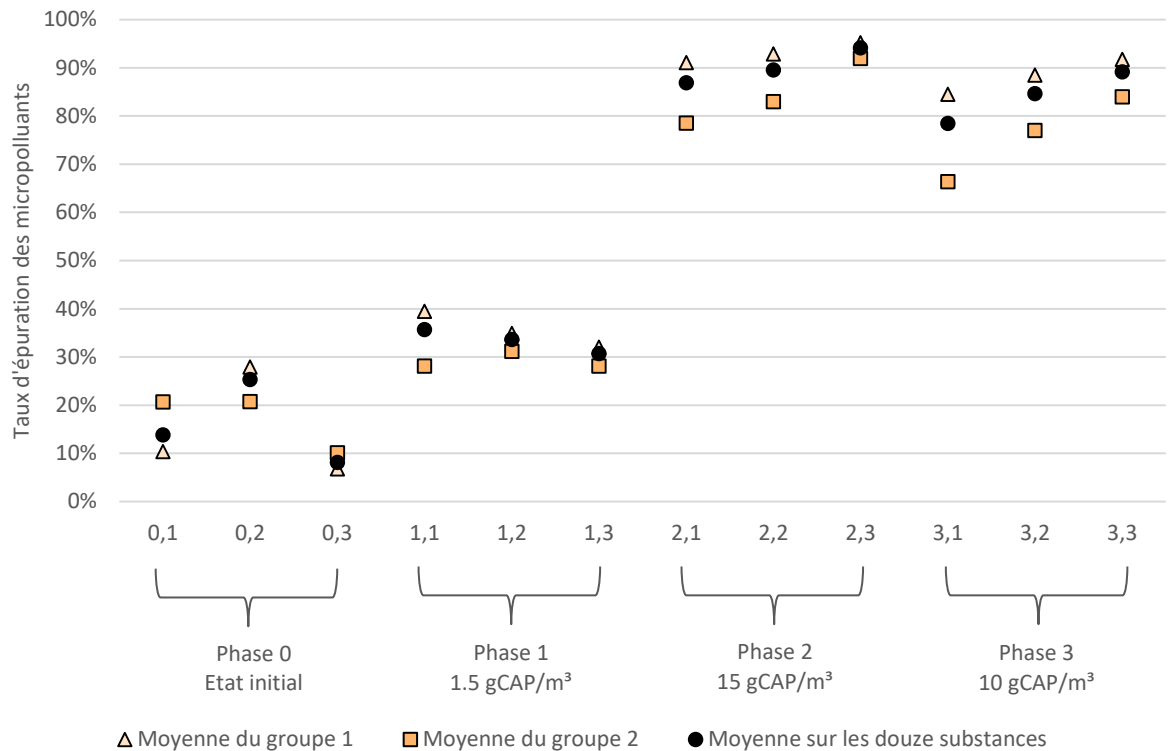


Figure 17 Taux d'épuration global STEP + Biofor® test (20-91) - Phases 0 à 3

Les concentrations mesurées aux différents points de prélèvement et à l'état initial, au dosage de 10 g/m³ et au dosage 15 g/m³ sont données aux Figure 18, Figure 19 et Figure 20 respectivement. A l'état initial, les composés diclofénac, hydrochlorothiazide, benzotriazole et irbésartan sont partiellement dégradés dans les boues activées (20-61). Les autres composés sont très peu dégradés entre l'entrée et la sortie de la STEP. Avec l'ajout de CAP à 10 g/m³ et 15g/m³, l'amélioration de l'abattement au niveau du Biofor® test (61-91) est nette et touche l'ensemble des composés. L'amélioration de l'élimination sur la filière de traitement par boues activées (20-61) suite aux dosages de 10 et 15 g/m³ mentionnée au chapitre 3.2.3 est également visible.

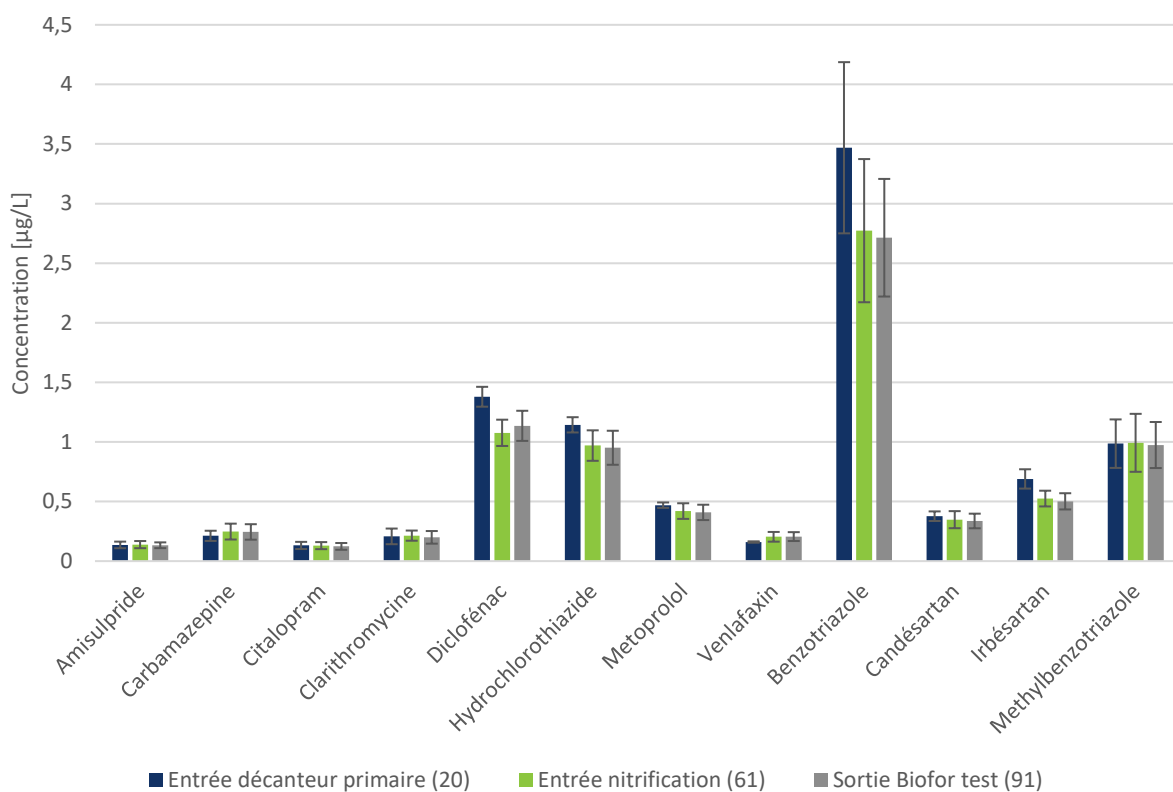


Figure 18 Concentrations en micropolluants à l'état initial

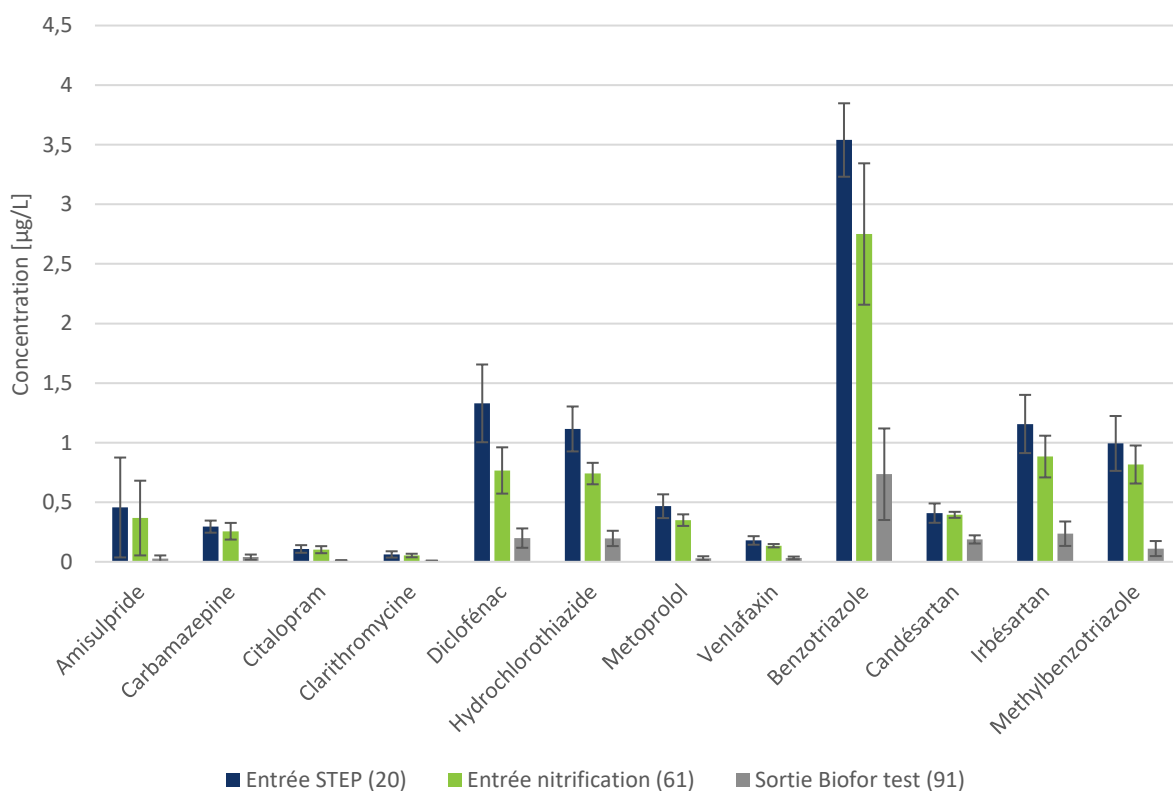


Figure 19 Concentrations en micropolluants durant la phase 3 - dosage de 10 gCAP/m³ sur le Biofor® test

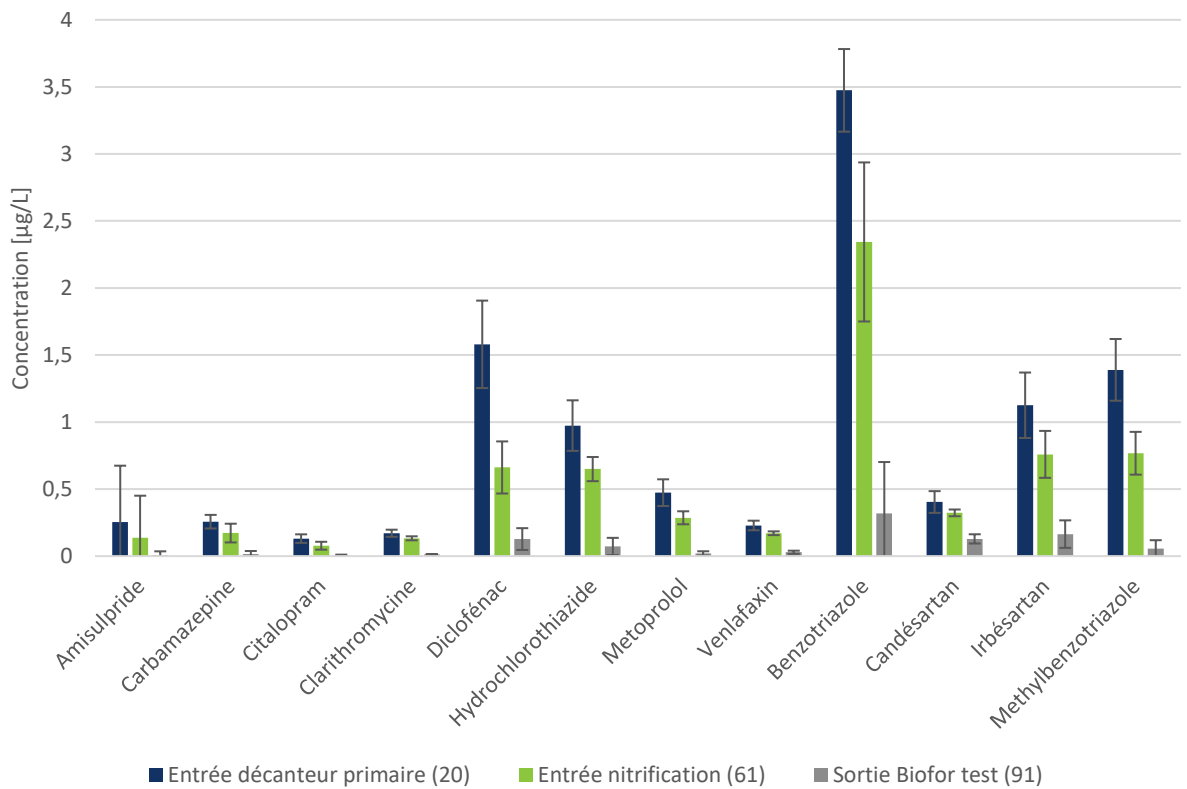


Figure 20 Concentrations en micropolluants durant la phase 2 - dosage de 15 gCAP/m³ sur le Biofor® test

3.3 Dosage du CAP

3.3.1 Dose en fonction du débit et recirculation hydraulique

Les quantités de CAP ont été régulées par le débit d'alimentation du Biofor® test. Or, la STEP de Fribourg recircule les eaux de sortie en tête de biologie afin de conserver un débit fixe sur le reste de la chaîne de traitement (cf chapitre 1.1). Sur la période des essais, le taux de recirculation moyen était de 180%. Il est descendu à 0% en temps de pluie et monté à 300% lorsque les débits d'alimentation minimum étaient atteints. Malgré ceci, les dosages de CAP indiqués en g/m³ dans ces essais sont plus ou moins comparables avec d'autres STEP car la qualité d'eau en entrée du traitement est relativement similaire. Pour faciliter les comparaisons, des valeurs en gCAP/gCOD sont également discutées ci-dessous.

3.3.2 Dosage en fonction du COD

Une période a été consacrée à des tests de dosage en fonction de la concentration en COD (dosage en gCAP/gCOD). Etant donné qu'aucune mesure de COD online n'était disponible, cette régulation été basée sur la corrélation du COD avec le signal UV₂₅₄ en entrée du Biofor® test. En effet, la corrélation observée entre ces deux paramètres sur les analyses 24h était relativement bonne (Figure 21). Les tests effectués, évalués par les mesures instantanées du COD et de l'UV₂₅₄ ainsi que le suivi du dosage effectif n'ont pas été concluants, et la régulation du dosage par ce biais s'est avérée délicate. Le but de ces essais n'étant pas d'optimiser le dosage, il a été décidé de ne pas poursuivre dans cette direction. Un dosage en g/m³ a donc été appliqué tout au long des différentes campagnes.

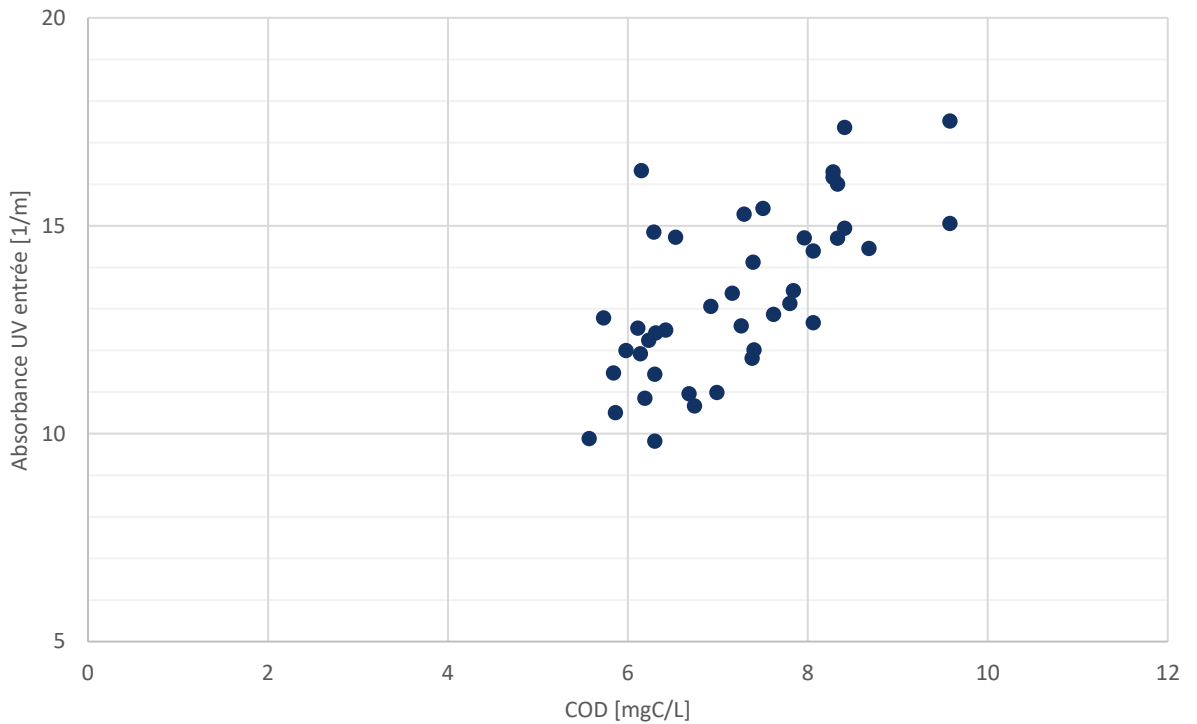


Figure 21 Corrélation entre l'absorbance UV₂₅₄ et le COD en entrée du Biofor®, analyses 48h

Le dosage en gCAP/gCOD a cependant été recalculé pour les différentes campagnes MP 48h. Les résultats sont donnés au Tableau 13. Pour un dosage entre 10 et 15 g/m³ et une efficacité de plus de 80%, le dosage se situe entre 1.3 et 2.4 gCAP/gCOD. Ces valeurs se trouvent dans le même ordre de grandeur que celles trouvées lors des essais effectués à l'EAWAG [9] et Herisau [10].

Tableau 13 Dosage effectif et dosage en gCAP/gCOD

N° de campagne	Dosage [gCAP/m ³]	COD Entrée Biofor® test (61) [mg/L]	Dosage [gCAP/gCOD]	Taux d'épuration MP moyen [%]
0.1	0	8.0	0.0	5%
0.2	0	6.3	0.0	4%
0.3	0	8.3	0.0	3%
1.1	1.5	9.6	0.2	25%
1.2	1.5	8.4	0.2	24%
1.3	1.5	8.3	0.2	26%
2.1	15	7.4	2.0	82%
2.2	15	6.2	2.4	85%
2.3	15	7.4	2.0	91%
3.1	10	7.5	1.3	75%
3.2	10	7.6	1.3	82%
3.3	10	6.3	1.6	83%

3.3.3 Réflexions sur le dosage escompté à pleine échelle

Lors des phases de dosage à 10 et 15 gCAP/m³, une augmentation des taux d'abattement en micropolluants a été notée au cours d'une même phase (Figure 14, Figure 15 et Figure 17). Plusieurs pistes sont possibles pour expliquer ce phénomène :

1. Influence de la recirculation d'une partie du CAP via la recirculation des eaux de sortie du Biofor® test
2. Influence de la recirculation d'une partie du CAP via la recirculation des eaux boueuses de lavage vers la décantation primaire
3. Influence de la dilution des eaux d'entrée par la recirculation d'eaux traitées en sortie du Biofor® test
4. Stabilisation du procédé au niveau du Biofor® test

Si les analyses de quantification du CAP dans les eaux de sortie permettront peut-être d'estimer la part de CAP recirculée avec les eaux, les présents essais ne permettent pas l'établissement d'un bilan complet sur le charbon, puisque les flux de charbon contenus dans les eaux de lavages, puis éliminés dans la décantation primaire ou acheminés au travers des boues activées n'ont pas été suivis.

Ainsi, les influences respectives des phénomènes susmentionnés sont difficilement distinguables. Dans les deux premiers cas, l'efficacité de l'étape à boues activées est améliorée car le charbon non saturé est conservé dans le système et dans le troisième, la concentration en micropolluants est diminuée. Dans tous les cas, le différentiel au niveau du traitement des micropolluants se réduit. Les bilans réalisés entre le décanteur primaire et l'entrée du Biofor® test (20-61) ne sont pas aussi nets que ceux obtenus sur le Biofor® test lui-même (61-91). On peut donc envisager que le quatrième point susmentionné ait une influence importante également.

Reportés sur une installation à pleine échelle, ces résultats indiquent que le dosage nécessaire à l'atteinte d'un abattement de 80% sur l'entier de la STEP sera probablement plus faible que ceux testés durant les essais. En effet, l'alimentation continue en CAP de plusieurs Biofor® aura pour conséquences une proportion d'eau épurée recirculée plus importante et une quantité de charbon retournée en tête de traitement plus élevée également. De plus, les Biofor® opéreront à stabilisation, et les résultats obtenus semblent indiquer que l'épuration s'améliore durant les premiers temps.

L'état stabilisé du système n'ayant cependant pas été atteint durant les essais (pas de plateau observé), il est difficile de déterminer à quel niveau il se fera. Ainsi, le dosage effectif de l'installation pleine échelle est difficile à estimer sur la base des présents essais mais sera, selon toute vraisemblance, inférieur à 10 gCAP/m³.

3.4 Effet du dosage de CAP sur la nitrification

Comme évoqué au chapitre 3.1.2, des retours de centrifugat aux teneurs élevées en ammonium ont perturbé la nitrification durant la période où les essais ont été réalisés. Des pics de concentrations et de charges sont observables dans la Figure 22 et la Figure 23 respectivement. Dans l'optique de pouvoir évaluer si l'ajout de CAP dans une cellule Biofor® a une influence sur la nitrification, il s'agit ici de séparer les deux problématiques. Les températures des eaux sont également données à la Figure 24.

La charge de dimensionnement d'une cellule Biofor® nitrifiante à Fribourg est de 85 kgN-NH₄⁺/j. Il se trouve donc que cette charge a été dépassée plusieurs fois (0.1, 0.3, 1.2, 2.1, 3.1 et 3.2), ayant généralement pour résultat une mauvaise nitrification et des valeurs limites de rejet dépassées (Figure 22 et Figure 23). Afin de consolider les résultats, des campagnes supplémentaires (hors campagnes MP 48h) sur les points 61 et 91 ont été réalisées pour différents dosages de CAP, dont les résultats sont exposés au Tableau 14.

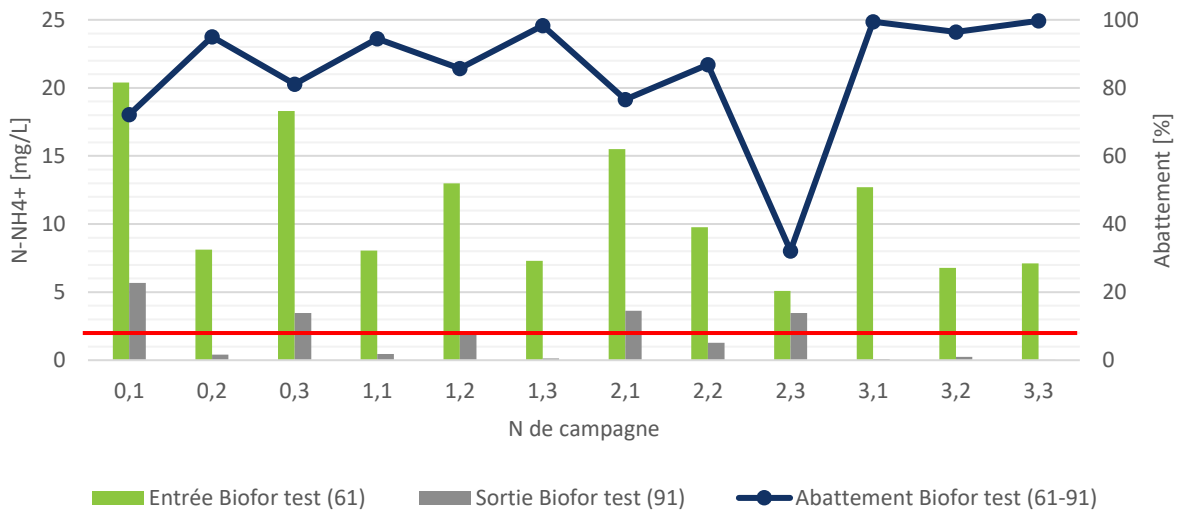


Figure 22 Concentrations et abattement en N-NH₄⁺ sur le Biofor® test (61 et 91) par campagne d'analyse MP

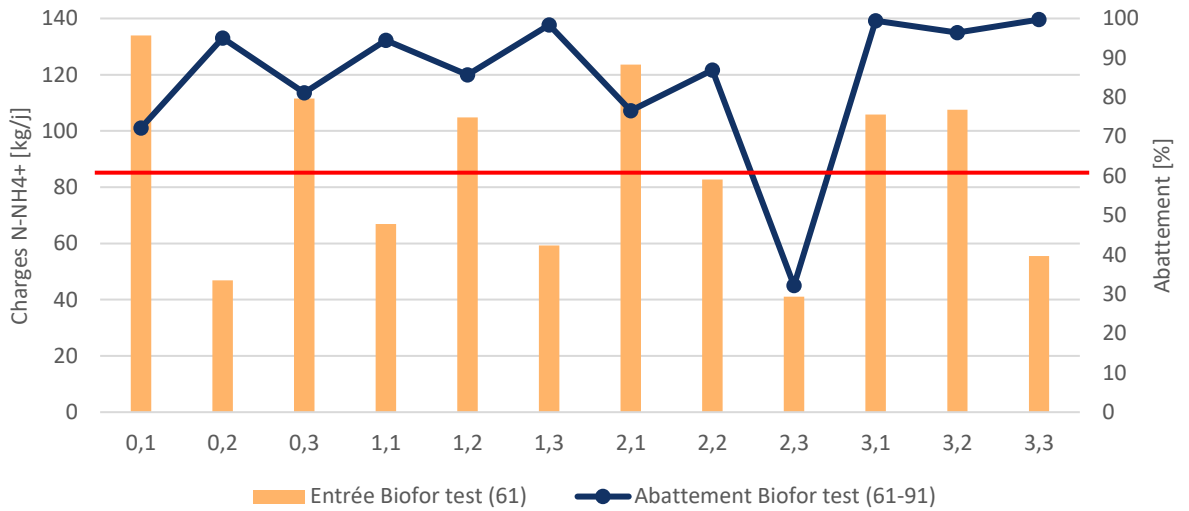


Figure 23 Charges en N-NH₄⁺ à l'entrée du Biofor® test (61) par campagne d'analyse MP

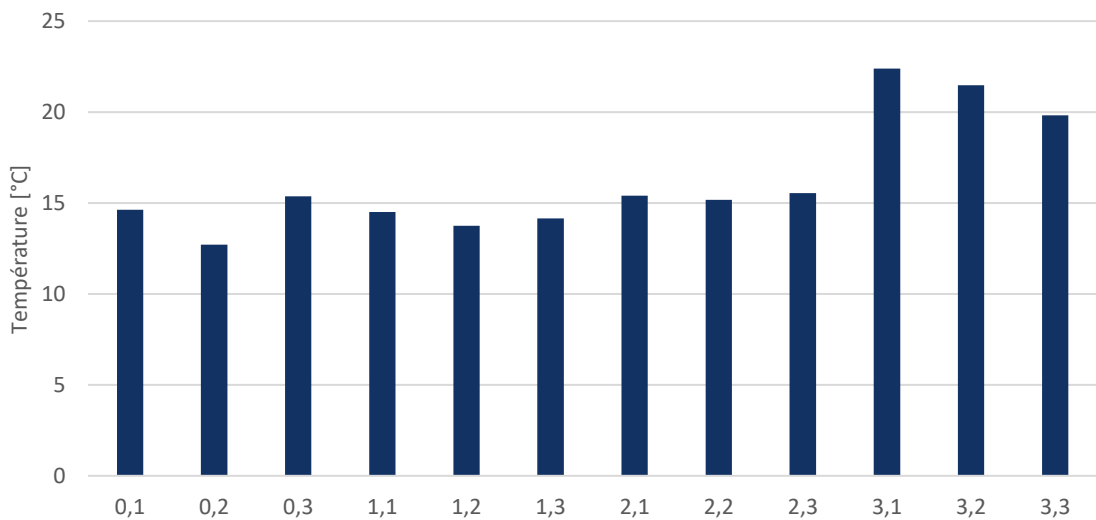


Figure 24 Température en entrée du Biofor® test (61) par campagne d'analyse MP

Tableau 14 Respect des normes de rejets N-NH₄⁺ et dosage de CAP. Blanc = 0 mgCAP/L, Bleu = 1.5 mgCAP/L, Vert = 15mgCAP/L, Gris = 10mgCAP/L

Date	N°	N-NH ₄ ⁺ 61 [mg/L]	N-NH ₄ ⁺ 91 [mg/L]	N-NH ₄ ⁺ 61 [kg/j]	Abattement, 61-91 [%]	Charge de dim. dépassée	N-NH ₄ ⁺ 91 >2mg/L	Abat- tement 61-91 < 80 %
15.11.2016	0.1	20.4	5.7	134	72	Oui	Oui	Oui
20.11.2016	0.2	8.1	0.4	47	95	Non	Non	Non
22.11.2016	0.3	18.3	3.5	112	81	Oui	Oui	Non
10.12.2016	1.1	8.0	0.4	67	94	Non	Non	Non
12.12.2016	1.2	13.0	1.9	105	86	Oui	Non	Non
14.12.2016	1.3	7.3	0.1	59	98	Non	Non	Non
14.03.2017		6.7	0.1	54	98	Non	Non	Non
15.03.2017		6.0	0.1	49	98	Non	Non	Non
20.03.2017	2.1	15.5	3.6	124	77	Oui	Oui	Oui
22.03.2017	2.2	9.8	1.3	83	87	Non	Non	Non
27.03.2017	2.3	5.1	3.5	41	32	Non	Oui	Oui
29.03.2017		12.3	1.9	98	84	Non	Non	Non
04.04.2017		7.5	0.19	46	97	Non	Non	Non
18.04.2017		9.3	1.1	75	88	Non	Non	Non
19.04.2017		12.4	2.1	103	83	Oui	Oui	Non
20.04.2017		14.5	3.8	119	74	Oui	Oui	Oui
21.04.2017		14.5	3.6	118	75	Oui	Oui	Oui
30.04.2017		6.3	0.2	51	97	Non	Non	Non
01.05.2017		6.4	0.4	52	94	Non	Non	Non
08.05.2017		4.2	0.1	34	98	Non	Non	Non
10.05.2017		5.5	0.0	45	100	Non	Non	Non
14.05.2017		9.0	0.4	72	95	Non	Non	Non
17.05.2017		11.9	0.04	112	100	Oui	Non	Non
21.05.2017		4.8	0.1	39	98	Non	Non	Non
22.05.2017		9.5	0.9	76	90	Non	Non	Non
24.06.2017	3.1	12.7	0.1	106	99	Oui	Non	Non
26.06.2017	3.2	6.8	0.2	108	96	Oui	Non	Non
28.06.2017	T.1	3.5	0.3	29	92	Non	Non	Non
29.06.2017	T.2	4.8	0.5	38	99	Non	Non	Non
02.07.2017	3.3	7.1	0.02	56	100	Non	Non	Non
11.07.2017	T.3	4.3	0.05	37	99	Non	Non	Non
12.07.2017	T.4	5.3	0.1	47	98	Non	Non	Non
13.07.2017	T.5	7.3	0.9	65	98	Non	Non	Non
17.07.2017	T.6	2.0	0.03		99		Non	Non
18.07.2017	T.7	3.1	0.04		99		Non	Non
19.07.2017	T. 8	3.5	0.02		99		Non	Non

On constate que les exigences en termes de nitrification sont systématiquement respectées lorsque les charges d'entrée ne dépassent pas la charge de dimensionnement et ce même lors du dosage de charbon actif. Seul l'échantillon 2.3 présente une nitrification insuffisante pour une charge d'entrée relativement faible. Un bilan négatif sur le phosphore total avait également été observé sur cet échantillon (cf chapitre 3.1.3). Ce résultat n'a pas pu être expliqué mais reste cependant une exception.

On conclut donc qu'en conditions normales de charge ammoniacale, la présence de charbon actif dans le Biofor® test ne perturbe pas la nitrification.

3.5 Suivi des MES et de la turbidité en sortie

3.5.1 Capacité de filtration

Les analyses MES réalisées durant les périodes de dosage à 1.5 g/m³ (MP 48h et STEP 24h) ont systématiquement abouti à des valeurs inférieures ou égales en sortie du Biofor® test (91) qu'en entrée (61). On peut donc conclure que le pouvoir de filtration des Biofor® serait suffisant pour retenir ces quantités de charbon dans le cas où le dosage s'effectuerait au niveau des bassins à boues activées. A noter cependant que ce dosage n'a pas été évalué par la méthode de thermogravimétrie discutée au chapitre 3.5.5.

3.5.2 Analyses MES en laboratoire, bilans 48h

Les matières en suspension en sortie du Biofor® test (91) ont été suivies lors des campagnes micropolluants 48h (Figure 25), ainsi que de manière régulière au cours des essais.

L'exigence de rejet de 15 mg/L est respectée sur la totalité des prélèvements. Les abattements sont tantôt positifs, tantôt négatifs, indépendamment du dosage.

Il est intéressant de noter que l'ajout de charbon actif augmente la charge totale de matières en suspension dans le Biofor®. En ramenant les charges totales (MES classiques + charbon) obtenues lors des périodes de dosage, les charges de dimensionnement de 90 kg/j/Biofor® sont largement dépassées. Cependant, les performances et la rétention du Biofor® n'en semble pas affectées, la capacité de rétention maximale entre deux lavages étant globalement respectée (351 kg/cycle/Biofor®). En effet, comme l'indique la Figure 26, les concentrations moyennes obtenues en sortie du Biofor® test et à la sortie totale pour les différents dosages sont relativement similaires.

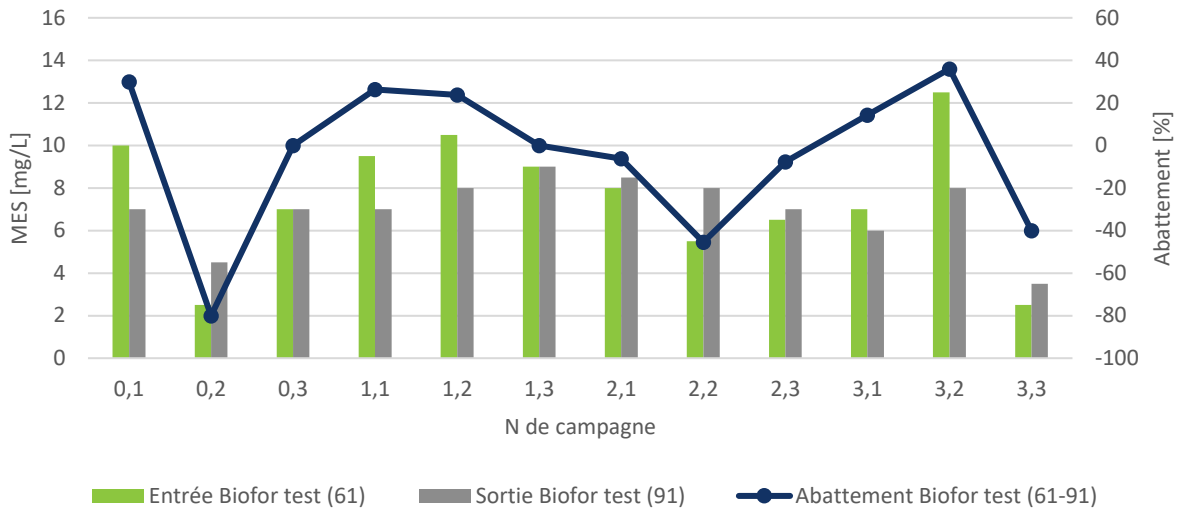


Figure 25 Concentrations et abattement en MES sur le Biofor® test (61 et 91) par campagne d'analyse MP

Tableau 15 Charges totale en MES sur le Biofor® test (61)

	0.1	0.2	0.3	1.1	1.2	1.3
Charge MES [kg/j]	66	14	43	79	85	73
Charge charbon [kg/j]	0	0	0	12	12	12
Charge totale (MES+charbon) [kg/j]	66	14	43	92	97	85
Charge de dimensionnement dépassée (>90 kg/j)	Non	Non	Non	Oui	Oui	Non
	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3
Charge MES [kg/j]	64	48	51	55	NA	19
Charge charbon [kg/j]	121	130	117	79	NA	76
Charge totale (MES+charbon) [kg/j]	185	178	167	134	NA	94
Charge de dimensionnement dépassée (>90 kg/j)	Oui	Oui	Oui	Oui	NA	Oui

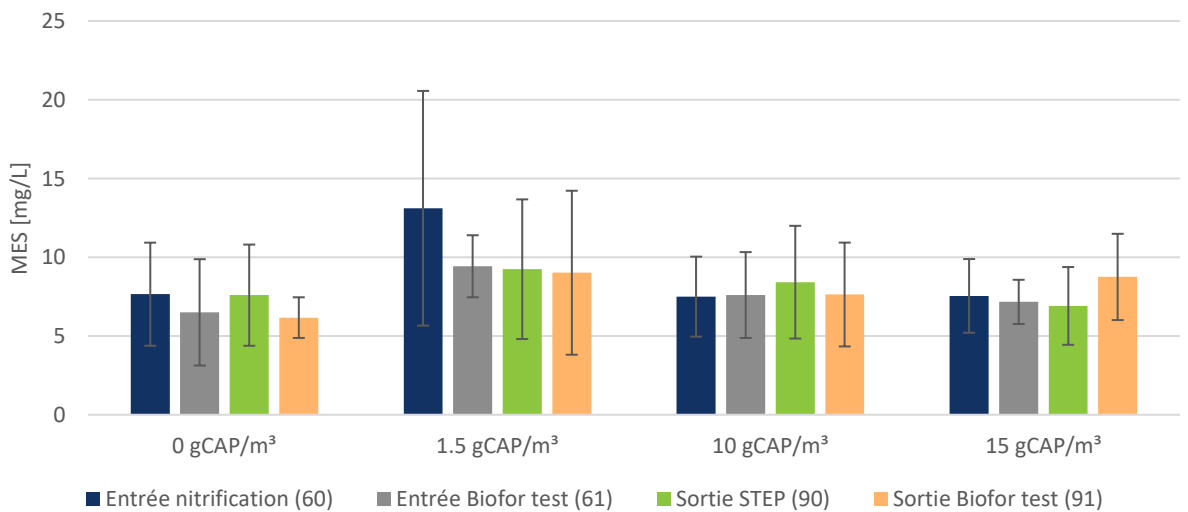


Figure 26 Comparaison des MES en entrée et sortie de l'étape de nitrification et du Biofor® test

3.5.3 Turbidité et sonde MES online

La turbidité est également reportée à la Figure 27. Aucune réelle corrélation n'a pu être déterminée entre la turbidité et le dosage en CAP. Des pics importants de turbidité et de MES ont parfois été observés dans des périodes où le dosage était bas (1.5 g/m³). La turbidité augmente cependant de manière systématique lors des périodes de dosage de CAP.

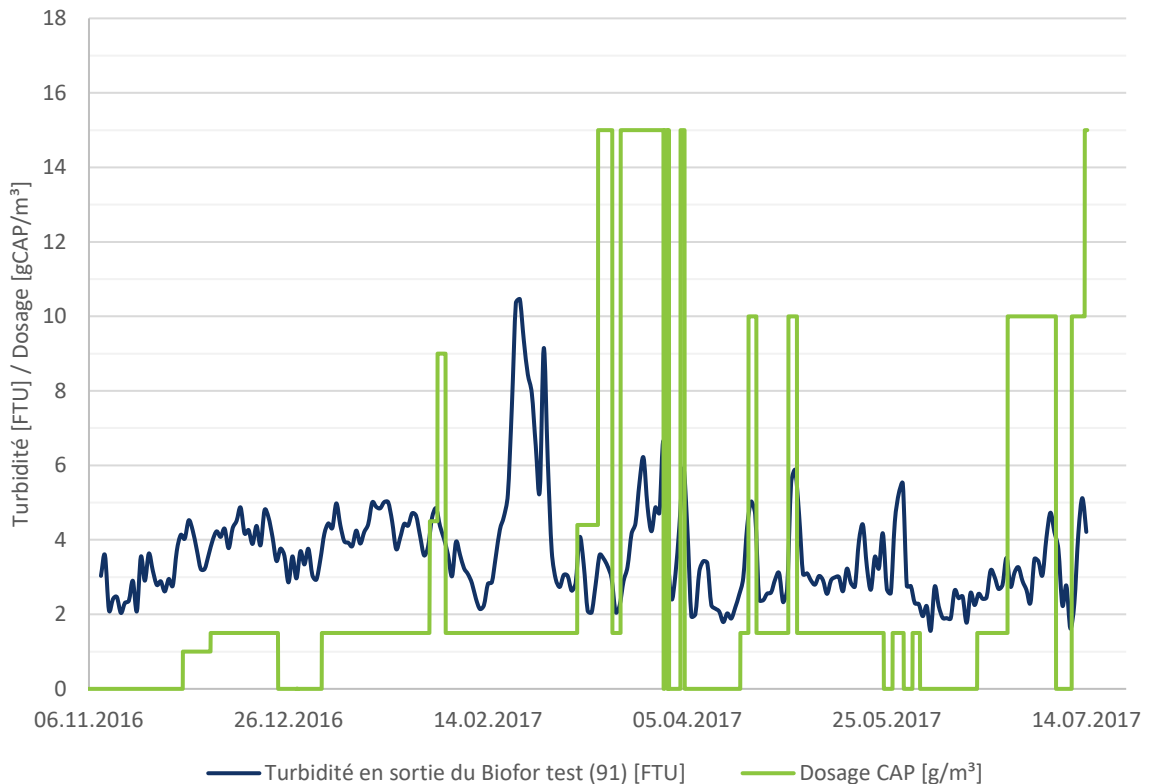


Figure 27 Evolution de la turbidité en sortie du Biofor® test pour les différents dosages appliqués

Dès le mois de mars 2017, soit depuis le début de la phase 2 à 15 gCAP/m³, une sonde de mesure des MES a permis de compléter l'information de la sonde de turbidité. Un calage (Figure 28) de cette sonde a été réalisé par des mesures de MES en laboratoire lors des séquences de lavage et les résultats présentés à la Figure 29 ont été ajusté selon ce calage. Les pics correspondant aux séquences de lavages ont été atténués pour une meilleure lisibilité. Un facteur de 1.6 environ peut être appliqué à la turbidité en FTU pour obtenir une valeur de MES en mg/L.

L'augmentation des MES en sortie lors des épisodes de dosage confirme les tendances observées avec la sonde de turbidité (Figure 29). Des épisodes dépassant la barre des 15 mg/L sont observés, mais n'ont pas été de durée assez importante pour affecter les bilans réalisés sur 24h et 48h.

Ces résultats indiquent que le Biofor® a globalement la capacité de rétention nécessaire pour maintenir le charbon dans le système a minima jusqu'à un dosage de 15 gCAP/m³.

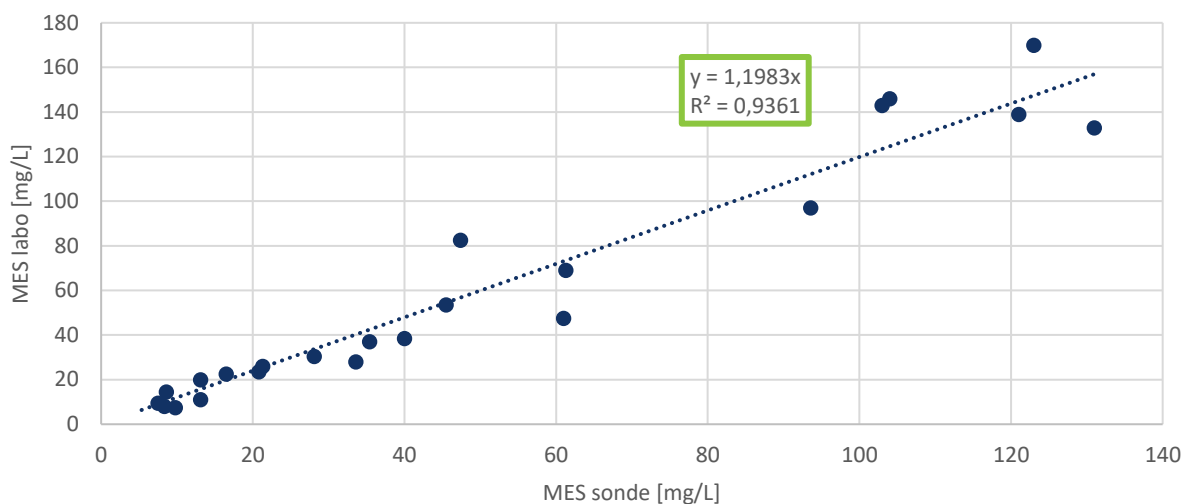


Figure 28 Calage de la sonde MES avec les analyses laboratoires

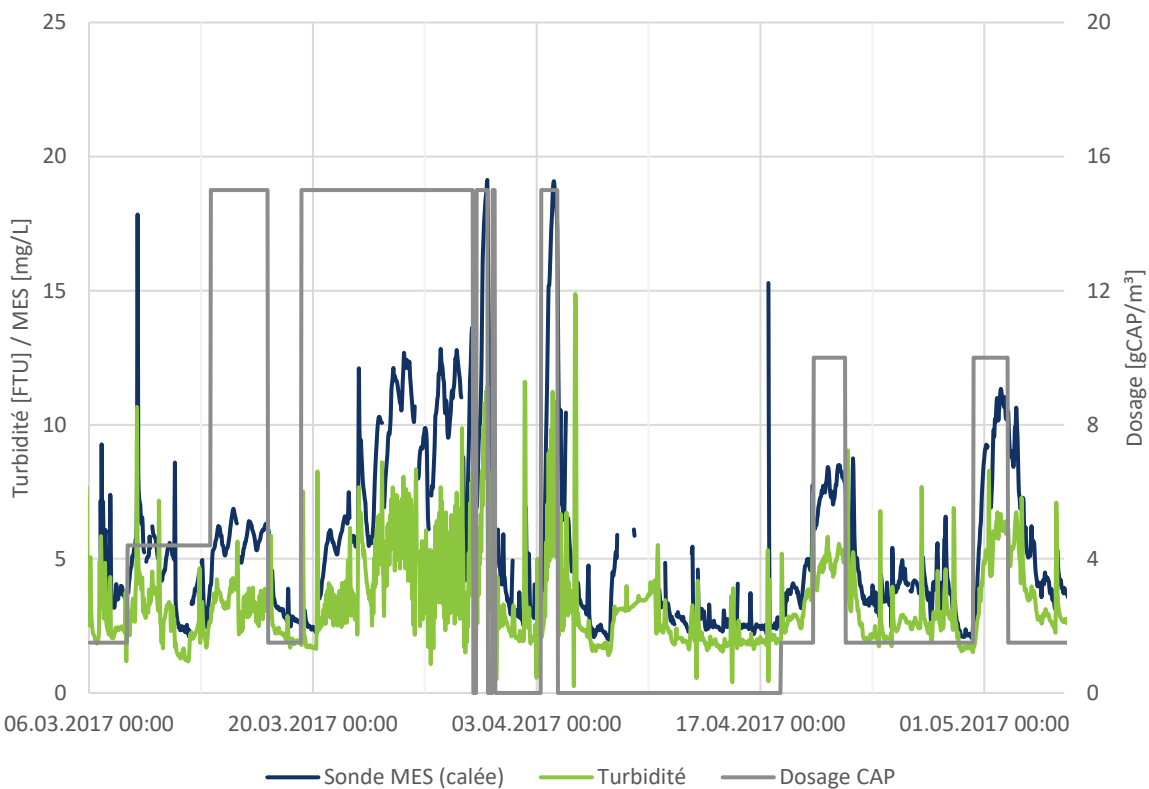


Figure 29 Effet des dosages sur la turbidité et les MES en sortie du Biofor® test

3.5.4 Photos des préfiltres d'analyses

Des photos des préfiltres d'analyses (0.45 μm) des prélèvements en 61 et 91 ont été réalisées pour les différents dosages (Figure 30 à Figure 32). La coloration des membranes en sortie du Biofor® test comparée à celle en entrée indique la présence de charbon. Le filtre pour un dosage 1.5 gCAP/m³ est faiblement coloré comparé aux autres dosages. Il est en revanche difficile de distinguer les dosages de 10 et 15 gCAP/m³ sur cette base-là.



Figure 30 Préfiltres des prélèvements en entrée (61) et sortie (91) du Biofor® test du 18.04 au 19.04, dosage de 1.5 gCAP/m³. Analyses laboratoires : MES₆₁ = 8 mg/L, MES₉₁ = 7 mg/L



Figure 31 Préfiltres des prélèvements en entrée (61) et sortie (91) du Biofor® test du 20.04 au 21.04, dosage de 10 gCAP/m³. Analyses laboratoires : MES₆₁ = 11 mg/L, MES₉₁ = 11.5 mg/L



Figure 32 Préfiltres des prélèvements en entrée (61) et sortie (91) du Biofor® test du 20.03 au 21.03, dosage de 15 gCAP/m³. Analyses laboratoires : MES₆₁ = 8 mg/L, MES₉₁ = 8.5 mg/L

3.5.5 Quantification des pertes de CAP vers l'exutoire

Si les valeurs des sondes de turbidité et MES ainsi que les photos des filtres indiquent qu'une part du charbon se retrouve dans les MES en sortie du Biofor® test, elles ne permettent pas de la quantifier.

Afin de quantifier la part de CAP contenu dans les MES en sortie de STEP, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées. Les dates d'échantillonnage et les paramètres opérationnels durant les prélèvements sont reportés au Tableau 16 et les résultats au Tableau 17. Le 8e échantillon a été prélevé durant un évènement exceptionnel et non représentatif du fonctionnement normal ; une vitesse moyenne de filtration de 16.3 m/h a été observée alors qu'elle devrait être de 10 m/h maximum par temps de pluie. Cet échantillon ne sera donc pas considéré dans l'analyse des résultats.

En moyenne, le charbon actif représente $17 \pm 2\%$ des MES dans les eaux de sortie du Biofor® test. La fraction de charbon perdue en sortie du Biofor® test par rapport au charbon dosé est de $9 \pm 3\%$.

Le rapport CAP/MES ne semble pas être significativement influencé par la hauteur du dosage (10 g/m³ et 15 g/m³, Figure 33) ni par les vitesses de filtration (Figure 34). Une relation linéaire entre les concentrations en charbon actif et en MES peut donc être supposée dans la gamme des vitesses de filtration habituelle (3 à 10 m/h).

Tableau 16 Prélèvements pour les analyses thermogravimétriques, dates et paramètres opérationnels

N° d'échantillon	Date	Débit entrée STEP [L/s]	Débit pilote [L/s]	Vitesse de filtration [m/h]	Dosage CAP [mg/L]	Dosage précipitant [mg/L]
T.1	28.06.2017	359	116	7.4	10	sans
T.2	29.06.2017	259	96	6.1	10	sans
T.3	11.07.2017	210	98	6.2	10	avec FeCl3 2,5 g/m ³
T.4	12.07.2017	190	115	7.3	10	avec FeCl3 2,5 g/m ³
T.5	13.07.2017	201	96	6.1	15	sans
T.6	17.07.2017	199	102	6.5	15	sans
T.7	18.07.2017	192	111	7.0	15	avec FeCl3 2,5 g/m ³

Tableau 17 Résultats des analyses thermogravimétriques

N° d'échantillon	DCO [mgO2/L]	Turbidité [FTU]	MES [mg/L]	Fraction de CAP dans MES [%]	Concentration en CAP [mg/L]	Fraction CAP perdu en sortie, CAP dosé [%]
T.1	19.5	2.9	5.5	19 ± 2	1.06 ± 0.10	10.6
T.2	16.5	2.7	3.5	16 ± 1	0.55 ± 0.05	5.5
T.3	17.4	3.7	7.5	16 ± 1	1.23 ± 0.07	12.3
T.4	18.9	5.1	6.5	18 ± 2	1.16 ± 0.15	11.6
T.5	16.3	4.2	8	15 ± 1	1.22 ± 0.05	8.1
T.6	13.5	3.2	6.5	14 ± 3	0.89 ± 0.19	5.9
T.7	17.1	3.7	9	19 ± 1	1.67 ± 0.06	11.1

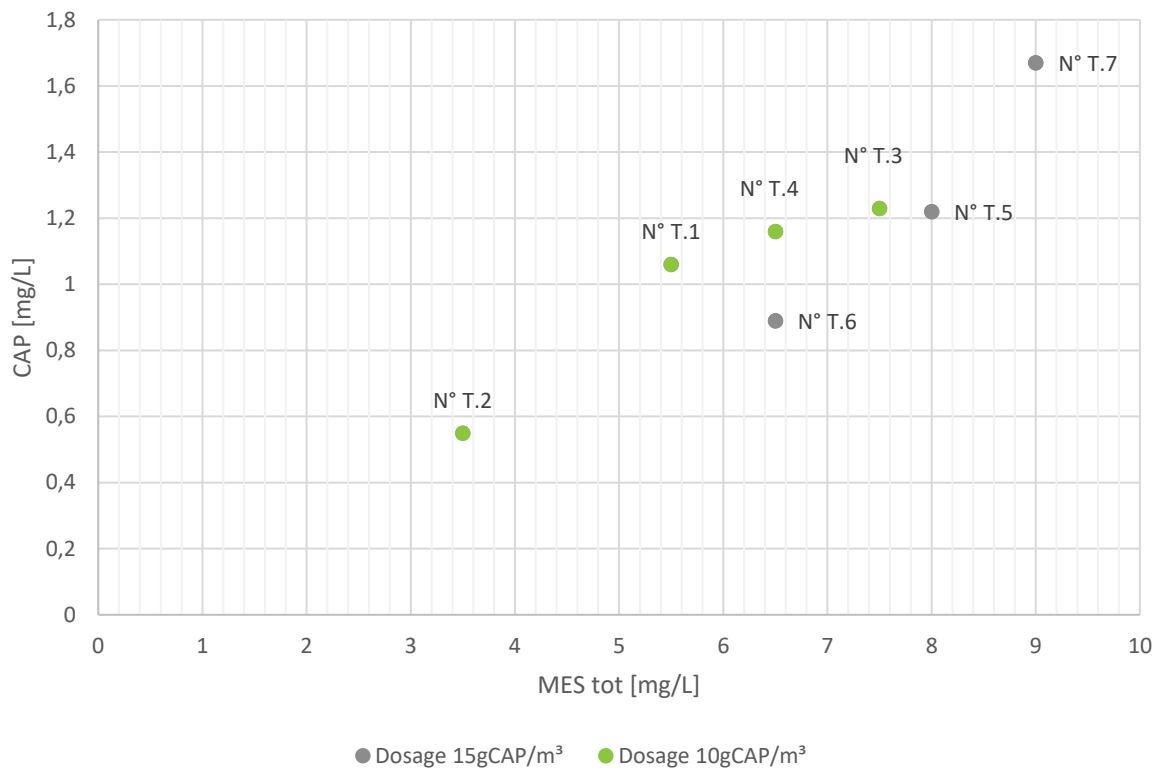


Figure 33 Relation entre les concentrations CAP et MES dans les eaux de sortie du Biofor® test

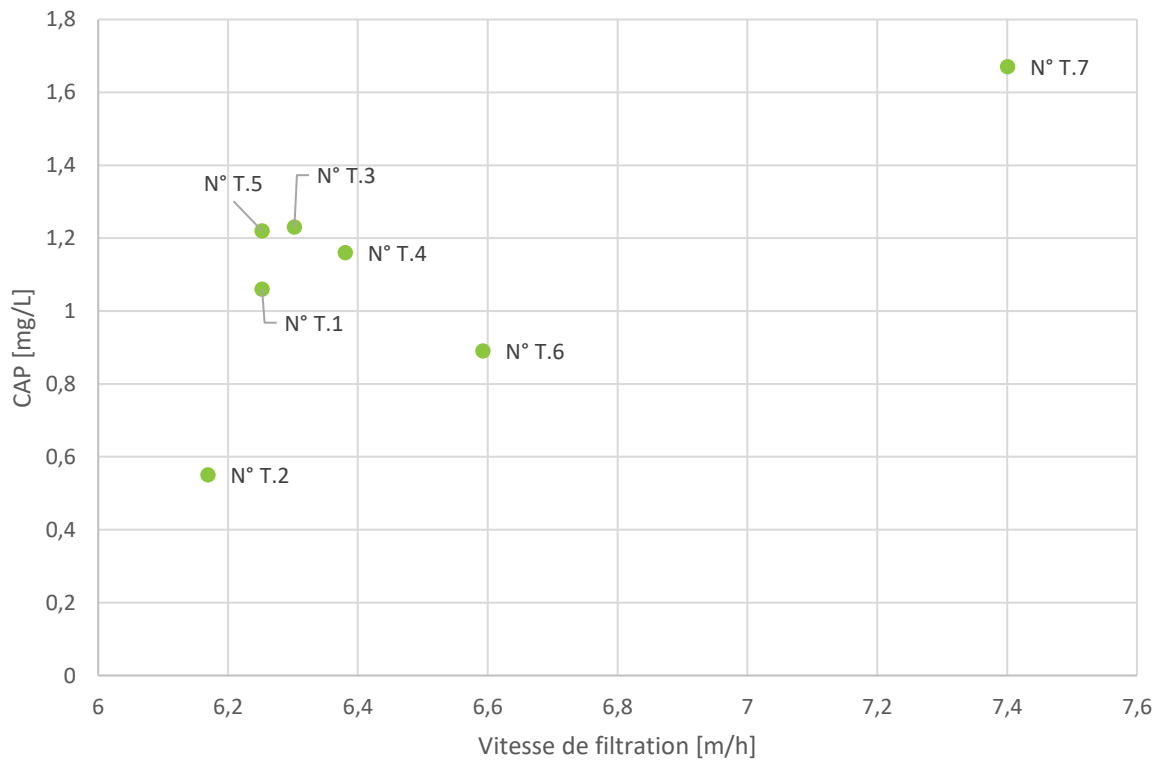


Figure 34 Relation entre les concentrations CAP dans les eaux de sortie et les vitesses de filtration moyennes

3.5.6 Effet du chlorure ferrique

Des essais de dosage de $FeCl_3$ ont été réalisés lors des plus hautes doses de CAP testées. La Figure 35 illustre une de ces campagnes. L'effet escompté de meilleure rétention du charbon par le filtre n'a pas été observé. Une légère coloration de l'eau par le chlorure ferrique a même été constatée, probablement responsable de la légère augmentation de la turbidité.

A noter que le dosage d'un flocculant n'a pas été envisagé puisque les Biofor® sont très réactifs à ce genre d'additif et qu'il en découle fréquemment des colmatages.

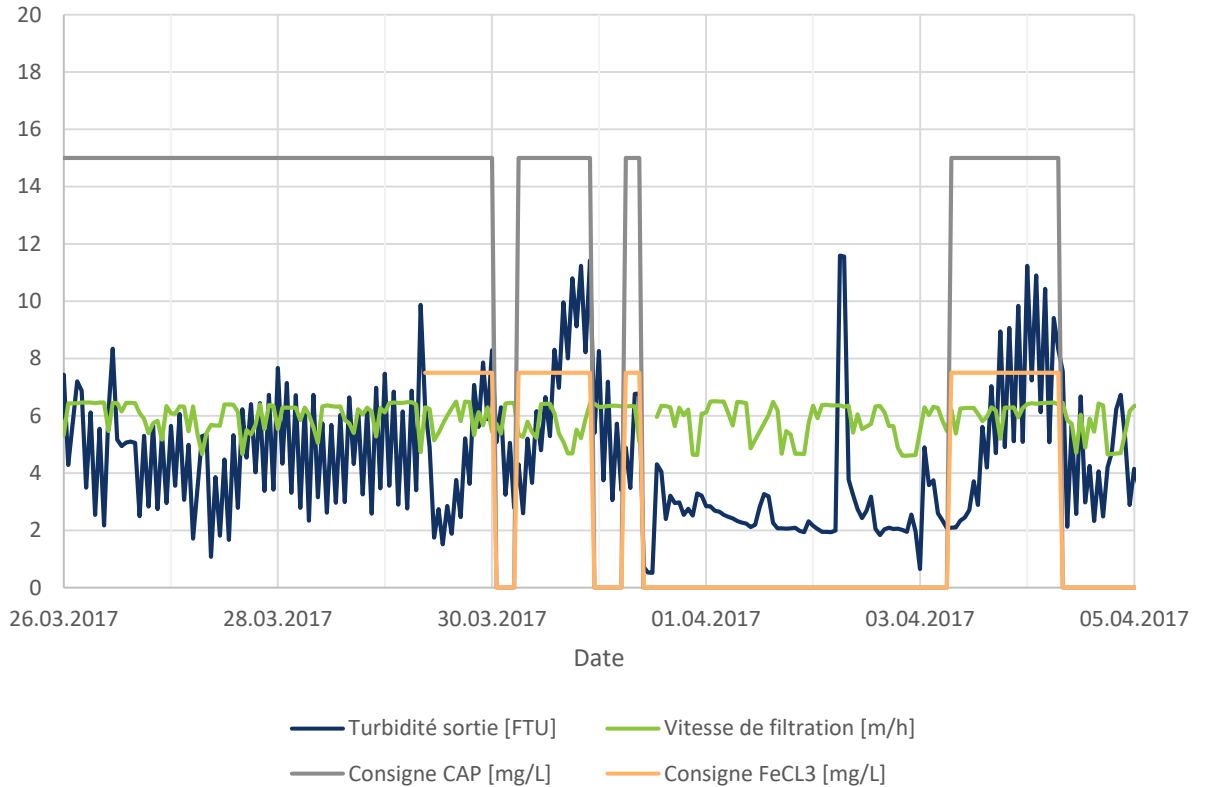


Figure 35 Evolution de la turbidité lors de l'ajout de $FeCl_3$

3.6 Monitoring UV₂₅₄ nm

3.6.1 Corrélation UV₂₅₄ nm et micropolluants

La Figure 36 présente la corrélation obtenue entre l'abattement en UV₂₅₄ et l'abattement en micropolluants obtenus par le calcul des bilans sur les analyses laboratoires des phases à 10 et 15 gCAP/m³. La corrélation est relativement bonne, mais composée de peu de valeurs.

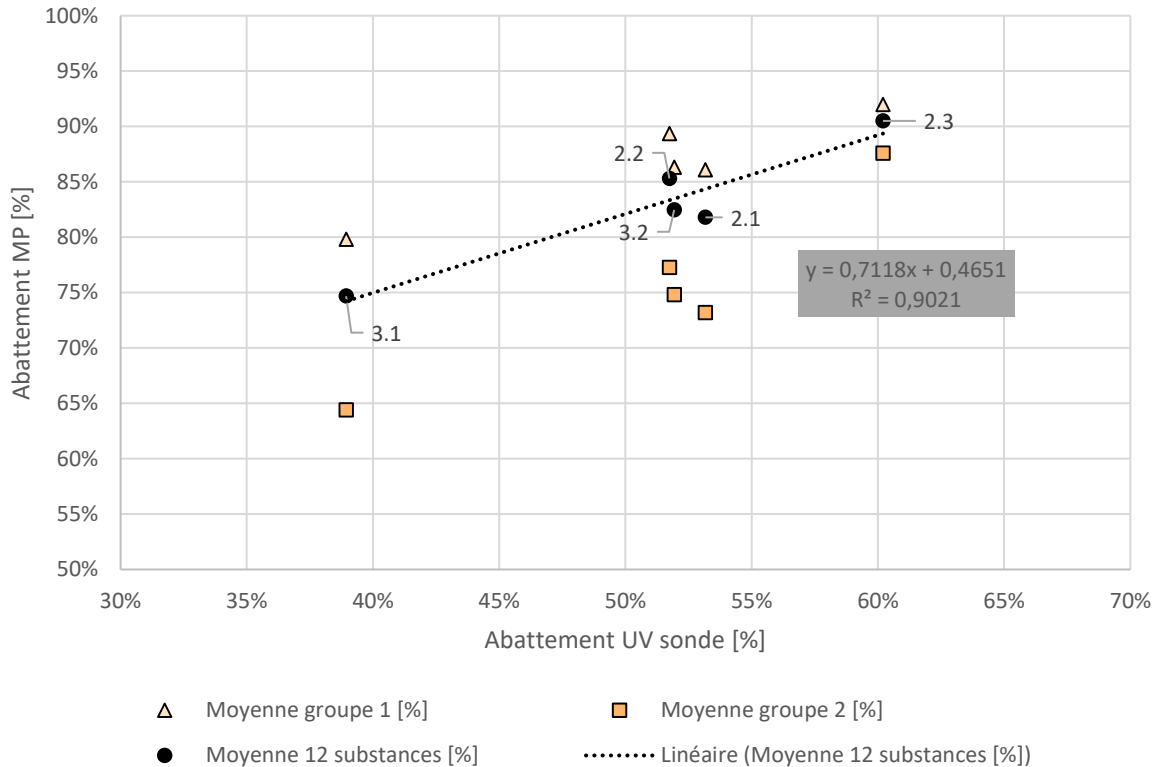


Figure 36 Corrélation des abattements de la sonde UV₂₅₄ et des abattements micropolluants selon les analyses laboratoires

Grâce à aux mesures d'absorbance UV₂₅₄, un suivi continu de l'efficacité de traitement du Biofor® test a pu être effectué. Il est possible de suivre les évolutions journalières et hebdomadaires (Figure 37), ainsi que les réactions aux différents dosages de charbon (Figure 38). Les épisodes de dosage sont marqués par la diminution de l'absorbance UV₂₅₄ en sortie et l'augmentation du rendement. A noter qu'une perturbation de la mesure de l'absorbance en entrée a été constatée fin mai, avec une augmentation significative du signal. Des nettoyages manuels physiques puis chimiques (acide phosphorique) ont permis un retour à la normale.

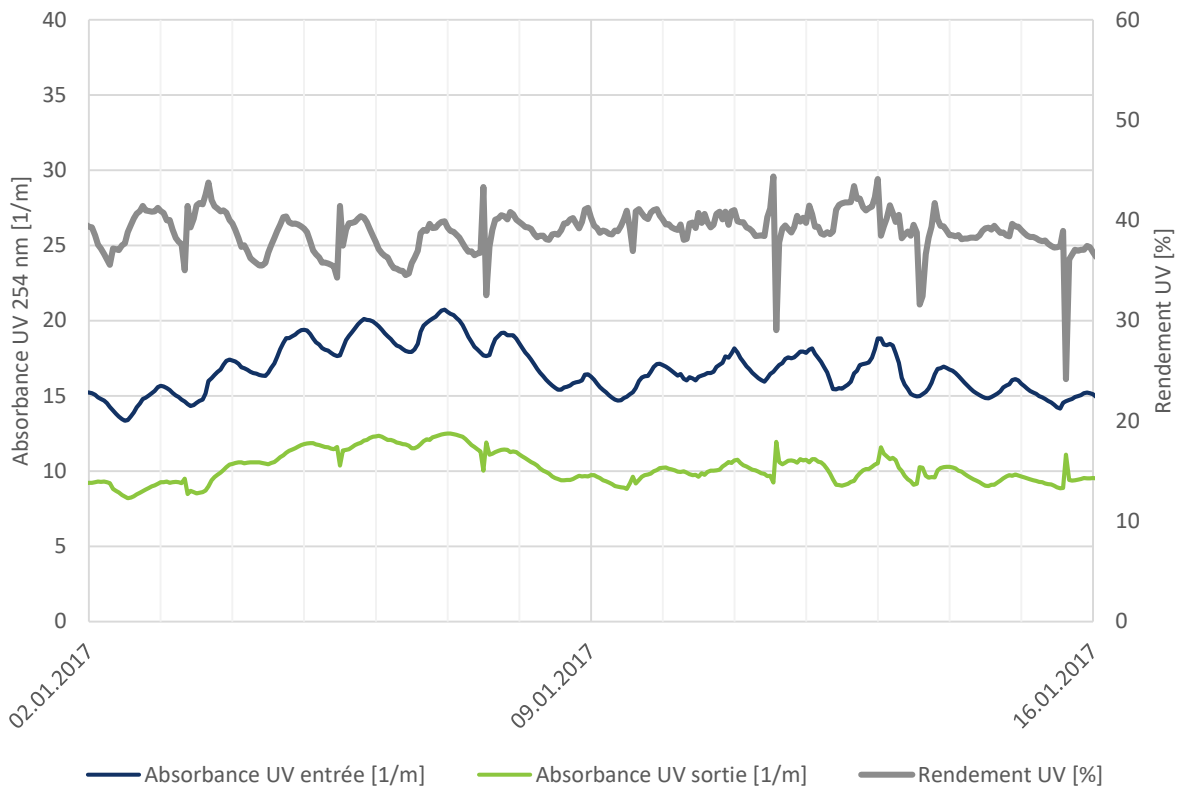


Figure 37 Evolution des absorbances et du rendement (1.5 gCAP/m³) - résolution horaire

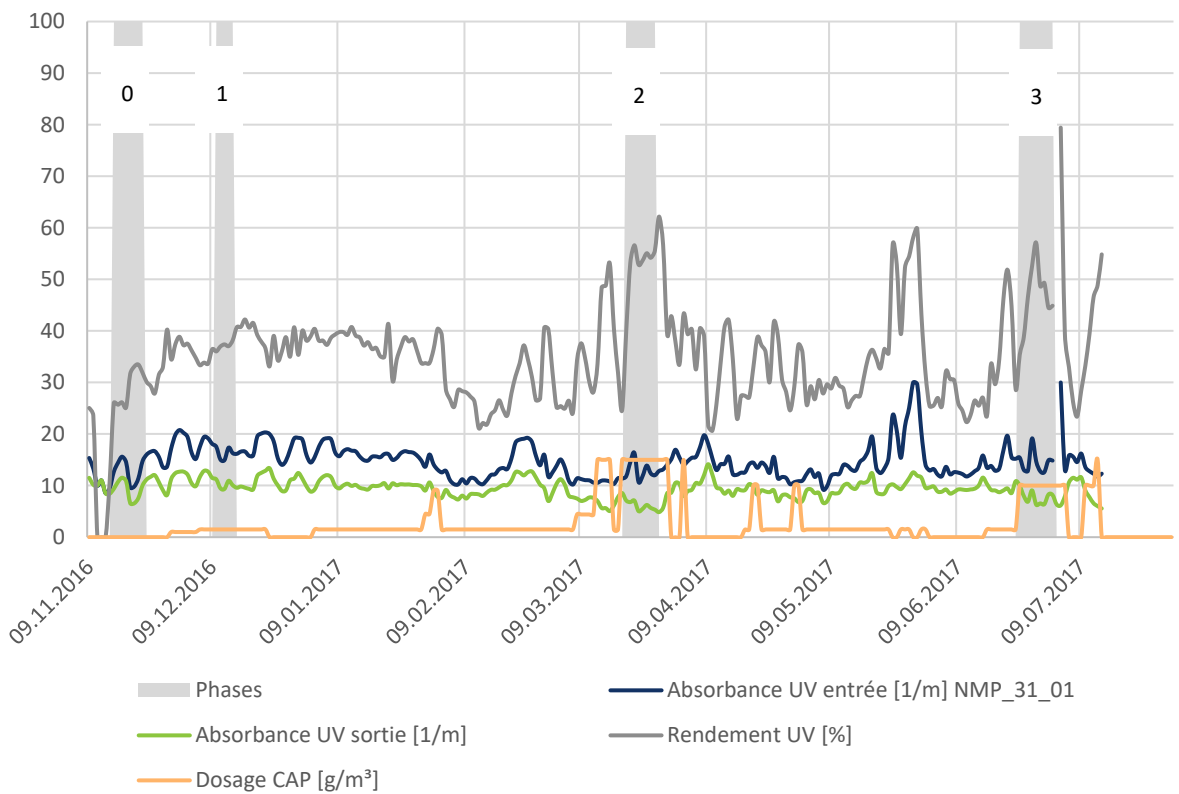


Figure 38 Evolution des absorbances et rendement UV₂₅₄ au cours des essais – résolution journalière

3.6.2 Corrélation de l'UV₂₅₄ des sondes et de l'UV₂₅₄ en laboratoire

Les absorbances mesurées par la sonde online ont été confrontées à des analyses en laboratoire. Les résultats sont donnés sous forme graphique à la Figure 39. S'agissant de deux sondes différentes, deux courbes ont été réalisées. Dans les gammes de valeur testées, les corrélations sont bonnes et ce malgré le fait que les analyses laboratoires soient réalisées sur des échantillons filtrés à 0.45 µm alors que les eaux observées par les sondes ne le sont pas. Ces mesures, échelonnées sur près d'une année, n'indiquent pas de dérive de la part des sondes.

Le rendement obtenu sur le calcul des UV₂₅₄ entrée-sortie laboratoire et sonde sont également comparés à la Figure 40. Ainsi, un abattement en micropolluants de 80% correspond à un abattement d'environ 50% en UV₂₅₄ mesuré avec les sondes et environ 30% en UV₂₅₄ mesuré en laboratoire.

La mesure online de l'UV₂₅₄ est donc adaptée pour le contrôle de l'efficacité en temps réel ainsi qu'éventuellement pour la commande du dosage.

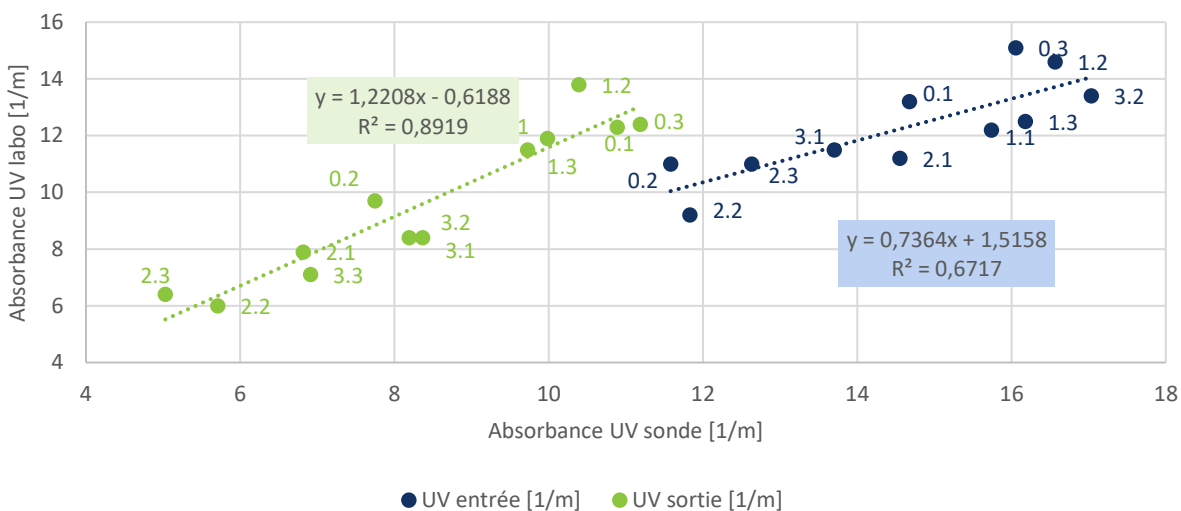


Figure 39 Absorbances UV₂₅₄ des sondes et mesures laboratoire

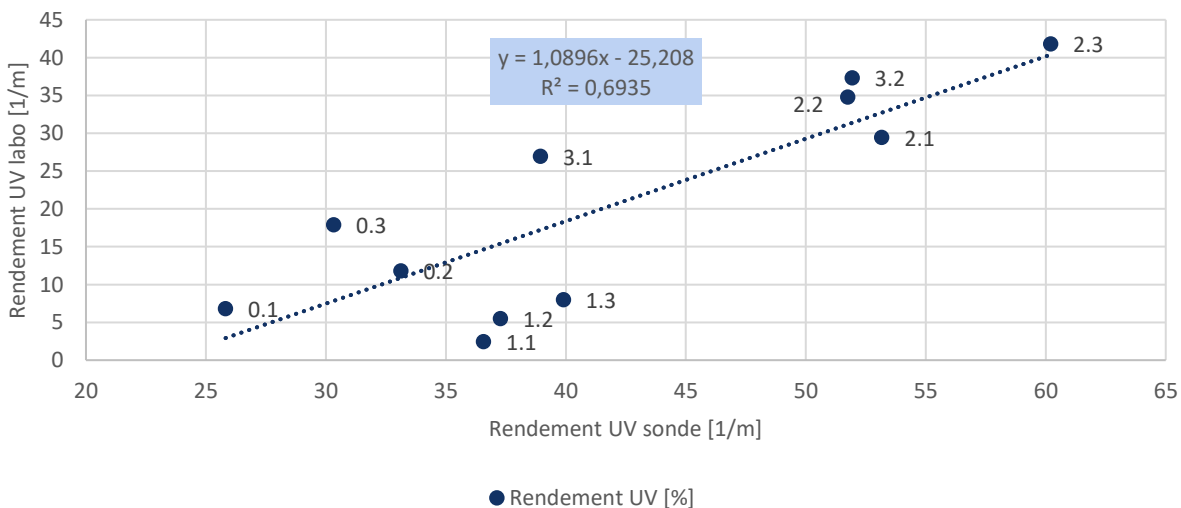


Figure 40 Rendements UV₂₅₄ des sondes et mesures laboratoire

3.7 Effet du traitement sur le fonctionnement hydraulique du Biofor®

En exploitation usuelle, chaque cellule Biofor® est lavée lorsqu'un seuil critique de pression est atteint ou toutes les 48h maximum. Etant donné que l'ajout de charbon augmente la charge totale de matière dans le filtre, l'évolution des pressions entre et pendant les lavages a été étudiée afin de déterminer si une fréquence plus rapprochée est nécessaire pour maintenir les pressions souhaitées et éviter les colmatages.

Une inspection visuelle a également été réalisée avant et après les essais pour vérifier l'accumulation potentielle de charbon sous le plancher.

3.7.1 Evolution de la pression entre les lavages

Les profils de pression entre les lavages ont été suivis régulièrement au cours des essais. Les pressions du Biofor® test sont restées semblables à celles observées avant le début des essais (Figure 41). Les hautes pressions obtenues dans les débits d'environ 500 et 600 m³/h ont été observées sur tous les Biofor®. Cet événement n'est pas lié au dosage de CAP mais à des pertes de charges provoquées par un temps de pluie important durant lequel le débit de la STEP était au maximum admis.

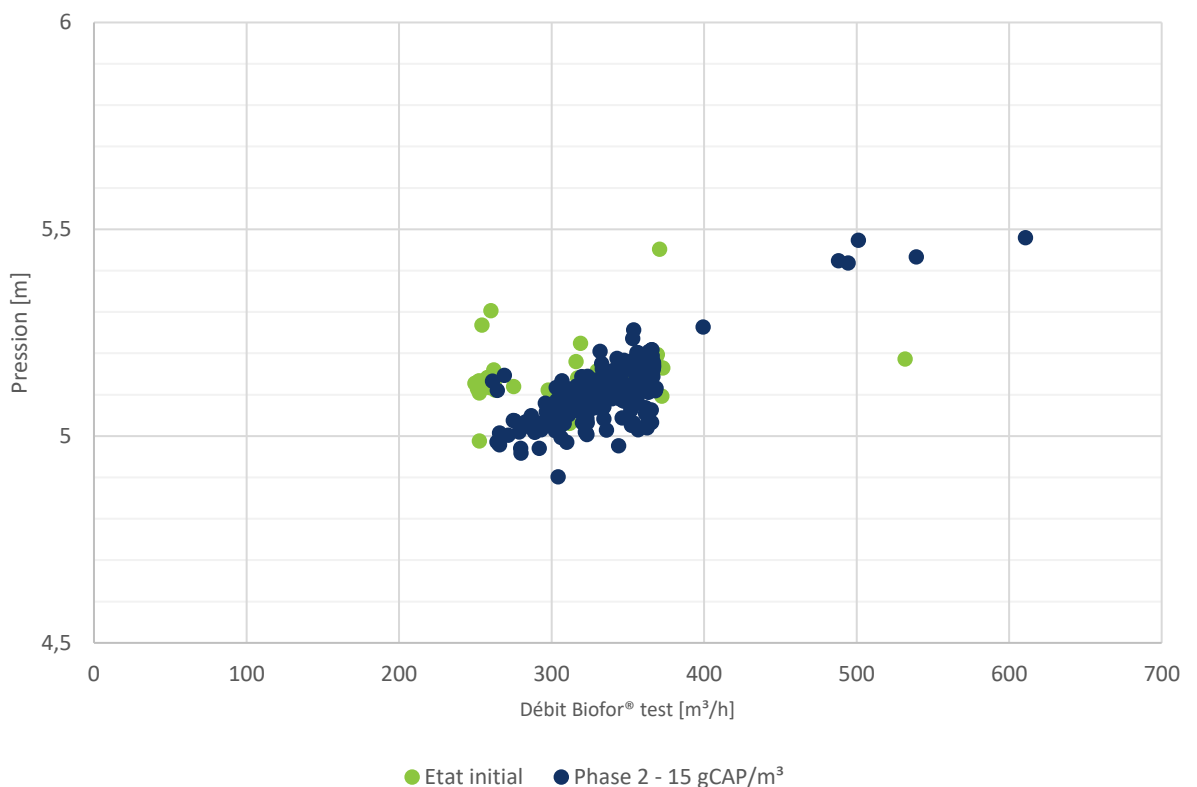


Figure 41 Evolution des pressions sous-planchers sur le Biofor® test

3.7.2 Pressions au lavage

La Figure 42 présente quelques courbes de pression de lavage, le temps zéro étant fixé au début du cycle de lavage. Les étapes de lavage sont les suivantes :

- A. Vidange partielle du biofiltre (1 mètre). Ouverture de la vanne de vidange jusqu'au niveau bas
- B. Création du matelas d'air/ détassage. Mise en service de l'eau de lavage jusqu'au niveau haut
- C. Séquences de lavages Air/eau
- D. Rinçage final à l'eau seulement
- E. Maturation. Mise en filtration du Biofor® avec les eaux de sortie des décanteurs secondaires
- F. Attente ou filtration, suivant les demandes de Biofor® en filtration. La pression est d'environ 4.7mCE à l'état d'attente (pression statique) et un peu plus élevée en cas de reprise de l'activité de filtration (perte de charge du matériau)

Les points importants à observer sont les temps de vidange jusqu'à l'atteinte de la pression minimale (ici à environ 3-4 minutes), la pression minimale en elle-même ainsi que la pression à maturation. On peut constater sur ces graphiques que les pressions en phase de rinçage sont quasi identiques aux pressions initiales, on ne constate donc pas de colmatage progressif de la Biolite, ni du plancher au fur et à mesure des campagnes.

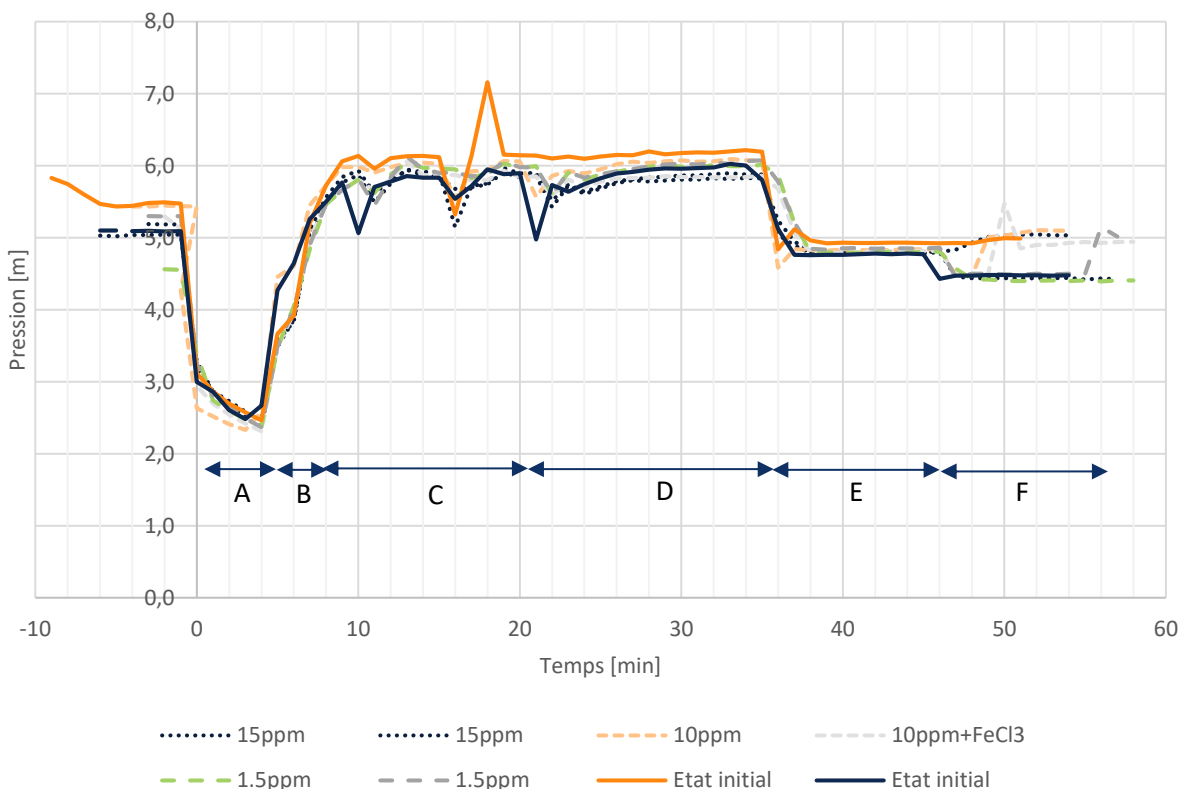


Figure 42 Profil des pressions du Biofor® test durant les phases de lavage à différents dosages de CAP

3.7.3 Colmatage et accumulation de charbon

Une inspection du filtre mis à sec et des espaces sous-planchers du Biofor® test a été réalisée au début et à la fin des essais de dosage. Aucune accumulation indésirée de charbon n'a été constatée. Les buselures et diffuseurs d'air (Oxazur) n'ont pas montré de signes de colmatage.

3.8 Exploitation

Durant les essais, des problèmes d'exploitation sont survenus au niveau du container de dosage ou des sondes :

- Le dosage du charbon à 1.0 g/m³ se situait aux limites inférieures de la mesure de la balance et a provoqué plusieurs pannes. Suite à cela le dosage minimal a été relevé à 1.5 g/m³ ;
- Un corps étranger dans le charbon / container à charbon a provoqué le bouchage de l'installation. Un arrêt et nettoyage manuel du système a été nécessaire ;
- Pannes sur divers éléments de l'installation MOPAK ;
- Perturbation de la mesure UV₂₅₄ des sondes par de la mousse ;
- Perturbation de la mesure de débit par colmatage de la grille posée sur l'alimentation du Biofor® test en raison de l'accumulation de feuilles.

Cela implique qu'une attention particulière devra être portée aux différents équipements concernés en cas de réalisation de ce type de traitement.

L'influence de la présence du charbon dans les boues de digestion n'a pas été évaluée durant ces essais. Cependant, une étude a montré qu'aucun impact notable n'a été observé [12]. Une augmentation de 4-5% du volume est escomptée pour un dosage de 10 gCAP/m³.

4. Conclusions

Les essais de dosage de CAP sur une cellule Biofor® ont permis de montrer les éléments suivants :

- L'efficacité de traitement de 80% sur l'ensemble de la STEP demandée par l'OEaux peut être atteinte.
- Un dosage entre 10 et 15 gCAP/m³ (1.3 – 2.4 gCAP/gCOD) a été nécessaire durant les essais pour atteindre les performances visées. Les effets de recirculation de CAP et des eaux traitées ainsi que la stabilisation du procédé au niveau des Biofor® laissent penser que ce dosage pourra être revu à la baisse pour une installation pleine échelle.
- Un potentiel de régulation du dosage par le signal UV₂₅₄ en entrée existe mais n'a pas été exploité durant ces essais.
- La présence de charbon dans un Biofor® ne perturbe pas la nitrification et les valeurs de rejet sont respectées pour autant que la charge en ammonium à l'entrée du Biofor® n'excède pas la charge de dimensionnement.
- L'effet de filtration d'un Biofor® paraît suffisant pour retenir les quantités de charbon (estimées à 1.5 gCAP/m³) qui y parviendraient dans le cas où le dosage s'effectuerait au niveau des bassins à boues activées.
- Pour les dosages de 10 et 15 gCAP/m³, bien qu'une tendance à l'augmentation de la turbidité et des MES en sortie du Biofor® test ait été notée lors du dosage du CAP, la rétention du charbon par le filtre est satisfaisante dans le sens qu'aucun départ massif de charbon n'a été constaté et que les rejets en MES sont restés inférieurs aux 15 mg/L exigés en sortie pour des prélèvements 24h.

- Une coloration des préfiltres d'analyses pour les prélèvements en sortie du Biofor® test indiquent la présence de charbon dans les eaux de sortie. Une moyenne de 17 ±2% de charbon dans les MES est obtenue sur les 8 analyses quantitatives réalisées par thermogravimétrie.
- Les essais de dosage de coagulant (chlorure ferrique) n'ont pas montré une amélioration de la rétention du CAP par le Biofor® test.
- Le suivi des performances peut être assuré par la mise en place de mesures de l'absorbance UV₂₅₄ en entrée et sortie de l'installation.
- Les profils de pressions sont restés stables lors de l'ajout de CAP. La fréquence de lavage ne nécessite donc pas d'être augmentée.
- Le dosage de CAP n'a pas provoqué de colmatage au niveau des buselures et diffuseurs d'air (Oxazur)
- Pour les périodes et dosages évalués lors de ces essais, aucune accumulation indésirée du CAP n'a été constatée sous les planchers ni dans le filtre.

Au vu des résultats observés sur la turbidité, les MES, les photographies des filtres ainsi que les analyses thermogravimétriques, la possibilité qu'une étape de filtration finale en sortie des Biofor® soit nécessaire (par exemple sur filtre mécanique) ne peut pas être écartée. En effet, la rétention du charbon par le Biofor® est satisfaisante et valide la faisabilité physique et opérationnelle de ce procédé mais une part du charbon est toutefois évacuée vers l'exutoire. Une étape de filtration additionnelle permettrait de limiter ces pertes. En cas de réalisation du traitement des micropolluants dans cette configuration, ces éléments devront être discutés avec l'autorité compétente.

En conclusion, ce procédé répond aux attentes de traitement des micropolluants pour le contexte de la STEP de Fribourg. Un réacteur d'adsorption comme il est d'usage de prévoir dans les procédés CAP n'est pas nécessaire : les Biofor® pourront servir à cet usage, le temps de séjour y est suffisant pour assurer l'adsorption des micropolluants sur le charbon.

Annexe 1

Tests de laboratoire pour la présélection de Charbon Actif en Poudre - Rapport de synthèse, SUEZ

Etude préliminaire pour le traitement des micropolluants

STEP de Fribourg



Tests de laboratoire pour la présélection de Charbon Actif en Poudre

Rapport de synthèse

Adriana GONZALEZ OSPINA
version 0 – Novembre 2016

STEP de Fribourg

Programme : Etude préliminaire pour le traitement des micropolluants

Destinataires	Entité
Alain Berset	Triform S.A
Mario Folly	STEP de Fribourg
Marie Horisberger	Triform S.A
Jean Michel Grenaingaire	Suez Traitement de l'eau
Jeromine Albertini	Suez Traitement de l'eau

Auteur	Date	Révision	Nature de l'évolution
A. Gonzalez Ospina	03/11/2016	V0	Création du document

SOMMAIRE

I.	Nomenclature.....	4
II.	Contexte.....	5
III.	Objectifs et articulation générale de l'étude	5
IV.	Tests de laboratoire pour la sélection de charbon actif en poudre	7
	Principe général	7
	Protocole.....	8
	Charbons actifs en poudre	8
	Doses de CAP.....	9
	Temps de contact eau/charbon	9
V.	Résultats	10
	Qualité de l'eau entrée Biofor	10
	Efficacité des traitements mesurés en jar-test	14
VI.	Comparatif des charbons actifs en poudre	17
	Abattements UV254 et micropolluants.....	17
	Cinétiques	21
	Concentrations en micropolluants des eaux traités – indicateurs suisses.....	22
VII.	Conclusions.....	23
VIII.	Annexes	24

I. Nomenclature

STEP	Station d'épuration urbaine
STEP de Fribourg	Client – Maître d'Ouvrage (MO)
TRIFORM S.A	Bureau d'Ingénierie mandaté par le MO
SUEZ	Infrastructures de traitement / Traitement de l'eau France
ERU	Eaux Résiduaires Urbaines
CAP	Charbon actif en poudre
DBO5	Demande Biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
COT	Carbone Organique total
COD	Carbone organique dissous
UV254	Absorbance ultraviolette à 245nm
MES	Matières en suspension
MVS	Matières volatiles en suspension
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
BA	Boues activées (traitement biologique secondaire à la STEP de Fribourg)
Biofor	Biofiltration (traitement biologique tertiaire à la STEP de Fribourg)

II. Contexte

Dans le cadre de la mise en vigueur de l'Ordonnance sur l'Eau mise en vigueur en janvier 2016 pour le traitement des micropolluants en STEP, la Ville de Fribourg a mandaté au bureau d'études Triform le pilotage des essais préliminaires basés sur l'utilisation du charbon actif en poudre.

La ligne de traitement des eaux de la Station de Fribourg est composée de deux lignes de traitements avec :

- Prétraitements : dégrillage grossier, dessablage et dégrillage fin
- Décantation primaire
- Traitements biologiques :
 - Secondaire par boues activées pour l'élimination de la pollution carbonée
 - Tertiaire par biofiltration (Biofor) pour l'élimination de l'azote ammoniacal par Nitrification

La séparation de l'eau traitée des boues et assurée d'abord par les clarificateurs secondaires, en aval de la BA, et par l'effet de filtration intégré à l'épuration dans les Biofor en traitement tertiaire.

Compte tenu de la configuration de filière, et de l'intérêt qui apporte chaque solution, deux variantes ont été retenues par le Client pour le dosage de charbon actif en poudre :

1. Dosage de CAP dans le traitement biologique par boues activées. Dans ce cas, les Biofor en aval serviraient de filtration tertiaire
2. Dosage de CAP directement à l'entrée des Biofor qui serviraient de réacteurs d'adsorption et de filtration tertiaire

Dans les deux cas, la nitrification continue d'avoir lieu dans les Biofor.

Suez a été mandaté pour réaliser les essais de dosage de CAP selon la variante 2, sous le pilotage de Triform, afin de tester la faisabilité et la compatibilité de cette configuration de traitement avec les objectifs de traitement (adsorption, filtration et nitrification) de la STEP et de l'Ordonnance Suisse sur l'Eau.

III. Objectifs et articulation générale de l'étude

Les objectifs principaux de l'étude portent sur la performance d'adsorption des micropolluants, dans la configuration prévue, et sur l'évaluation de la faisabilité dédiée configuration avec le rôle de filtration et de nitrification des Biofor. Il est en conséquence prévu de :

- Mesurer l'effet d'adsorption des micropolluants par l'ajout de différentes doses de charbon actif en poudre à l'alimentation du Biofor
- Mesurer l'effet de la présence de CAP ajouté à différentes doses sur la filtration du Biofor
- Surveiller l'évolution des pertes de charge dans le Biofor en relation avec la présence de charbon actif en poudre
- Contrôler l'élimination du CAP lors des processus de lavage et les éventuelles pertes de charbon actif en poudre
- Vérifier si la nitrification n'est pas perturbée par la présence de charbon actif en poudre

L'étude est articulée en deux grandes phases :

- A.** Réalisation de tests de laboratoire en batch pour la sélection de CAP à utiliser ultérieurement à pleine échelle sur 1 Biofor
- B.** Réalisation des essais d'injection de CAP sur 1 Biofor de la STEP de Fribourg selon le plan général schématisé ci-dessous:

Campagnes		1	2	3	4
Objectif		effet filtration	filtration/Ads	filtration/Ads	filtration/Ads
Dose CAP	g/m3	1	10	15	20; 25

Les doses de CAP des essais 3 et 4 seront adaptées en fonction des résultats des campagnes précédentes.

Ce rapport résume les conditions et les résultats des tests de laboratoire réalisés pour la sélection de charbon actif en poudre du 6 au 9 septembre 2016 à la STEP de Fribourg.

IV. Tests de laboratoire pour la sélection de charbon actif en poudre

Principe général

La sélection de charbon actif en poudre a été réalisée en évaluant la capacité d'adsorption de 3 CAP différents vis-à-vis de la matière organique (mesure de l'UV254nm) et des 43 micropolluants dosés incluant les 12 composés indicateurs suisses.

Les essais ont été effectués en laboratoire par une série de jar-tests en batch de 1L en utilisant :

- De l'eau secondaire clarifiée (alimentation des Biofor) issue d'un échantillonnage moyen de 24 heures prélevé entre le 6 et le 7 septembre,
- 3 types de charbon actif en poudre,
- 3 doses CAP,
- 2 conditions de temps de contact eau/CAP

Le croisement de ces conditions opérationnelles résulte en 18 jar-test différents.

	Temps de contact minimum								
Type de charbon	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 1	CAP 2	CAP 3
Dose de CAP (ppm)	Dose 1			Dose 2			Dose 3		

	Temps de contact maximum								
Type de CAP	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 1	CAP 2	CAP 3	CAP 1	CAP 2	CAP 3
Dose de CAP (ppm)	Dose 1			Dose 2			Dose 3		

Les échantillons collectés ont été caractérisés également sur les paramètres conventionnels : DCOt, DBO, COD, COT, N-NH4, N-NO2, N-NO3, PT, Fe total.

Pour évaluer la variabilité de l'eau clarifiée collectée, deux séries d'analyses ont été effectuées en début et en fin de tests pour l'ensemble de paramètres.

Protocole

- Préparation de 1L d'échantillon (eau clarifiée entrée Biofor) par poste de floculation
- Agitation rapide à 200 tr/min lors de l'introduction du (des) réactif(s) : CAP, coagulant pendant 4 min à adapter selon le nombre de réactifs
- Agitation lente, à 45 tr/min, pendant le temps de contact hydraulique ciblé
- Arrêt de l'agitation, relèvement des pales d'agitation, et décantation pendant 10 min
- Prélèvement du surnageant et filtration sur filtre 0,45 µm pour l'analyse des micropolluants et la mesure de l'UV 254nm

Charbons actifs en poudre

Les caractéristiques principales des 3 charbons actifs testés sont résumées ci-dessous :

Charbons		Indice Iode	Taux d'humidité	Diamètre moyen des particules	Densité en vrac
		mg/g	%	µm	kg/m3
1	SAE Super	950	6	20	375
2	WP260	1000	10	65 à 85% < 30µm	250
3	MP25	950	5	15 à 35	ND

ND : non définis dans les documents fournisseur annexés

Les Indices Iode élevés montrent une capacité théorique d'adsorption importante pour les trois charbons. Grâce aux micropores, une grande surface active est présente dans le charbon.

Le diamètre moyen de particules est également homogène. Il traduit par ces faibles valeurs la capacité de ces charbons à adsorber rapidement les plus petites particules présentes dans l'eau. La vitesse de transfert de l'eau vers le centre des grains est favorisée. Le taux d'humidité, qui représente la quantité d'eau liée physiquement au charbon, est élevé pour les trois CAP avec une valeur 2 fois plus importante pour le WP260.

Doses de CAP

Les doses de CAP utilisées pour les jar-tests ont été choisies sur la base des connaissances acquises en adsorption des micropolluants des ERU en traitement tertiaire au CAP. Les besoins spécifiques typiques oscillent entre 1.0 à 3.0 gCAP/gCOD.

Le bilan des concentrations mis à disposition lors de la préparation de l'étude tendait vers une concentration en carbone organique dissous aux alentours de 10mgCOD/L. De ce fait, et dans un objectif de limitation des coûts d'exploitation, des doses spécifiques de 1,0 1,5 et 2,0 gCAP/gCOD avaient été retenues pour le dosage soit 10, 15 et 20 ppm de CAP.

Compte tenu des résultats d'adsorption de la matière organique (mesure UV254) obtenus au cours des premiers tests, la dose finale a été augmentée à 25 ppm de CAP pour toutes les conditions.

Les jar-tests ont été réalisés avec de doses de CAP de :

- 10 ppm
- 15 ppm
- 25 ppm

Les besoins spécifiques réels obtenus en fonction de la qualité de l'eau traitée, seront présentés ci-après.

Temps de contact eau/charbon

Les temps de contact entre l'eau et le charbon utilisés lors des jar-tests correspondent aux conditions de fonctionnement hydrauliques des Biofor indiquées ci-dessous :

Q unitaire Temps sec	m3/h	225
Vitesse Eau process	m/h	4.0
Temps de contact	min	39

Q unitaire Temps pluie	m3/h	556
Vitesse Eau process	m/h	9.8
Temps de contact	min	16

La charge hydraulique actuelle par temps sec représente 90% de la distribution classé des débits. Compte tenu du fonctionnement actuel avec 8 Biofor, cette condition résulte en un temps de contact maximum de 39 min (pour la vitesse minimale de filtration de 4.0m/h).

Le 10% du temps restant le débit d'alimentation avoisine les valeurs de dimensionnement, par temps de pluie, et impose un temps de contact minimum de 16 min (pour la vitesse maximale de filtration de 9.8 m/h).

Tout en sachant que la performance d'adsorption en batch ne peut pas être strictement identique à celle qui sera mesurée dans le Biofor (en dynamique et en présence des supports colonisés), les jar-tests ont été réalisés avec les temps de contact Eau/CAP, représentatifs des conditions hydrauliques minimales et maximales du Biofor, de :

- 16 min minimum
- 40 min maximum

V. Résultats

Qualité de l'eau entrée Biofor

Macropolluants

Le tableau suivant résumé les concentrations en macropolluants analysées à partir de l'échantillon moyen de 24h prélevé en entrée des Biofor les 6 et 7 septembre 2016 (sortie eaux clarifiées boues activées) :

Paramètres	Unités	Entrée Biofor Analyse 1 (le 7 sept)	Entrée Biofor Analyse 2 (le 8 sept)	Entrée Biofor Concentration moyenne
DCO totale	mg/L	23.4	24.5	23.95
N-NH ₄	mg/L	1.31	1.33	1.32
N-NO ₂	mg/L	1.44	1.35	1.39
N-NO ₃	mg/L	8.72	8.69	8.70
P-Total	mg/L	0.43	0.65	0.54
MES à 0,45 µm*	mg/L	7	4	5.5
Fe total	mg/L	0.90	0.47	0.69
DBO5	mg/L	7	4	5.5
COT	mg/L	7.4	8.1	7.8
COD	mg/L	5.2	6.4	5.8
UV254	m-1	11.8	10.7	11.25

*en accord avec la norme suisse indiquant une filtration à 0.45µm pour la détermination des matières non dissoutes

Les résultats confirment qu'il n'y a pas eu de variation significative de la qualité de l'eau utilisée pour la

réalisation des jar-tests sur les paramètres conventionnels.

Au regard des concentrations obtenues, l'eau clarifiée secondaire est globalement peu concentrée en carbone avec seulement 24 mgDCOt/L et 7.8 mgCOT/L en moyenne, avec une faible part de DCO soluble réfractaire. La fraction particulaire de la DCO est de 23%. La concentration en P-total représente 10% des MES.

La concentration moyenne résiduelle en ammonium obtenue de 1.32 mgN-NH₄/L témoigne du traitement de l'azote par nitrification au cours du traitement biologique secondaire par boues activées. Cette activité est à relier avec les conditions de fonctionnement de la boue activée (charge massique, température, âge des boues), qui en cette période de temps peuvent être favorables à la nitrification.

Les ratios typologiques suivants caractérisent l'eau entrée Biofor utilisée pour les jar-tests. L'analyse de données de la STEP, à réaliser lors du point zéro, permettra de les confirmer :

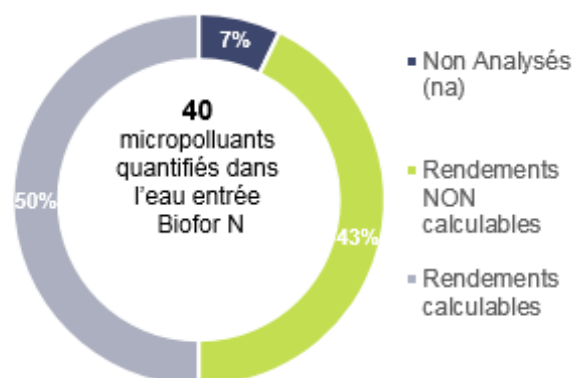
- DCOt/COT : 3.1
- UV254/COT (SUVA): 1.4
- UV254/COD : 1.9
- COT/COD : 1.3

Micropolluants

Parmi les 43 micropolluants organiques dosés par le Laboratoire du Canton du Vaud, à partir des échantillons filtrés sur 0.45µm, seulement 3 non pas pu être analysés: Gemfibrozile, Bezafibrate et acide méfénamique.

Après l'application des règles de calcul pour le calcul des rendements, nécessaires pour limiter l'incertitude de mesure à 30%, sur les 40 micropolluants analysés il y a :

- 18 composés avec des rendements NON calculables
- 21 composés avec des rendements calculables.



L'ensemble de composés dosés et leur distribution selon la faisabilité du calcul de rendement est détaillé ci-dessous. En rouge sont indiqués les 12 composés indicateurs suisses définis par l'Ordonnance sur l'Eau mise en vigueur en janvier 2016 :

18 Rendements NON calculables

Clindamycine
 Irgarol
 Diazinon
 Ketoprofen
 Paracetamol
 Primidone
 Propranolol
 Sulfamethazine
 Sulfamethoxazole
 Sulfapyridine
 Dimethoate
 Acetylsulfamethoxazole
 Bezafibrate
 Gemfibrozile
 Ibuprofen
 Acide méfénamique
 Pravastatine
 Diclofénac
 Clarithromycine
 Mirtazapine
 Hydrochlorothiazide

21 Rendements calculables

Acetamidoantipyrine
 Carbendazime
 DEET
 Gabapentine
 Isoproturon
 Methylbenzotriazole
 Sotalol
 Trimethoprim
 Metformine
 Naproxen
 MCPA
 Mecoprop
 Carbamazepine
 Metoprolol
 Benzotriazole
 Venlafaxin
 Atenolol
 Amisulpride
 Citalopram
 Candésartan
 Irbésartan

Les concentrations en micropolluants dans l'eau en entrée Biofor N oscillent entre 5.5 ng/L pour l'isoproturon et presque 1000 fois plus pour la metformine (5260 ng/L). La concentration moyenne des 21 composés est de 560 ng/L. Trois grandes catégories peuvent être réalisées selon les gammes de concentrations mesurées :

Groupes selon la gamme de concentrations dans l'eau entrée Biofor N

< 150 ng/L

Amisulpride
 Atenolol
 Candésartan
 Carbamazepine
 Carbendazime
 Citalopram
 Isoproturon
 Sotalol
 Trimethoprim
 Venlafaxin

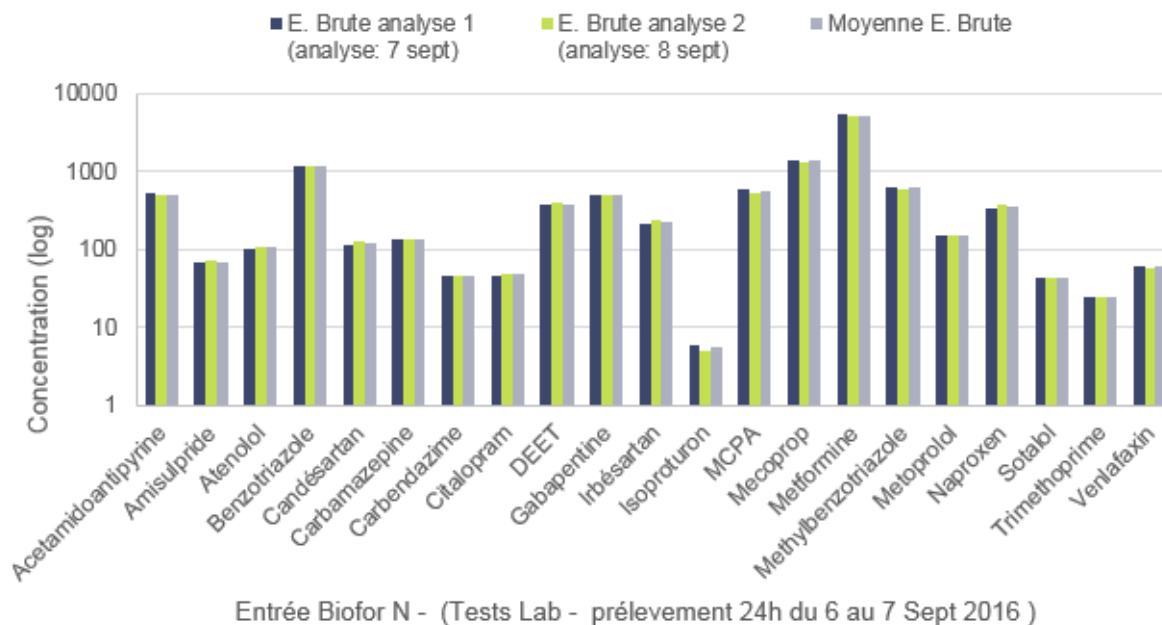
150 > [MP] < 650

Acetamidoantipyrine
 DEET
 Gabapentine
 Irbésartan
 MCPA
 Methylbenzotriazole
 Metoprolol
 Naproxen

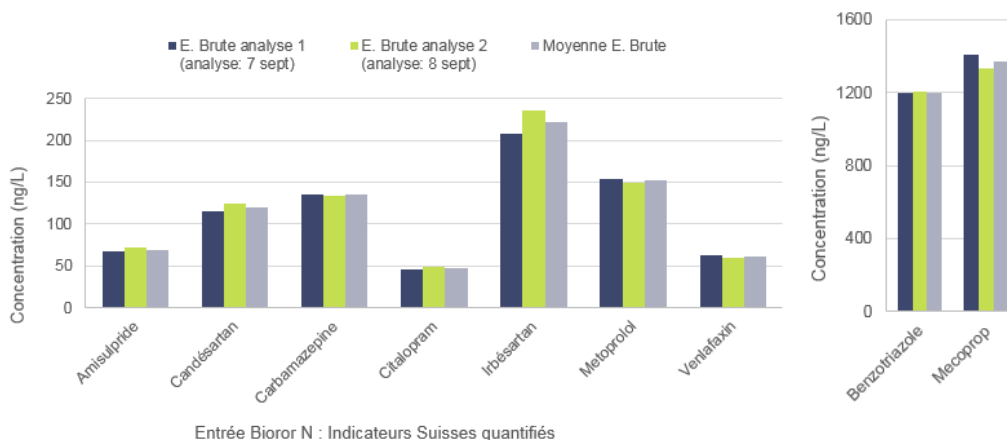
1200 > [MP] < 5300

Benzotriazole
 Mecoprop
 Metformine

Les concentrations pour chaque micropolluant quantifié sont représentées ci-dessous (en échelle logarithmique par souci de comparaison relative) :



Les concentrations (en ng/L) mesurées en entrée des Biofor N pour les 9 composés suisses avec des rendements calculables sont très variables et composés dépendantes. Comme caractérisé par différentes études locales, le produit industriel Benzotriazole et l'herbicide Mecoprop sont ceux dont la concentration est la plus élevée.



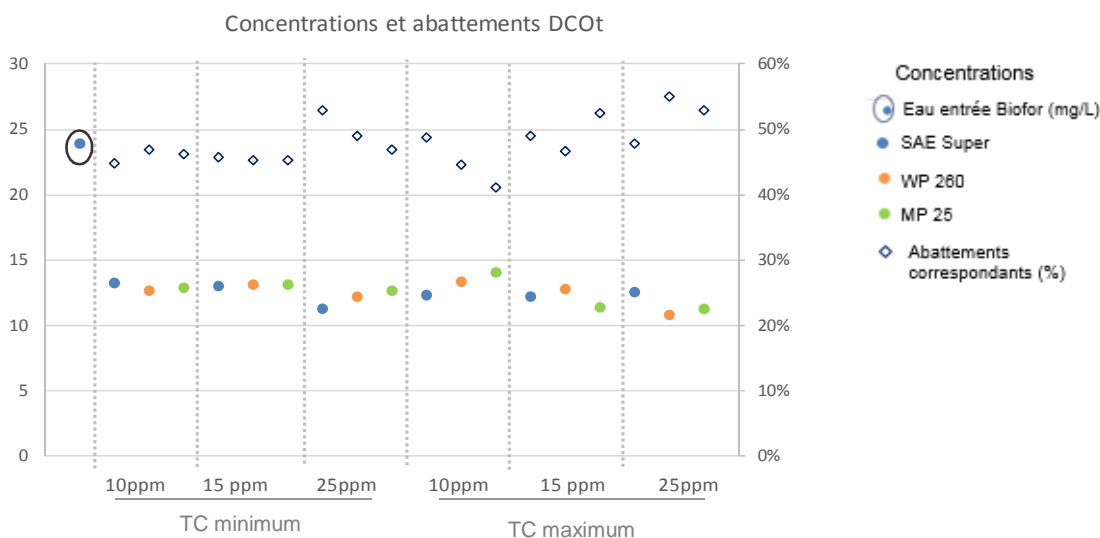
Hormis 3 composés dont la concentration est inférieure à 50 ng/L, les concentrations de ces micropolluants restent encore élevées en sortie du traitement secondaire.

Efficacité des traitements mesurés en jar-test

Macropolluants

Compte tenu de la nature du traitement, l'utilisation du CAP se traduit par la réduction des concentrations en DCO et en Carbone Organique de l'eau d'alimentation.

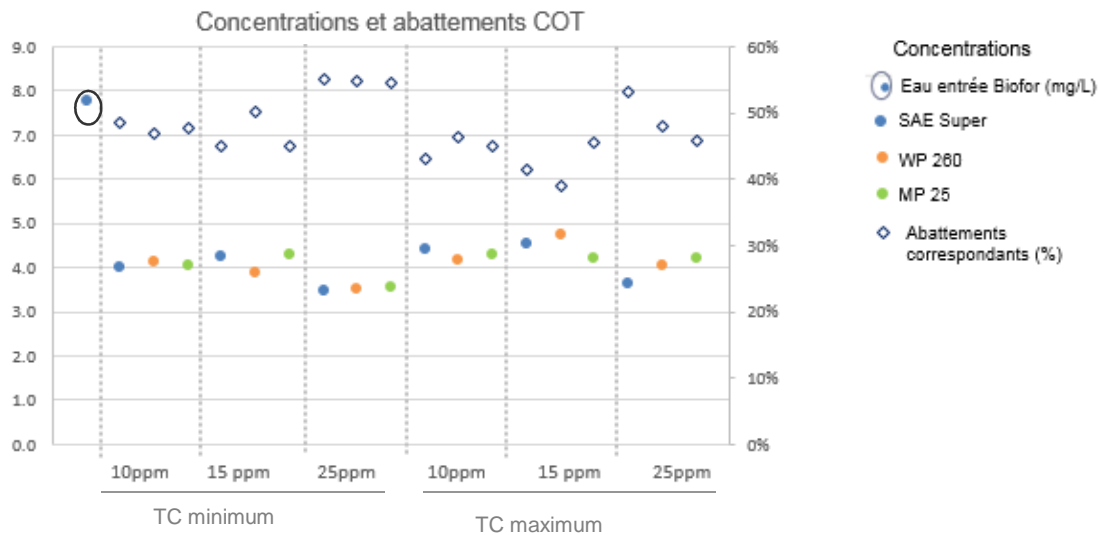
Les graphes suivants illustrent les concentrations quantifiées dans les eaux brutes et traitées aux différents taux de charbon (10, 15 et 25 ppm) et avec les 3 types de CAP testés. Les résultats sont présentés pour les deux conditions de temps de contact appliquées de part et d'autre des graphes :



On constate un écart de concentration de la DCO des eaux traitées par rapport à l'eau d'alimentation des Biofor significative passant de près de 25 mgDCOt/L à des concentrations comprises entre 11 et 14 mgDCOt/L dans les eaux traitées.

L'augmentation de la dose de CAP entre 10 et 15 ppm à TC minimum ne conduit pas à réduire davantage les concentrations résiduelles en DCOt. L'effet le plus marqué est observé dans les conditions d'utilisation des doses de CAP les plus élevées pour lesquelles les abattements atteignent entre 50 et 55% d'élimination de la DCOt.

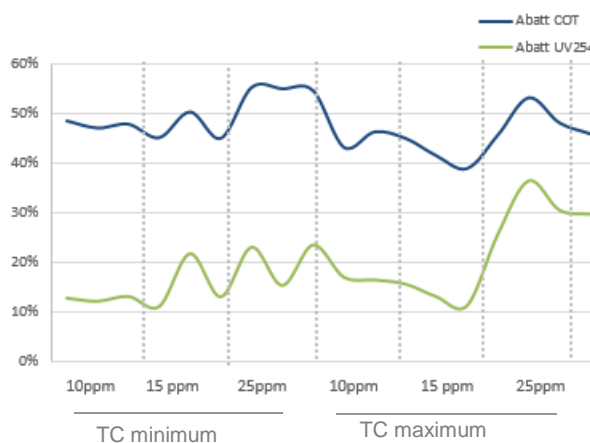
Sur le paramètre COT, l'effet de l'utilisation du CAP sur les réductions des concentrations est également mis en évidence. L'efficacité mesurée avoisine les 55% d'élimination dans les conditions les plus favorables (dose de CAP la plus importante). Des différences sont apparues sur ce paramètre entre les CAP dans les conditions de temps de contact hydraulique maximal.



La concentration de COT de l'alimentation est réduite de sa valeur initiale (environ 8 mgCOT/L) à des concentrations variant entre 4.5 et 4.8 mgCOT/L dans les eaux traitées.

La mesure indirecte de la matière organique par l'absorbance ultraviolette (UV) à 254 nm confirme les tendances précédentes. L'absorbance de l'eau d'alimentation décroît de 11.25 m⁻¹ à des valeurs comprises entre 7 et 10 m⁻¹ toutes conditions confondues. Les abatements sont en grandeur plus faibles que ceux mesurés par les paramètres DCO et COT compte tenu de la spécificité des formes mesurées par le spectre UV. Ils oscillent entre 11 et 36% pour les mêmes conditions des jar-tests.

Il existe une certaine corrélation entre les abatements obtenus pour le COT et l'UV254 comme illustré ci-dessous. Cependant cette corrélation n'est que approximative car elle est affectée par la présence et la quantification de la matière particulaire sur le critère COT (carbone organique total). L'UV254 est quant à lui mesuré sur des échantillons préalablement filtrés sur un seuil de coupure de 0.45µm.



Micropolluants

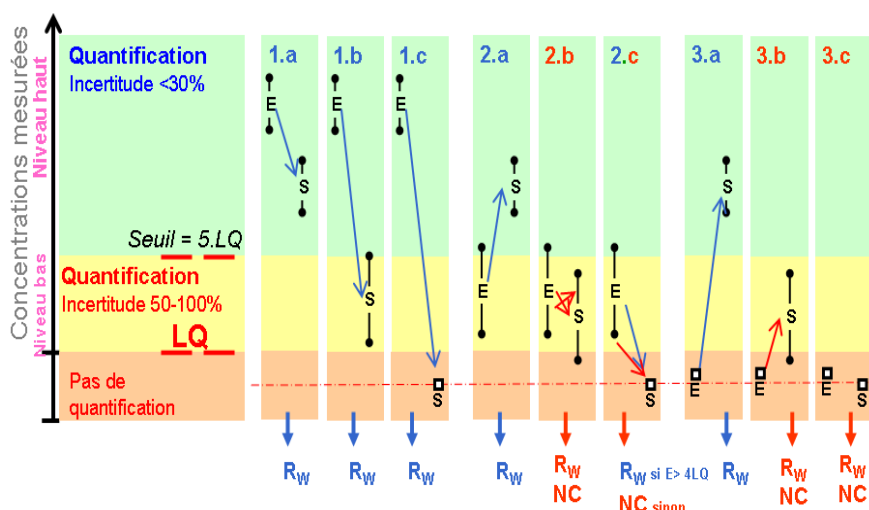
Calcul des rendements

Les données reportées ici sont les rendements calculables (R_w) obtenus pour chaque micropolluants et chaque test en batch réalisé. Ce mode de calcul de rendements (R_w) intègre l'incertitude globale (prélèvement + analyse) de manière à obtenir des rendements consolidés plus précis que le simple calcul arithmétique.

Un seuil de concentration égal à $5 \times LQ$ (Limite de quantification analytique) est défini pour chaque composé à partir des données fournies par le laboratoire d'analyses. Ce seuil sépare deux niveaux de performance :

- o Le niveau "haut", pour les concentrations supérieures à $5 \times LQ$, est caractérisé par une incertitude de calcul admise de 30% au maximum,
- o Le niveau "bas", pour les concentrations comprises entre LQ et $5 \times LQ$, l'incertitude de calcul admise est comprise entre 50 et 100%

Les cas où les calculs de rendement sont possibles ou non sont présentés dans la figure suivante. Dans les situations où les concentrations en entrée et sortie de traitements tertiaires sont dans le niveau haut, le calcul de rendement est toujours possible. Lorsqu'au moins une des deux concentrations est dans le niveau bas ou $< LQ$, il faut vérifier que la valeur obtenue est pertinente.



Lorsque le rendement est calculable (conditions 1a, 1b et 2a), il est calculé avec :

$$\left[\frac{\text{Conc. entrée} - \text{Conc. sortie}}{\text{Conc. entrée}} \right]$$

	INFRASTRUCTURES DE TRAITEMENT Direction Technique et Innovation	Page : 17 / 32
---	--	----------------

Pour les cas particuliers schématisés, l'une des deux concentrations est remplacée par LQ/2 :

- Condition 1c : la concentration en sortie est remplacée par LQ/2,
- Condition 3a : la concentration en entrée est remplacée par LQ/2

Cette procédure évite de surestimer les rendements calculés lorsque les valeurs mesurées approchent des niveaux de quantification analytiques.

A noter que dans tous les cas, les rendements calculés présentés ci-après expriment la performance mesurée avec les jar-tests de laboratoire dans les conditions des essais décrites précédemment. Ces grandeurs seront prises à titre indicatif et comparatif pour l'objectif de cette première étape d'évaluation de sélectionner 1 CAP pour les tests à pleine échelle.

VI. Comparatif des charbons actifs en poudre

Abattements UV254 et micropolluants

Le comparatif des charbons est présenté ci-après sur la base des abattements moyens quantifiés pour les 21 micropolluants avec rendements calculables et l'UV254. Un focus est fait sur les 9/12 indicateurs suisses à titre d'indication.

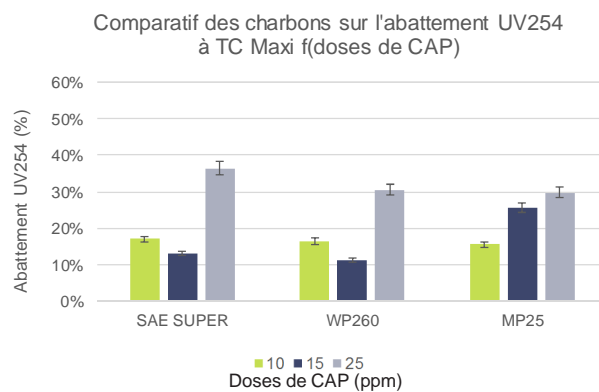
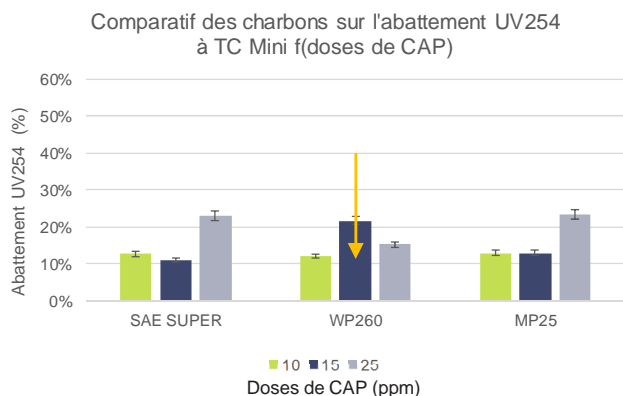
La discussion sur les écarts constatés vis-à-vis des conditions de temps de contact appliquées seront évoquées tout en sachant qu'elles ne peuvent pas représenter exactement le temps de séjour réel que le CAP aura dans le Biofor à pleine échelle, avec de variations entre les deux grandeurs liées aux profils hydrauliques et de gestion du nombre de filtres. Cette analyse sera faite sur la base des résultats à venir à pleine échelle.

Pour appuyer la sélection du charbon, nous avons également réalisé des tests de cinétique d'adsorption basés uniquement sur la mesure UV254. Les conditions appliquées combinaient des doses de CAP variables dans le temps pour 2 CAP (SAE Super et WP260):

- 10, 15, 20, 25, 30, 35 ppm CAP
- 10, 30, 60 et 40 min de temps de contact

Les rendements unitaires quantifiés pour chaque micropolluant sont annexés. Ils sont présentés par type de charbon et par condition de temps de contact. Les abattements moyens en UV254 m-1 sont également illustrés.

Sur la base des abattements de la matière organique traduits par l'UV254 et illustrés ci-dessous, les 3 CAP présentent les mêmes tendances en termes de performances :

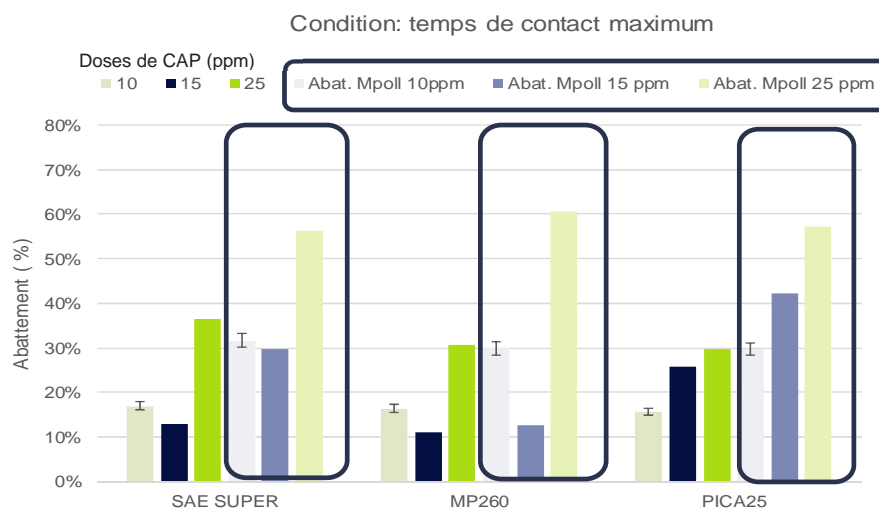
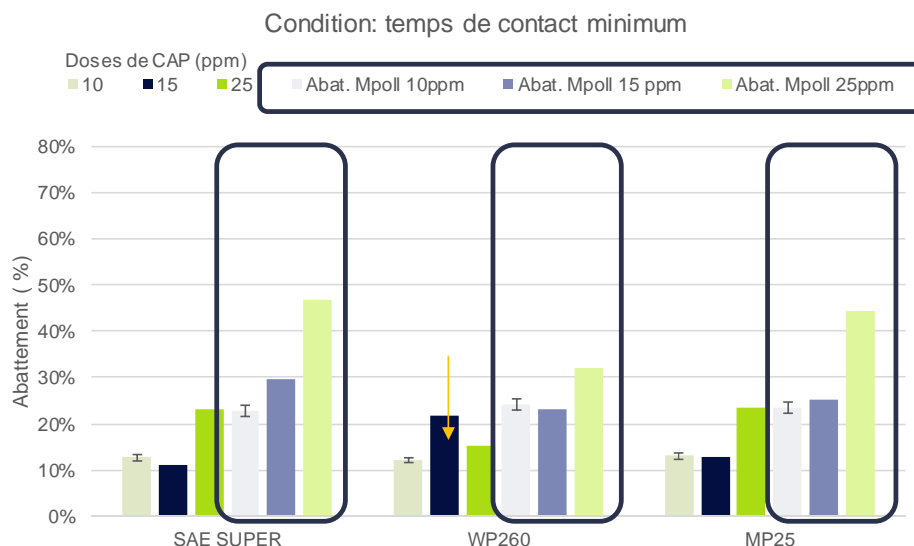


Hormis le CAP- WP260, dont l'abattement UV254 décroît en augmentant la dose de 10 à 15 ppm, l'abattement de la matière organique augmente avec celle de la dose de CAP. Il n'est pas linéaire et marque une rupture seulement avec l'augmentation de la dose à 25ppm. En parallèle, les abattements de la matière organique mesurée sous forme de COT sont constants et élevés (de 40 à 54%) pour toutes les conditions. Ceci indique l'adsorption rapide par le charbon actif d'autres composés organiques induisant probablement de conditions de compétitivité par les sites actifs du charbon.

- A temps de contact minimum, il n'y a pas de différence entre les charbons lors de l'utilisation de la plus faible dose de CAP (10 ppm). L'abattement moyen passe de 12% à 20% lorsque la dose augmente de 10 à 15ppm
- A temps de contact maximum, il n'y a pas non plus de différence marquée entre les charbons actifs de lorsque la faible dose de CAP est utilisée. Cependant l'abattement à 10ppm à ce temps de contact est supérieur d'environ 3 points % quel que soit le charbon. Le passage à 25 ppm de CAP dans cette condition permet d'atteindre 32%.

De manière générale les profils obtenus sont cohérents avec le principe de sorption favorisé par la dose utilisée. Il n'y a pas de rupture observée entre les charbons actifs pour les différencier sur la base de l'abattement UV254. Le SAE Super et le MP25 montrent cependant un léger avantage en considérant les deux conditions de TC.

Les histogrammes suivants rappellent les abattements de l'UV254 (trois premières barres) et des 21 micropolluants (barres encadrées) pour chaque charbon et à chaque dose de CAP utilisée:



Globalement les abatements moyens des micropolluants reproduisent la même tendance que ceux obtenus avec l'UV254 avec de grandeurs spécifiques en termes de pourcentages d'abattement différents. Il y a de ce fait une augmentation de l'efficacité lorsque la dose de CAP augmente.

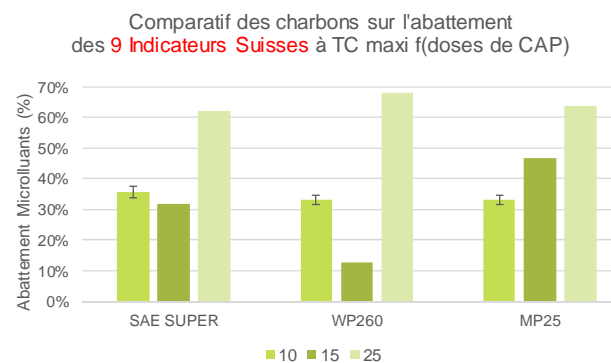
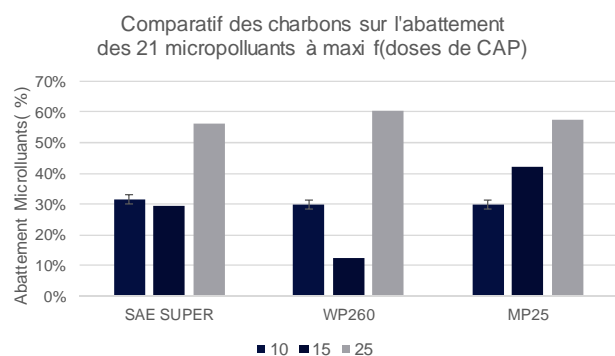
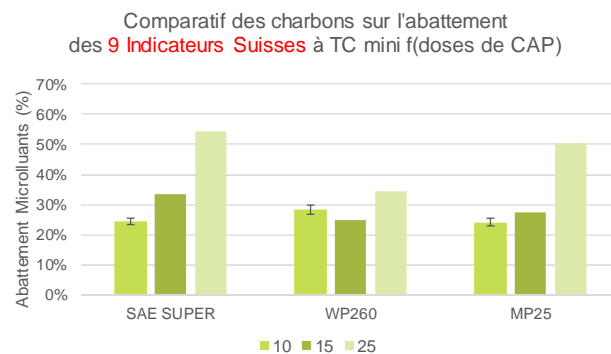
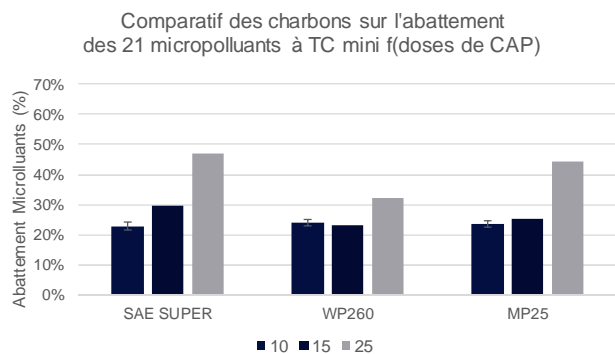
Quel que soit le temps de contact utilisé, la dose de 10 ppm de CAP abouti aux mêmes abatements avec les 3 charbons. Entre 10 et 15 ppm de CAP les abatements des 21 micropolluants pour les charbons WP260 et PICA25 sont sensiblement les mêmes. Seul le CAP SAE Super présente une progression en termes de

rendements à ce temps de contact mais il n'est pas mis en évidence dans la deuxième condition de fonctionnement testée.

Comme pour le paramètre UV254, le charbon WP260 présente la variabilité la plus importante en termes de profils d'abattement qui n'est pas explicable et a été reproduit en termes de mesures UV254 plusieurs fois sur le même échantillon pour confirmer les valeurs. A TC mini, les abattements micropolluants pour ce charbon gomme la variabilité obtenue sur l'UV254. En revanche à TC maxi, le profil est exactement le même indiquant une réduction des abattements lors de l'augmentation de la dose de 10 à 15ppm.

Sur le critère élimination moyenne des 21 micropolluants, toutes conditions confondues, les charbons SAE Super et MP25 sont présélectionnés.

Les résultats exploités au regard des composés indicateurs suisses confirment ce choix.

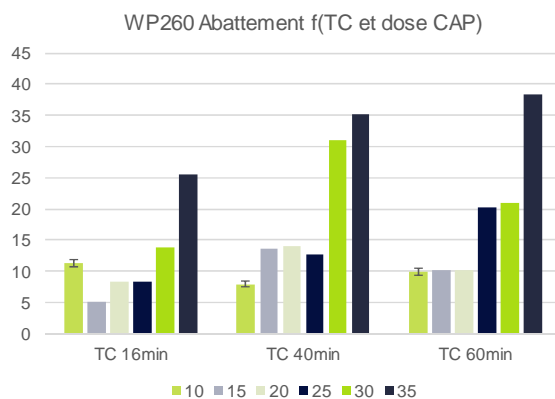
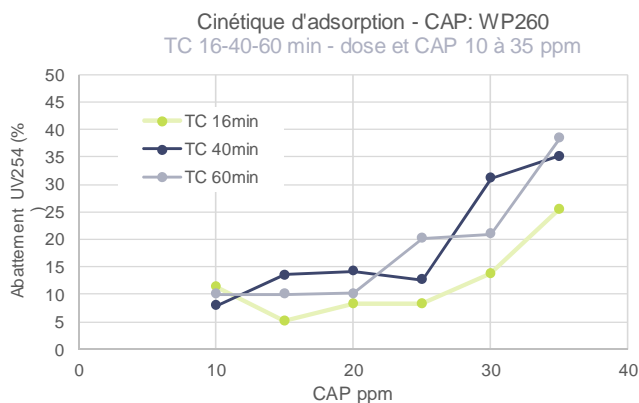
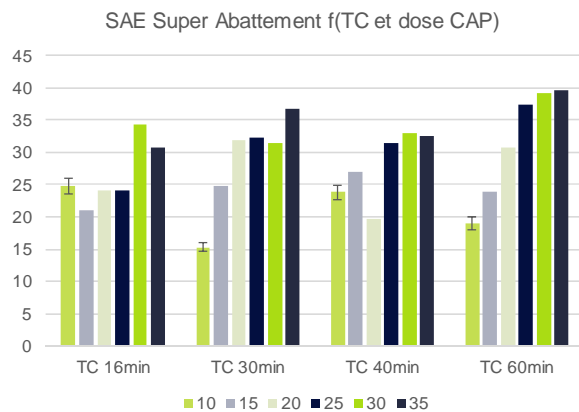
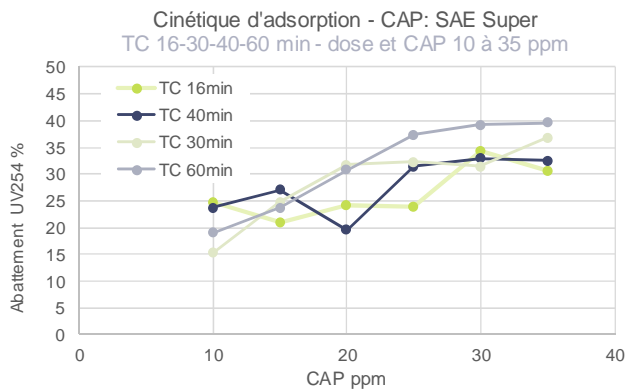


S'agissant des moyennes arithmétiques, les abattements des 21 composés sont généralement plus bas car ils incluent l'ensemble de composés dosés (adsorbables ou non). En revanche les profils confirment bien la pertinence du choix des indicateurs.

Cinétiques

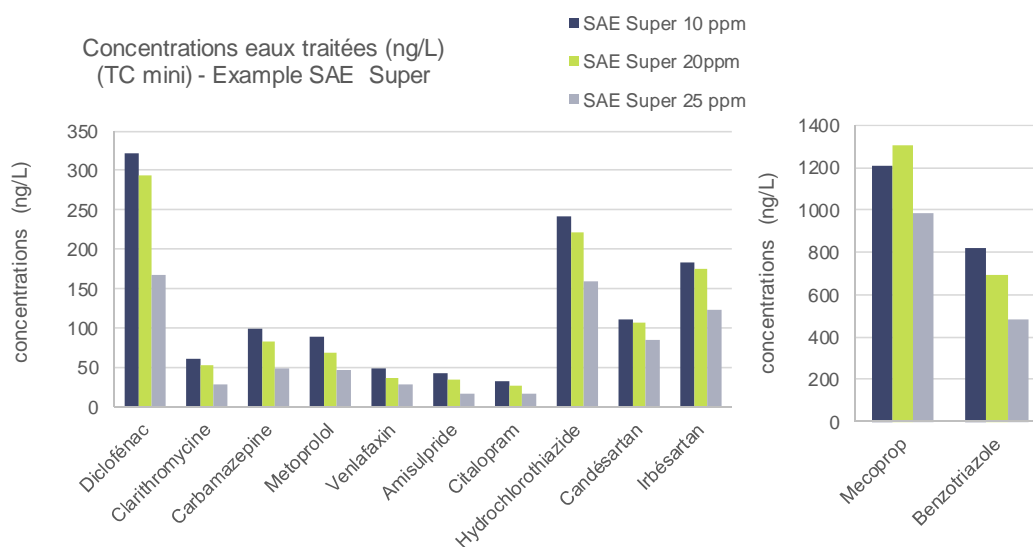
Jusqu'à présent le charbon SAE Super et le MP25 avaient montré des tendances similaires en termes de performances d'adsorption des micropolluants et de la matière organique. Les cinétiques suivantes ont été réalisés en suivant l'UV254 avec l'un d'entre eux (SAE Super) et le charbon WP260 dont les résultats montraient le plus de variabilité.

Les profils obtenus sur les deux charbons suivis démontrent les écarts précédemment identifiés sur les grandeurs d'abatement de l'UV254 et indiquent une cinétique d'adsorption plus rapide pour le SAE Super.



Concentrations en micropolluants des eaux traitées – indicateurs suisses

En guise de comparaison par rapport aux concentrations de l'eau en entrée Biofor précédemment discutées, le graphe suivant résume celles obtenues dans les eaux traitées par les 3 charbons et doses appliquées. L'exemple est donné pour la condition TC mini et le charbon SAE Super :



Les rendements quantifiés dans cette condition représentaient entre 20 et jusqu'à 50% d'élimination des composés indicateurs. Malgré cela, la moitié de composés ressortent après traitements avec de concentrations au-delà de 100 ng/L, encore suffisamment élevées pour induire un risque pour ou via l'environnement.

Pour mémoire l'Ordonnance suisse sur l'eau ne se base pas directement sur des seuils de concentrations minimales. Elle demande un abattement moyen des 12 composés entre l'entrée de la STEP et la sortie des traitements de 80%, un seuil mesuré entre l'entrée et la sortie de la STEP qui doit permettre de limiter significativement l'impact de la présence des composés traces dans les milieux.

VII. Conclusions

L'ensemble de données acquises a démontré un potentiel d'adsorption en termes d'élimination de la matière organique et des micropolluants par les charbons SAE Super et MP25.

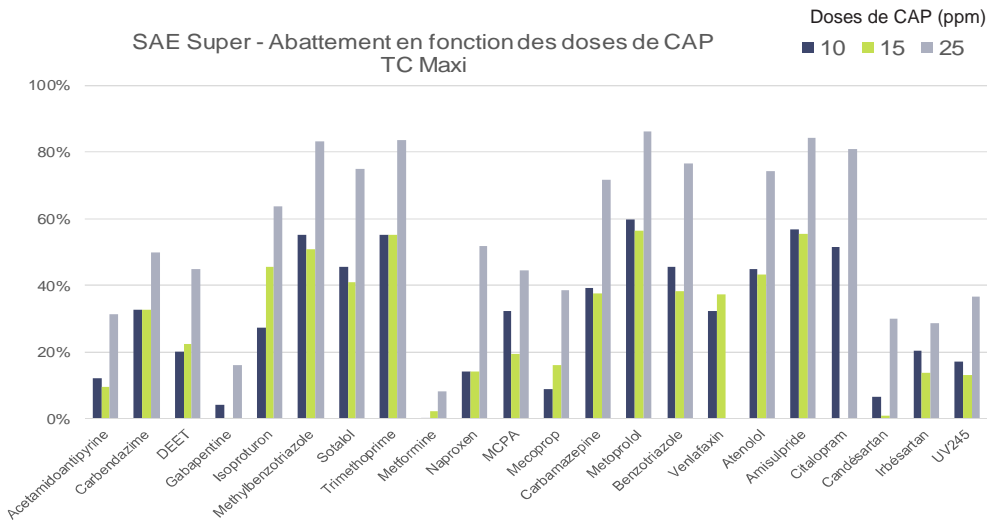
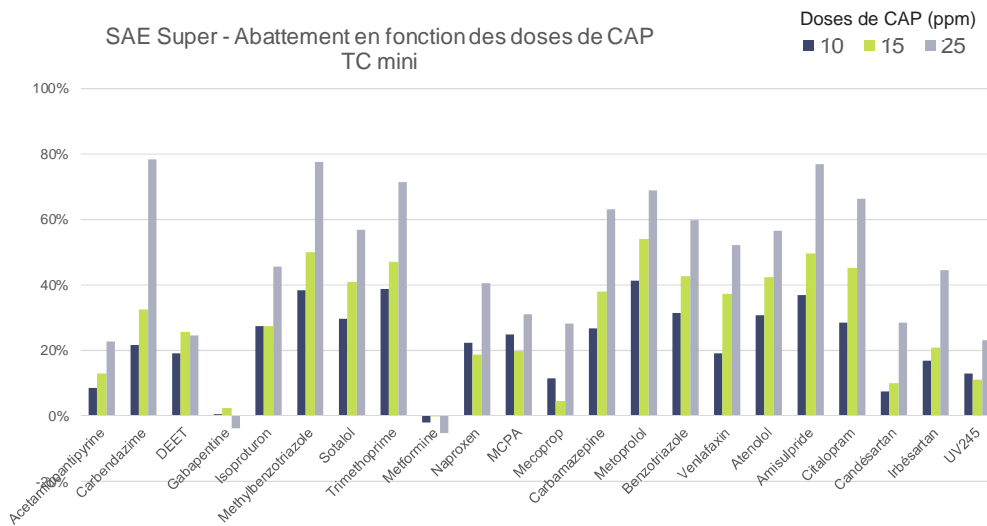
Compte tenu de cette nouvelle configuration à tester sur le Biofor de la STEP de Fribourg, nous vous proposons d'utiliser soit le charbon SAE Super, soit le MP25. A noter toutefois que le SAE SUPER a été largement utilisé en traitement tertiaire et pourrait, en ce sens, servir de référentiel.

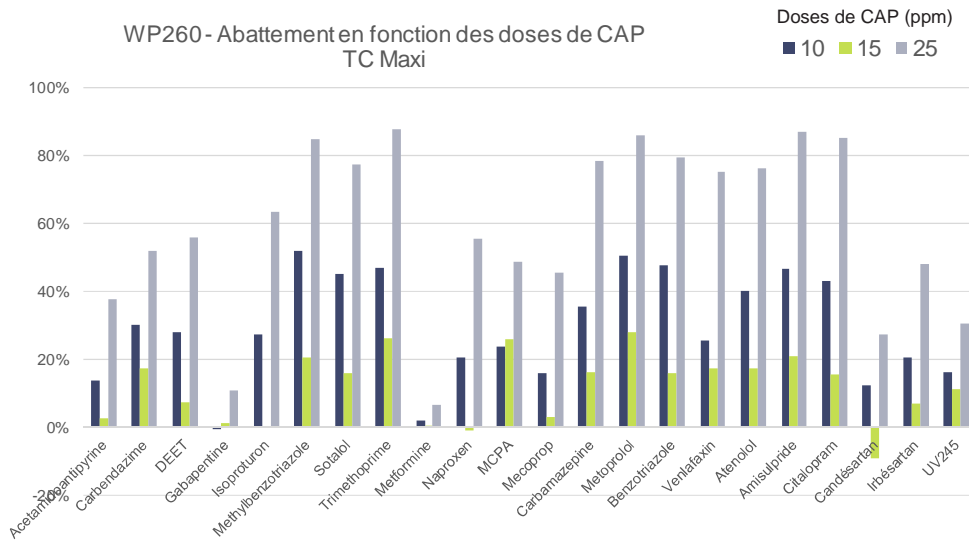
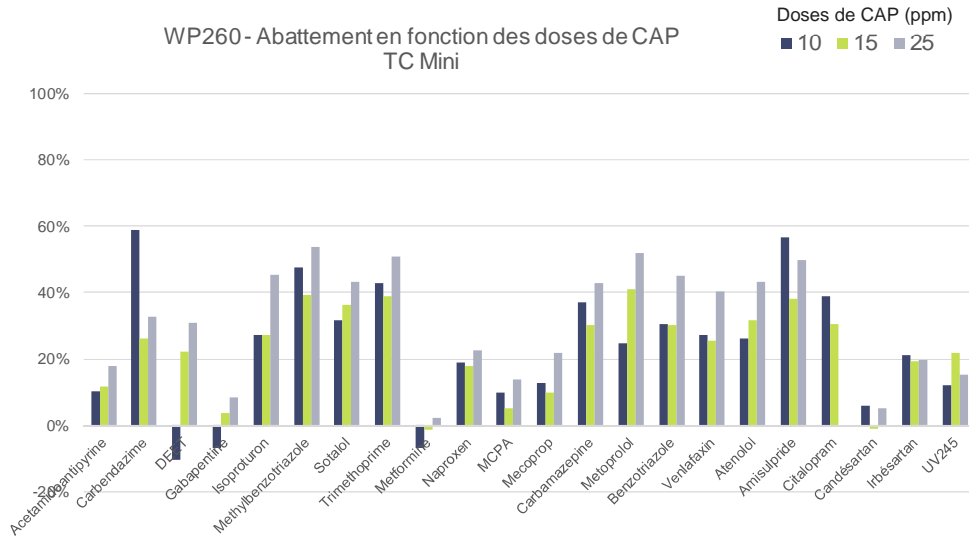
En fonction du choix effectué par le client et des premiers résultats à 10 ppm avec le premier charbon, il sera possible d'introduire une option à convenir en effectuant un essai avec le deuxième pour comparer les résultats à échelle réelle.

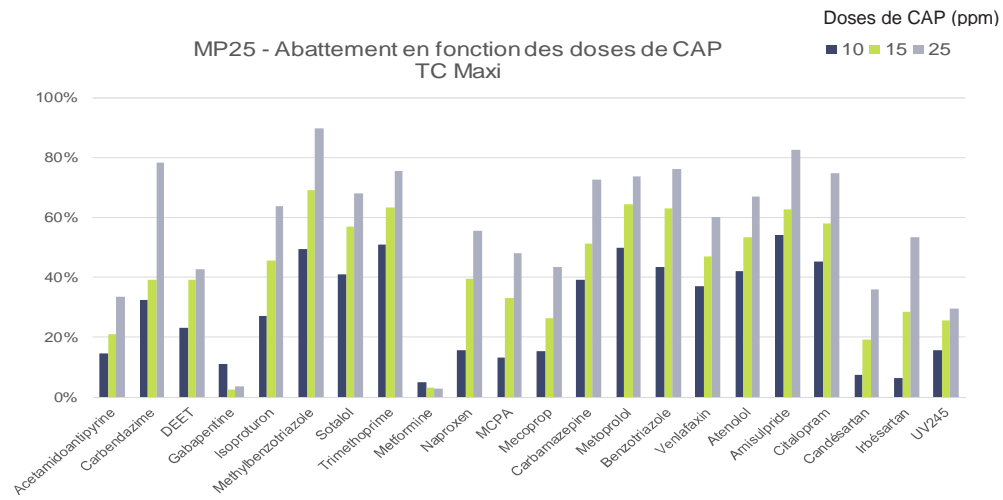
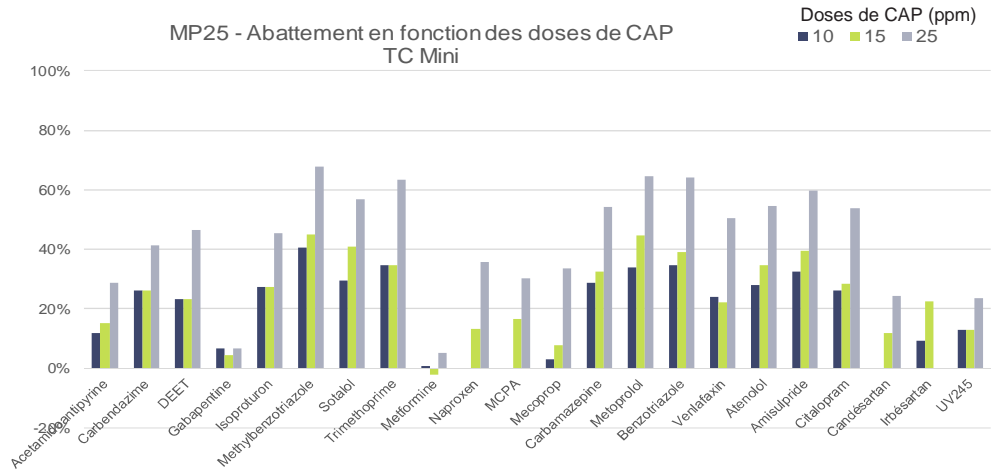


VIII. Annexes

Fiches descriptives des charbons actifs utilisés
Efficacité de traitement par micropolluant et par charbon actif en poudre







CABOT 

NORIT ACTIVATED CARBON

21 août 2015

Eau/SAES

Norit[®] SAE SUPER**POURQUOI CABOT**

Cabot Norit Activated Carbon est le fabricant de charbon actif de premier choix respecté pour l'expérience de son personnel, la diversité des produits et de solides relations avec ses clients. L'histoire de Cabot concernant l'innovation, la performance des produits, l'expertise technique et l'orientation client, assure que vous recevrez les bons produits afin de répondre à vos besoins spécifiques de purification.



Le Norit SAE SUPER est un charbon actif en poudre, spécialement développé pour le traitement des eaux usées. La présence abondante à la fois de micropores et de mésopores fait du Norit SAE SUPER un charbon actif multi-usage, capable d'adsorber aussi bien les matières organiques de faible poids moléculaire que celles de poids moléculaire élevé (colorants, carbone organique dissous, micropolluants organiques). Pour le traitement de l'eau potable et des produits destinés à l'alimentation, d'autres types de Norit sont recommandés.

SPÉCIFICATIONS

Indice d'iode	min. 950	-
Humidité (au conditionnement)	max. 6	% massique

CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES

Indice d'iode	1000	-
Surface totale (B.E.T.)	1050	m ² /g
Densité apparente (tassé)	375	kg/m ³
Granulométrie > 150 µm	3	% massique
Granulométrie D ₅₀	20	µm
pH	alkaline	-



21 août 2015

Eau/SAES

Norit[®] SAE SUPER**POURQUOI CABOT**

Cabot Norit Activated Carbon est le fabricant de charbon actif de premier choix respecté pour l'expérience de son personnel, la diversité des produits et de solides relations avec ses clients. L'histoire de Cabot concernant l'innovation, la performance des produits, l'expertise technique et l'orientation client, assure que vous recevrez les bons produits afin de répondre à vos besoins spécifiques de purification.



Le Norit SAE SUPER est un charbon actif en poudre, spécialement développé pour le traitement des eaux usées. La présence abondante à la fois de micropores et de mésopores fait du Norit SAE SUPER un charbon actif multi-usage, capable d'adsorber aussi bien les matières organiques de faible poids moléculaire que celles de poids moléculaire élevé (colorants, carbone organique dissous, micropolluants organiques). Pour le traitement de l'eau potable et des produits destinés à l'alimentation, d'autres types de Norit sont recommandés.

SPÉCIFICATIONS

Indice d'iode	min. 950	-
Humidité (au conditionnement)	max. 6	% massique

CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES

Indice d'iode	1000	-
Surface totale (B.E.T.)	1050	m ² /g
Densité apparente (tassé)	375	kg/m ³
Granulométrie > 150 µm	3	% massique
Granulométrie D ₅₀	20	µm
pH	alkaline	-

Norit[®] SAE SUPER

NOTES

- 1 Toutes les analyses sont basées sur les méthodes standard de test de Norit (NSTM)
- 2 Les spécifications représentent des valeurs garanties, basées sur le contrôle de la qualité effectué lot par lot, conformément à la certification ISO 9001 de Norit.
- 3 Les caractéristiques générales représentent des valeurs moyennes de la qualité du produit.

EMBALLAGES

Norit[®] SAE SUPER est disponible en:

- Sacs en papier multiplis de 15 kg, 48 sacs par palette, housée (720 kg net par palette)
- Big Bags de 375 kg net sur palette housée
- Vrac, livraisons en camions-citernes

La disponibilité des produits dépend du type d'emballage.



NORTH AMERICA
Cabot Corporation Business
and Technical Center
157 Concord Road
Billerica, MA 01821-7001 USA
TEL 800 482 2313
FAX +1 978 670 7035

SOUTH AMERICA
Cabot Latin American Division
Rue do Paraíso, 148 - 5ª andar
04103-000, São Paulo, SP
BRAZIL
TEL +55 11 2544 6400
FAX +55 11 3253 0051

EUROPE
Cabot Norit Nederland B.V.
P.O. Box 105
3800 AC Amersfoort
The Netherlands
TEL +31 33 46 48 931
FAX +31 33 46 17 429

ASIA PACIFIC
Cabot Regional Headquarters
558 Shuanghai Road
Shanghai 201108, CHINA
TEL +86 21 5175 8800
FAX +86 21 5434 5532

JAPAN
Cabot Norit Japan KK
Sumitomo Chiba-Cannon Bldg 3F
2-5-5 Shiba Daimon, Minato-ku,
Tokyo 105-0012, JAPAN
TEL +81 3 3434 6661
FAX +81 3 3434 6479

This information is provided as a convenience and for informational purposes only. No guarantee or warranty as to this information, or any product to which it relates, is given or implied. Cabot disclaims all warranties express or implied, including merchantability or fitness for a particular purpose as to (i) such information, (ii) any product or (iii) intellectual property infringement. In no event is Cabot responsible for, and Cabot does not accept and hereby disclaims liability for, any damages whatsoever in connection with the use of or reliance on this information or any product to which it relates.

Norit[®] is a registered trademark of Cabot Corporation.

©2013 Cabot Corporation. All rights reserved worldwide.

PULSORB® WP260

Charbon actif en poudre

DESCRIPTION DU PRODUIT

PULSORB® WP260 est un charbon actif en poudre (CAP) activé à la vapeur spécialement développé pour l'adsorption d'une large variété de polluants présents dans l'eau. PULSORB® WP260 est particulièrement adapté pour le traitement des eaux résiduaires urbaines où sa capacité d'adsorption élevée permet l'élimination d'une grande proportion de micropolluants de l'eau chargée en DCO et DBO.

AVANTAGES

Les nombreuses propriétés du PULSORB® WP260 expliquent ses performances pour le traitement de l'eau.

- La taille optimale des particules permet un **taux rapide d'adsorption**.
- La distribution de la taille des particules est spécifiquement conçue pour sa simplicité de mise en œuvre dans les systèmes de transfert.
- La répartition optimale de la taille des pores permet d'obtenir d'excellentes performances pour l'abattement de certains micropolluants.

SELECTION

PULSORB® WP260 a été conçu pour l'élimination de la matière organique, des pesticides et d'une gamme de micropolluants. Le produit est utilisé avec succès pour l'élimination des perturbateurs endocriniens et autres micropolluants des eaux usées.

EMBALLAGE

- Big bags
- Livraisons en vrac

MESSAGE CONCERNANT LA SECURITE

Le charbon actif mouillé fixe l'oxygène de l'air. Dans des équipements fermés ou partiellement fermés, l'appauvrissement en oxygène peut atteindre des niveaux dangereux. L'intervention à l'intérieur de cuves contenant du charbon doit suivre les procédures de travail en espaces confinés, pauvres en oxygène.

DESCRIPTION TECHNIQUE

SPECIFICATIONS	PULSORB® WP260
Indice d'iode, min., mg/g	1000
Humidité à l'emballage, max., % poids	10
Analyse granulométrique, < 325 US Mesh (45 µm) % poids	65-85

(Veuillez vous référer aux spécifications de ventes qui indiquent les méthodes des tests utilisées par Chemviron Carbon afin de définir les spécifications ci-dessus. Des copies sont disponibles sur demande)

CARACTERISTIQUES TYPIQUES	PULSORB® WP260
Indice d'iode, mg/g	1020
Analyse granulométrique, % poids	
< 250 µm	100
< 150 µm	99
< 75 µm	90
< 45 µm	75
< 20 µm	50
< 10 µm	30
Diamètre Moyen des Particules, µm	30
Densité en vrac ¹ , kg/m ³	250

¹ La densité en vrac permet de déterminer la quantité à charger dans une citerne.

QUALITÉ

Toutes nos usines dans le monde ont obtenu la certification ISO 9001:2008 pour leur système de contrôle de la qualité liée au charbon actif. Chemviron Carbon garantit les spécifications sur échantillons représentatifs.

CHEMIVIRON CARBON

De l'eau pure. De l'air sain. Un monde meilleur.

Calgon Carbon Corporation et sa succursale européenne, Chemviron Carbon, fabriquent, fournissent et développent des charbons actifs, des systèmes de traitement innovants et des services de manière à optimiser les procédés de production et purifier notre environnement, et ce, en toute sécurité.

Avec l'expérience développée depuis le début du vingtième siècle, des sites dans le monde entier, la compétence de plus de 1.100 employés, Calgon Carbon Corporation peut fournir des solutions à vos problèmes de purification les plus difficiles.

N.B. Chemviron Carbon se réserve le droit de modifier ses spécifications sans préavis. Toute reproduction partielle ou totale est interdite sans un accord préalable de Chemviron Carbon.



Corporate Headquarters
Calgon Carbon Corporation
400 Calgon Carbon Drive
Pittsburgh, PA 15205, USA
Tel: +1 412 787 6700
info@calgoncarbon.com



European Operations of
Calgon Carbon Corporation
Zoning Industriel C de Feluy
B-7181 Feluy, Belgium
Tel: +32 64 51 18 11
info@chemvironcarbon.com

W-2175 – FR – 23.02.2016

Jacobi Carbons France SASU

Address: 261 boulevard Voltaire | 75011 Paris | France

Tel: +33 1 80 96 37 20 | Fax: +33 1 80 96 37 30 | E-mail: infofr@jacobi.net

Web: www.jacobi.net



Sales Specification

Specification No.: SP001046

Created Date: 2-Jan-2012

Grade: MP25, PAC-S

Parameter	Method	Value min.	Value max.	Unit	Size From	Size To	Value min.	Value max.	Unit
Iodine Number	ASTM D4607-14	950		mg/g	<	100	95.0	100.0	US mesh, %
Moisture, as packed	ASTM D2867		5.0	%	<	200	90.0	100.0	US mesh, %
Total Ash Content	ASTM D2866		15.0	%	<	325	65.0	85.0	US mesh, %
Mean Particle Diameter, Laser	Jacobi T4068	15	35	µm					
Molasses Number (EU)	Jacobi T4067		250						
pH	ASTM D3838	7.0							

Particle size test method is Laser Diffraction

Jacobi Carbons assumes no obligation or liability for the usage of the information in this specification.
The specification does not imply or express any guaranty or warranty on the use and performance of the product.
Jacobi Carbons disclaims responsibility for the misuse of the products detailed herein.
It is the responsibility of the user of the product to ensure it is used in the correct manner.

Annexe 2

Calendrier des prélèvements

Prélèvements MP 48h

Phase	Campagne	ID campagne	Lieu de prélèvement	ID échantillon	Début		Fin		Analyses		
					Date	Heure	Date	Heure	MP	UV labo	Analyses standards
Etat initial	1	0.1	20	0.1.20	16.11.2016	07:00	17.11.2016	07:00	X		X
			61	0.1.61	15.11.2016	07:00	17.11.2016	07:00	X	X	X
			91	0.1.91	15.11.2016	07:00	17.11.2016	07:00	X	X	X
	2	0.2	20	0.2.20	20.11.2016	09:30	22.11.2016	09:30	X		X
			61	0.2.61	20.11.2016	09:30	22.11.2016	09:30	X	X	X
			91	0.2.91	20.11.2016	09:30	22.11.2016	09:30	X	X	X
	3	0.3	20	0.3.20	22.11.2016	10:15	24.11.2016	10:15	X		X
			61	0.3.61	22.11.2016	10:15	24.11.2016	10:15	X	X	X
			91	0.3.91	22.11.2016	10:15	24.11.2016	10:15	X	X	X
Phase 1 - 1.5 gCAP/m ³	1	1.1	20	1.1.20	10.12.2016	07:00	12.12.2016	07:00	X		X
			61	1.1.61	10.12.2016	07:00	12.12.2016	07:00	X	X	X
			91	1.1.91	10.12.2016	07:00	12.12.2016	07:00	X	X	X
	2	1.2	20	1.2.20	12.12.2016	08:00	14.12.2016	08:00	X		X
			61	1.2.61	12.12.2016	08:00	14.12.2016	08:00	X	X	X
			91	1.2.91	12.12.2016	08:00	14.12.2016	08:00	X	X	X
	3	1.3	20	1.3.20	14.12.2016	09:00	16.12.2016	09:00	X		X
			61	1.3.61	14.12.2016	09:00	16.12.2016	09:00	X	X	X
			91	1.3.91	14.12.2016	09:00	16.12.2016	09:00	X	X	X
Phase 2 - 15 gCAP/m ³	1	2.1	20	2.1.20	20.03.2017	07:00	22.03.2017	07:00	X		X
			61	2.1.61	20.03.2017	07:00	22.03.2017	07:00	X	X	X
			91	2.1.91	20.03.2017	07:00	22.03.2017	07:00	X	X	X
	2	2.2	20	2.2.20	22.03.2017	07:00	24.03.2017	07:00	X		X
			61	2.2.61	22.03.2017	07:00	24.03.2017	07:00	X	X	X
			91	2.2.91	22.03.2017	07:00	24.03.2017	07:00	X	X	X
	3	2.3	20	2.3.20	27.03.2017	07:00	27.03.2017	07:00	X		X
			61	2.3.61	27.03.2017	07:00	27.03.2017	07:00	X	X	X
			91	2.3.91	27.03.2017	07:00	27.03.2017	07:00	X	X	X
Phase 3 - 10 gCAP/m ³	1	3.1	20	3.1.20	24.06.2017	07:00	26.06.2017	07:00	X		X
			61	3.1.61	24.06.2017	07:00	26.06.2017	07:00	X	X	X
			91	3.1.91	24.06.2017	07:00	26.06.2017	07:00	X	X	X
	2	3.2	20	3.2.20	26.06.2017	07:00	28.06.2017	07:00	X		X
			61	3.2.61	26.06.2017	07:00	28.06.2017	07:00	X	X	X
			91	3.2.91	26.06.2017	07:00	28.06.2017	07:00	X	X	X
	3	3.3	20	3.3.20	02.07.2017	07:00	04.07.2017	07:00	X		X
			61	3.3.61	02.07.2017	07:00	04.07.2017	07:00	X	X	X
			91	3.3.91	02.07.2017	07:00	04.07.2017	07:00	X	X	X

Prélèvements CAP dans les MES 24h

Réglages	Campagne	ID campagne	Point de prélèvement	ID échantillon	Début		Fin		Prélèvements		
					Date	Heure	Date	Heure	Analyse thermogravimétriques*	Analyse MES CAP Suez**	Analyses standards***
10 gCAP/m ³ - de 0 à 24h de filtration	1	T.1	61	T.1.61	28.06.2017	07:00	29.06.2017	07:00			X
			91	T.1.91	28.06.2017	07:00	29.06.2017	07:00	X	X	X
10 gCAP/m ³ - de 24 à 48h de filtration	2	T.2	61	T.2.61	29.06.2017	07:00	30.06.2017	07:00			X
			91	T.2.91	29.06.2017	07:00	30.06.2017	07:00	X	X	X
10 gCAP/m ³ - FeCl ₃ 2,5 g/m ³ - de 0 à 24h de filtration	3	T.3	61	T.3.61	04.07.2017	07:00	05.07.2017	07:00			X
			91	T.3.91	04.07.2017	07:00	05.07.2017	07:00	X	X	X
10 gCAP/m ³ - FeCl ₃ 2,5 g/m ³ - de 24 à 48h de filtration	4	T.4	61	T.4.61	05.07.2017	07:00	06.07.2017	07:00			X
			91	T.4.91	05.07.2017	07:00	06.07.2017	07:00	X	X	X
15 gCAP/m ³ - de 0 à 24h de filtration	5	T.5	61	T.5.61	10.07.2017	07:00	11.07.2017	07:00			X
			91	T.5.91	10.07.2017	07:00	11.07.2017	07:00	X	X	X
15 gCAP/m ³ - de 0 à 24h de filtration	6	T.6	61	T.6.61	11.07.2017	07:00	12.07.2017	07:00			X
			91	T.6.91	11.07.2017	07:00	12.07.2017	07:00	X	X	X
15 gCAP/m ³ - FeCl ₃ 2,5 g/m ³ - de 0 à 24h de filtration	7	T.7	61	T.7.61	12.07.2017	07:00	13.07.2017	07:00			X
			91	T.7.91	12.07.2017	07:00	13.07.2017	07:00	X	X	X
15 gCAP/m ³ - FeCl ₃ 2,5 g/m ³ - de 24 à 48h de filtration	8	T.8	61	T.8.61	13.07.2017	07:00	14.07.2017	07:00			X
			91	T.8.91	13.07.2017	07:00	14.07.2017	07:00	X	X	X

*Analyses thermogravimétriques : Volume env. 5 L

**Analyses MES CAP de Suez : Volume env. 5L

***Analyses standards : DCO, MES uniquement

Annexe 3

Micropolluants analysés au laboratoire PCAM – liste des 42 composés

Paramètre	N° CAS	Catégorie
Acetamidoantipyrine	83-15-8	Métabolite paracétamol
Acetylsulfamethoxazole	21312-10-7	Métabolite du Sulfamethoxazole
Acide méfénamique	61-68-7	Analgésique
Amisulpride	71675-85-9	Antidépresseur
Atenolol	29122-68-7	Beta bloquant
Benzotriazole	95-14-7	Produit chimique industriel
Bezafibrate	41859-67-0	Régulateur lipidique, Fibrate
Candésartan	139481-59-7	Antihypertenseur
Carbamazepine	298-46-4	Antiépileptique
Carbendazime	10605-21-7	Fongicide
Citalopram	59729-33-8	Antidépresseur
Clarithromycine	81103-11-9	Antibiotique, makrolide
Clindamycine	18323-44-9	Antibiotique, Lincosamide
DEET	134-62-3	Insectifuge
Diazinon	333-41-5	Insecticide
Diclofénac	15307-86-5	Analgésique
Dimethoate	60-51-5	Insecticide
Diuron	330-54-1	Herbicide
Gabapentine	60142-96-3	Antiépileptique
Gemfibrozile	25812-30-0	Régulateur lipidique, Fibrate
Hydrochlorothiazide	58-93-5	Diurétique
Ibuprofen	15687-27-1	Analgésique
Irbésartan	138402-11-6	Antihypertenseur
Irgarol	28159-98-0	Herbicide
Isoproturon	34123-59-6	Herbicide
Ketoprofen	22071-15-4	Analgésique
MCPA	94-74-6	Herbicide
Mecoprop	93-65-2	Herbicide
Metformine	657-24-9	Antidiabétique
Methylbenzotriazole	136-85-6	Produit chimique industriel
Metoprolol	37350-58-6	Beta bloquant
Mirtazapine	85650-52-8	Antidépresseur
Naproxen	22204-53-1	Analgésique
Paracétamol	103-90-2	Analgésique
Pravastatine	81093-37-0	Régulateur lipidique, Statine
Primidone	125-33-7	Analgésique
Propranolol	525-66-6	Beta bloquant
Sotalol	3930-20-9	Beta bloquant
Sulfamethazine	57-68-1	Vétérinaire Antibiotique, Sulfonamide
Sulfamethoxazole	723-46-6	Antibiotique, Sulfonamide
Sulfapyridine	144-83-2	Antibiotique, Sulfonamide
Trimethoprime	738-70-5	Antibiotique
Venlafaxin	93413-69-5	Antidépresseur

Substances indicatrices DETEC

Groupe 1 - substances pouvant être éliminées très facilement

Groupe 2 - substances pouvant être éliminées facilement

Annexe 4

Méthodes d'analyses des paramètres standards au laboratoire de la STEP de Fribourg

Méthodes d'analyses des paramètres standards, Laboratoire de la STEP de Fribourg

DBO₅ : Demande biologique en oxygène sur 5 jours

Echantillon : brut

Méthode : Méthode par dilution avec une sonde à Oxygène (méthode conventionnelle)

Appareillage : Flacons en verre jaugé avec bouchon en verre

Mesure : appareil Hach HQ 440 d multi sonde Hach LDO

DCO : Demande chimique en oxygène

Echantillon : brut

Méthode : micro méthode avec Bichromate ISO 6060-1989, DIN 38409-H41-H44

Réactif: Hach Lange LCK 114 et LCK 1414

Mesure : Bloc chauffants et spectrophotomètre Hach Lange DR 3900

TOC et DOC: Carbone organique Total et carbone organique dissout

Echantillon : brut et filtré pour DOC

Méthode : Méthode de purge, digestion au persulfate EN 1484, DIN 38409-H3

Réactif: Hach Lange LCK 386 et LCK 385

Mesure : Bloc chauffants et spectrophotomètre Hach Lange DR 3900

P Tot et Ortho phosphate : Phosphore Total et Ortho phosphate

Echantillon : brut pour Ptot et filtré pour O-PO₄

Méthode : Bleu de phosphormolybdène ISO 6878-1-1986, DIN 38405 D11-4

Réactif: Hach Lange LCK 349, LCK 348, LCK 350

Mesure : Bloc chauffants et spectrophotomètre Hach Lange DR 3900

Ammonium : ammonium N-NH₄

Echantillon : filtré

Méthode : Bleu d'indophénol ISO 7150-1, DIN 38406 E5-1, UNI 11669:2017

Réactif: Hach Lange LCK 302 et LCK 303

Mesure : spectrophotomètre Hach Lange DR 3900

Nitrite : nitrite N-NO₂

Echantillon : filtré

Méthode : Diazotation EN ISO 26777, DIN 38405 D10

Réactif: Hach Lange LCK 341 et LCK 342

Mesure : spectrophotomètre Hach Lange DR 3900

Nitrate : nitrate N-NO₃

Echantillon : filtré

Méthode : 2,6-diméthylphénol ISO 7890-1-2-1986, DIN 38405 D9-2

Réactif: Hach Lange

Mesure : spectrophotomètre Hach Lange DR 3900

MES : Matière en suspension

Echantillon : brut

Méthode : filtration d'un volume de 200ml au travers d'un préfiltre Millipore AP2504200

Et d'un filtre Millipore 0.45 Micron HAWP04700 sous pression

Réactif: néant

Mesure : Balance Mettler Toledo XA 204

pH : Puissance Hydrogène

Echantillon : brut

Méthode : sonde électrochimique

Réactif: néant

Mesure : appareil : Liquiline To Go Endress Hauser, sonde : CPS11D-7AS21

Conductivité : Conductibilité électrique

Echantillon : brut

Méthode : sonde électrochimique

Réactif: néant

Mesure : appareil : Hach Lange HQ 40d multi sonde : C

Tolérances sur les écarts de mesure (communication interne HACH, 04.12.2017)

V ctr = valeur de contrôle d'un laboratoire (cantonal) accrédité

	Entrée	Sortie
DBO ₅ [mgO ₂ /L]	10 mg/l + 10 % V ctr.	5 mg/l + 10 % V ctr
DCO [mgO ₂ /L]	10 mg/l + 10 % V ctr.	5 mg/l + 10 % V ctr.
COT [mgC/L]	10 mg/l + 10 % V ctr.	2 mg/l + 10 % V ctr.
COD [mgC/L]	10 mg/l + 10 % V ctr.	2 mg/l + 10 % V ctr.
PO ₄ ³⁻ [mgP/L]	NA	NA
P _{tot} [mgP/L]	0.5 mg/l + 10 % V ctr.	0.5 mg/l + 10 % V ctr.
NH ₄ ⁺ [mgN/L]	0.5 mg/l + 10 % V ctr.	0.5 mg/l + 10 % V ctr.
NO ₂ ⁻ [mgN/L]	NA	0.05 mg/l + 10 % V ctr.
NO ₃ ⁻ [mgN/L]	NA	NA
MES [mg/L]	NA	5 mg/l + 10 % V ctr.
pH [-]	NA	NA
Conductivité [μS/cm]	NA	NA

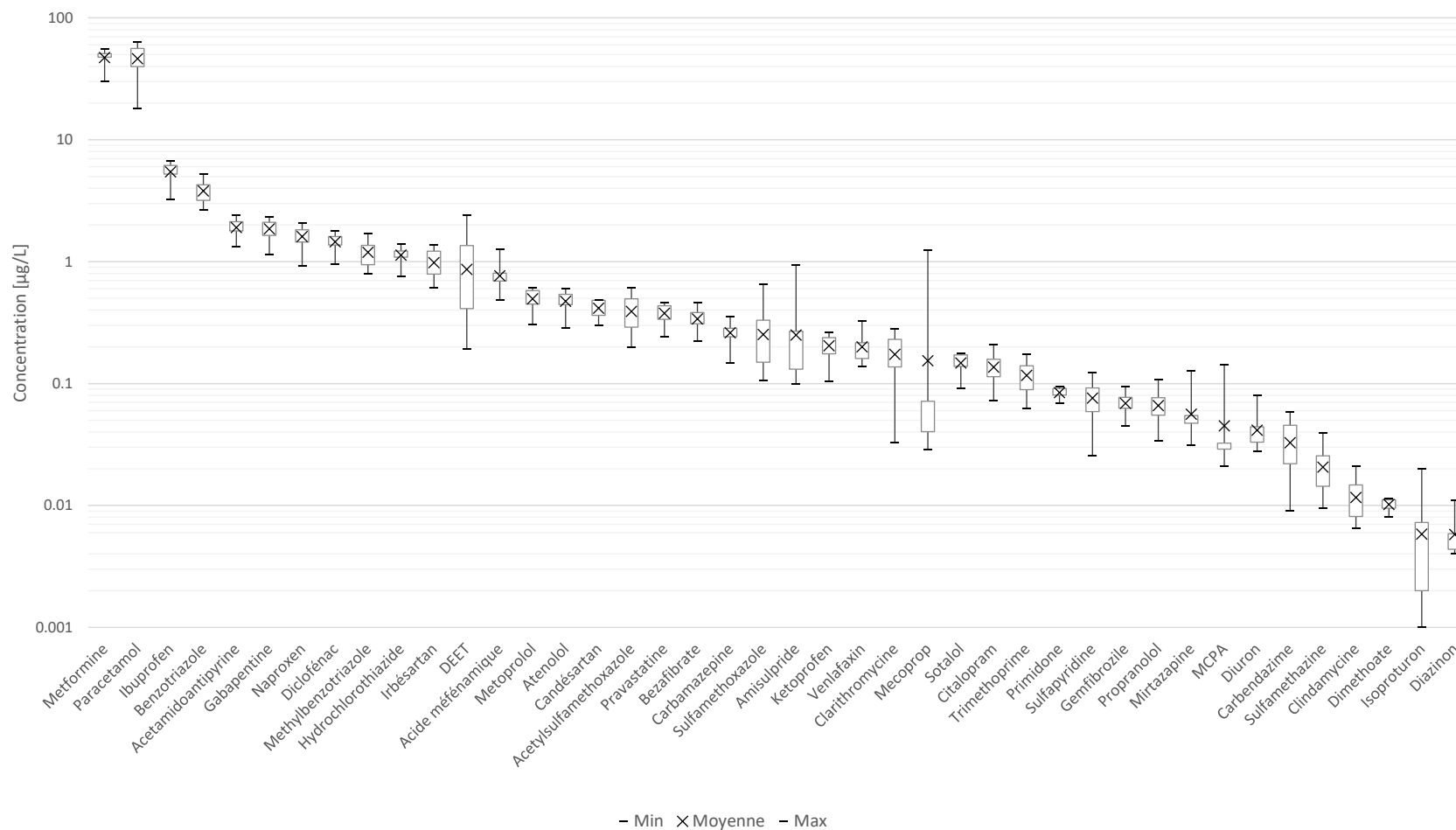
Annexe 5

Prélèvements MP 48h, résultats des analyses standards

N° de campagne	0.1	0.2	0.3	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3
Température moyenne Biofor® [°C]	15	13	16	14	14	14	16	14	16	22	21	20
Entrée Décanteur Primaire (20)												
DBO ₅ [mgO ₂ /L]	204	210	275	236	299	257	153	182	283	#N/A	153	187
DCO [mgO ₂ /L]	577	541	739	696	829	728	400	461	832	430	472	452
COT [mgC/L]	149	142	188	171	207	189	109	126	226	123	113	125
COD [mgC/L]	#N/A	#N/A	#N/A	38	58	59	52	43	0	23	21	35
PO ₄ ³⁻ [mgP/L]	2.32	3.12	3.50	2.54	3.74	3.11	4.17	3.17	3.72	2.14	1.90	2.78
P _{tot} [mgP/L]	7.91	6.37	7.80	7.91	9.15	8.61	6.61	6.02	8.40	5.90	5.39	6.03
NH ₄ ⁺ [mgN/L]	15.50	19.00	21.60	24.30	24.00	24.80	21.00	13.00	19.30	16.20	10.20	7.82
NO ₂ ⁻ [mgN/L]	3.00	1.76	2.97	2.10	2.73	2.13	1.93	1.60	3.02	2.56	2.07	2.77
NO ₃ ⁻ [mgN/L]	3	19	20	12	18	21	16	15	15	11	11	12
MES [mg/L]	375	235	359	393	446	369	192	253	401	294	288	236
pH [-]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Conductivité [µS/cm]	1237	1214	1346	1288	1404	1443	1228	985	1460	1216	869	1142
Entrée Biofor® test (61)												
DBO ₅ [mgO ₂ /L]	5	5	6	5	6	6	5	6	8	#N/A	7	4
DCO [mgO ₂ /L]	31	23	32	28	35	32	31	29	33	28	35	24
COT [mgC/L]	10	8	11	10	13	10	9	9	10	9	10	7
COD [mgC/L]	8	6	8	10	8	8	7	6	7	8	8	6
PO ₄ ³⁻ [mgP/L]	0.44	0.42	0.50	0.30	0.52	0.36	0.80	0.72	0.26	0.44	0.54	0.47
P _{tot} [mgP/L]	0.63	0.49	0.65	0.51	0.78	0.57	0.93	0.87	0.39	0.62	0.65	0.63
NH ₄ ⁺ [mgN/L]	20.40	8.12	18.30	8.04	13.00	7.30	15.50	9.76	5.10	12.70	6.77	7.12
NO ₂ ⁻ [mgN/L]	2.73	1.60	3.94	1.70	3.89	3.62	5.82	5.38	7.98	1.53	3.84	2.11
NO ₃ ⁻ [mgN/L]	28	11	26	37	29	27	14	9	9	29	20	21
MES [mg/L]	10	3	7	10	11	9	8	6	7	7	13	3
pH [-]	8	8	8	7	7	8	8	8	8	8	8	8
Conductivité [µS/cm]	1274	913	1294	1300	1289	1270	1244	828	1287	1321	1113	1025
Sortie Biofor® test (91)												
DBO ₅ [mgO ₂ /L]	2	3	3	4	4	5	2	4	4	#N/A	3	4
DCO [mgO ₂ /L]	26	17	25	25	27	25	32	23	21	20	20	20
COT [mgC/L]	9	7	9	10	10	10	11	7	9	7	6	6
COD [mgC/L]	7	6	8	9	8	7	6	5	5	6	5	5
PO ₄ ³⁻ [mgP/L]	0.44	0.41	0.50	0.35	0.50	0.39	0.76	0.72	0.50	0.51	0.56	0.49
P _{tot} [mgP/L]	0.55	0.47	0.61	0.49	0.69	0.55	0.55	0.80	0.61	0.60	0.68	0.57
NH ₄ ⁺ [mgN/L]	5.67	0.41	3.46	0.45	1.86	0.12	3.63	1.28	3.46	0.07	0.24	0.02
NO ₂ ⁻ [mgN/L]	0.49	0.07	0.44	0.09	0.32	0.06	0.43	0.32	0.44	0.16	0.13	0.10
NO ₃ ⁻ [mgN/L]	42	19	42	45	42	36	28	21	42	39	28	29
MES [mg/L]	7	5	7	7	8	9	9	8	7	6	8	4
pH [-]	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Conductivité [µS/cm]	1166	888	1205	1450	1401	1233	1230	785	1263	1248	1039	969
Abatement Biofor® test (61-91)												
DBO ₅ [mgO ₂ /L]	60	40	50	20	33	17	60	33	50	#N/A	57	0
DCO [mgO ₂ /L]	17	24	22	10	23	22	-4	20	37	29	42	20
PO ₄ ³⁻ [mgP/L]	0	2	-1	-16	3	-8	5	1	-94	-16	-4	-4
P _{tot} [mgP/L]	12	4	6	4	12	5	40	8	-55	3	-5	9
NH ₄ ⁺ [mgN/L]	72	95	81	94	86	98	77	87	32	99	96	100
NO ₂ ⁻ [mgN/L]	82	96	89	94	92	98	93	94	94	89	97	95
NO ₃ ⁻ [mgN/L]	-50	-73	-64	-23	-46	-36	-104	-130	-387	-35	-39	-36
MES [mg/L]	30	-80	0	26	24	0	-6	-45	-8	14	36	-40

Annexe 6

Prélèvements MP 48h, variabilité des concentrations en micropolluants à l'entrée du décanteur primaire (20)



Variabilité des concentrations en micropolluants en entrée du décanteur primaire (20). Echantillons des phases 0 à 3, N= 12. Quantiles 25% et 75%.