

Procédés de traitement des eaux usées: sorption, biodégradation, ozonation, charbon actif, membranes

Prof. Hansruedi Siegrist

Forum ARPEA – VSA: Stratégie de réduction
des micropolluants présents dans les eaux

Fribourg, 13 juin 2007

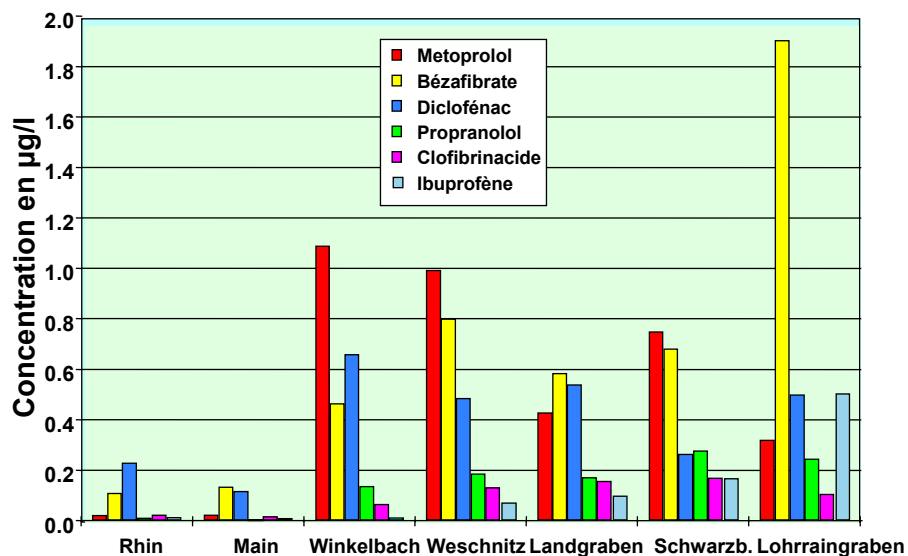
Introduction sur les micropolluants

- 100'000 produits chimiques sont enregistrés dans l'UE
3000 sont des "produits nouveaux" de ces 20 dernières années
- 30'000 sont commercialisés en quantité >1 t/a
- 5000 sont commercialisés en quantité >100 t/a
- 8700 sont des compléments de nutrition
- 3300 sont utilisés en médecine humaine
- 36 principes actifs de médicaments et 5 métabolites ont été trouvés dans les effluents de step en concentration supérieure à quelques mg/m³ (étude allemande)

Micropolluants et nouveaux effets environnementaux

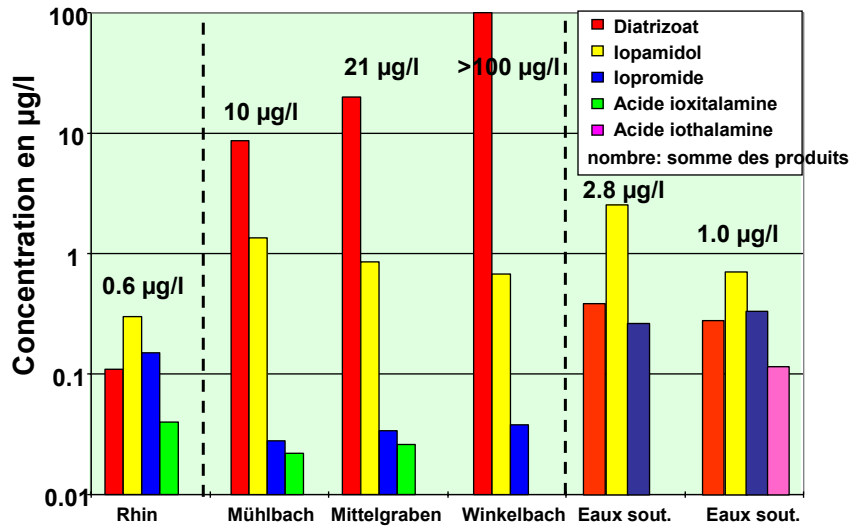
- Produits chimiques utilisés avec les eaux parviennent directement dans les eaux usées: détergents, produits de nettoyage.
- Composés ubiquitaires parviennent indirectement dans les eaux par ex. PAH, additifs des plastiques, pesticides, retardateur de flamme, inhibiteur de corrosion, métaux lourds, ...
- “Ultra-micro polluants”: médicaments, hormones et cosmétiques par ex. antioxydants, parfums, filtres UV.
- Nouveaux effets environnementaux tels que la présence d’hormones féminines en excès chez les poissons mâles, due en partie aux déversements continuels de perturbateurs endocriniens dans les eaux.

Présence de médicaments dans les rivières



Ternes (1998) Water Research 32, 3245-3260

Agents de contraste dans rivières et eaux souterraines

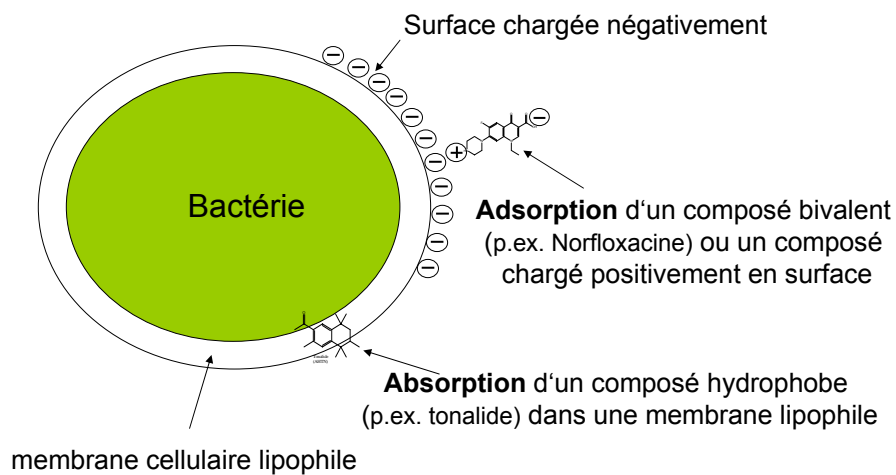


Ternes & Hirsch, Environ. Sci. Techn. (2000) 34, 2741-2748

Procédés d'élimination dans le traitement des eaux usées

- Sorption sur les boues primaires et secondaires
- Stripping (généralement négligeable)
- Dégradation ou transformation biologique
- Procédés de traitement complémentaires:
 - filtration,
 - désinfection par UV,
 - ozonation,
 - addition de charbon actif en poudre,
 - étangs de polissage?

Sorption des micropolluants



Quantité de micropolluants liés par sorption dans les step

Concentration de sorption:

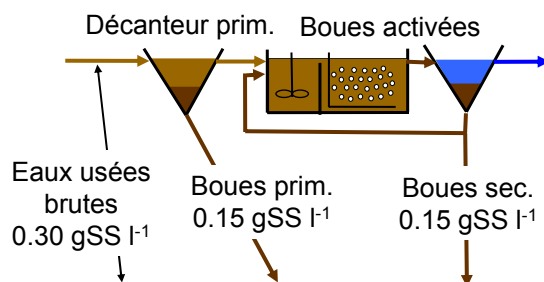
$$C_{\text{sorb}} = K_d \cdot \text{PB} \cdot C_{\text{diss}}$$

K_d = constante de sorption [$\text{l g}_{\text{TSS}}^{-1}$]

PB = production boues [g l^{-1}]

Quantité liée par sorption

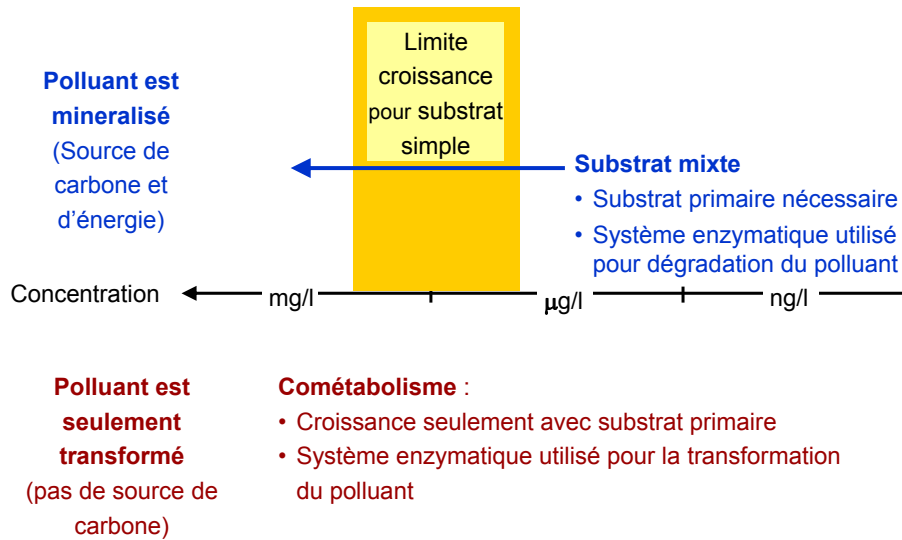
$$\frac{C_{\text{sorb}}}{C_{\text{diss}} + C_{\text{sorb}}} = \frac{K_d \cdot \text{PB}}{1 + K_d \cdot \text{PB}}$$



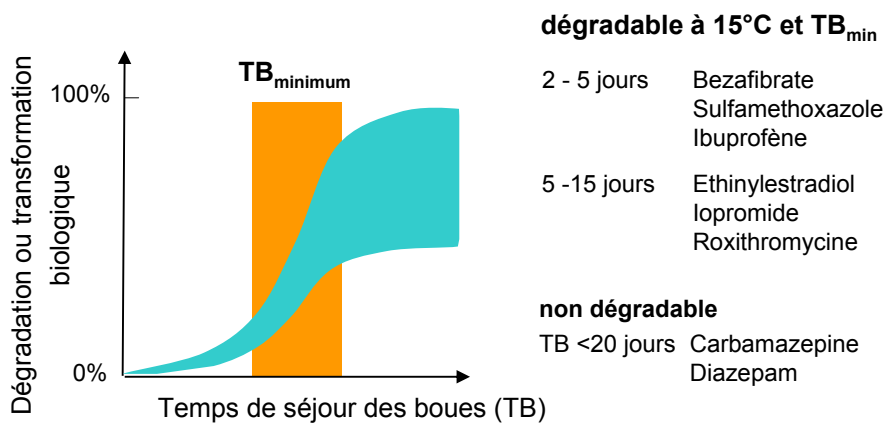
Composés	K_d ($\text{l g}_{\text{SS}}^{-1}$)	Fraction liée par sorption(%)		
		0.30 gSS l ⁻¹	0.15 gSS l ⁻¹	0.15 gSS l ⁻¹
Diclofénac	0.1	3	1.5	1.5
Ethinylestradiol	0.4	11	6	6
Tonalide	5	60	43	43
Norfloxacine	2 / 25	38	23	79

Dégradation biologique ou transformation

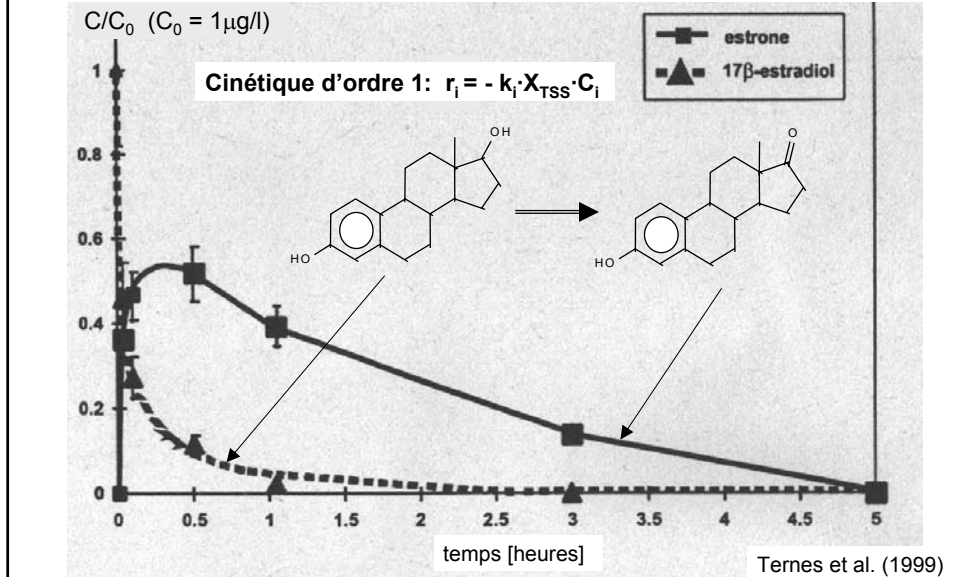
Croissance du substrat (Polluant = Substrat)



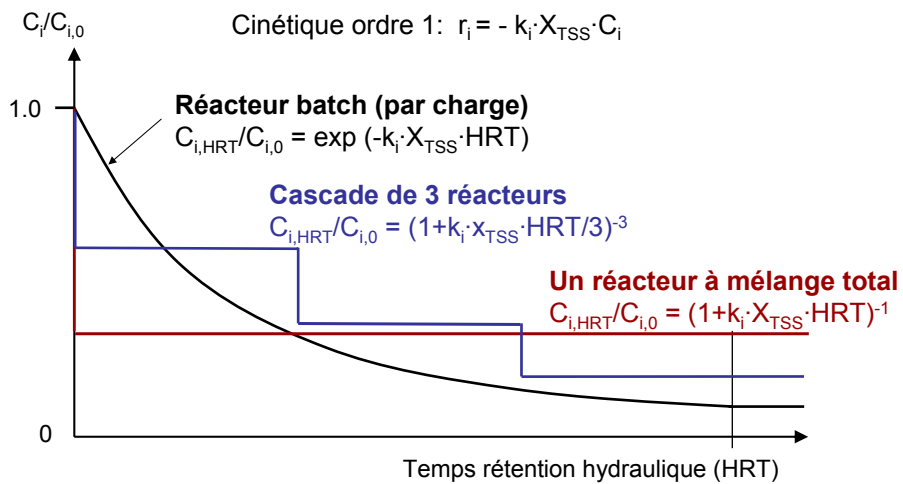
Dégradation ou transformation biologique

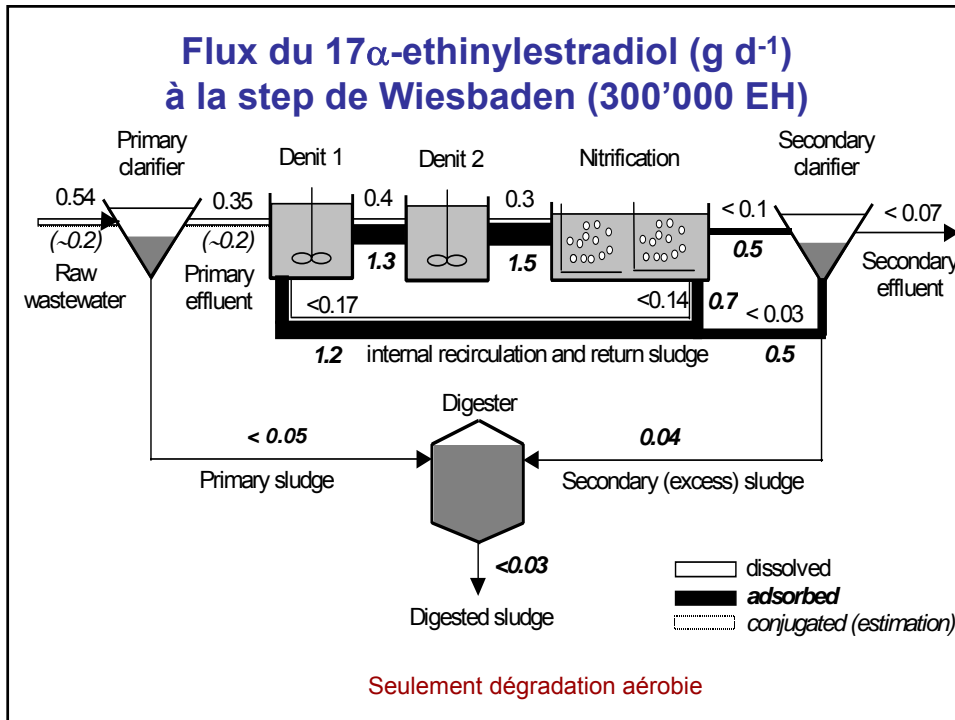
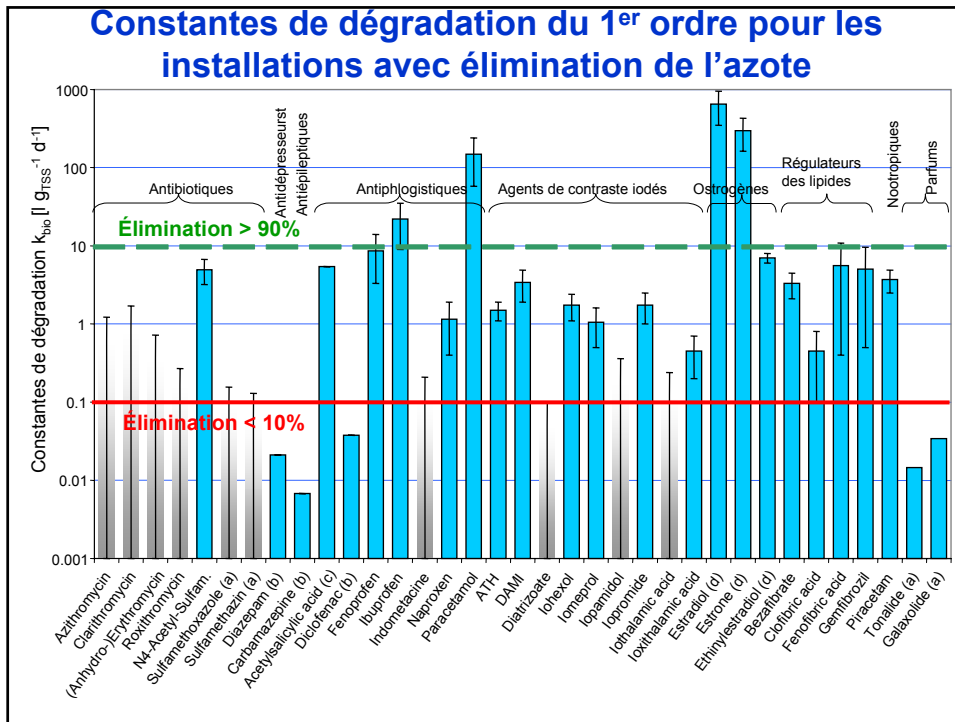


Dégradation biologique du 17β-estradiol et de l'estrone dans un réacteur batch avec boues activées ($X_{TSS} = 0.26 \text{ g l}^{-1}$)

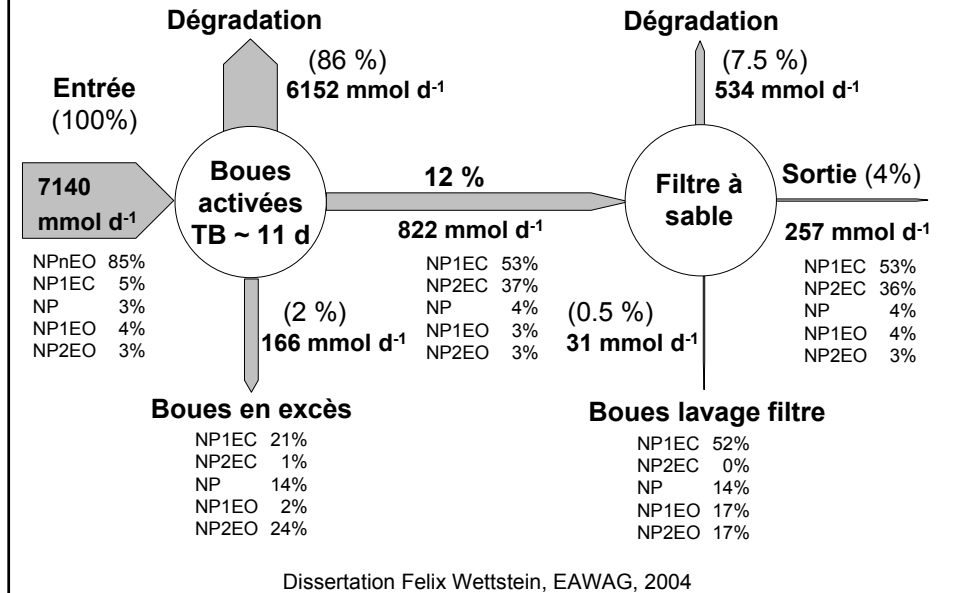


Configuration optimale d'un réacteur pour une cinétique d'ordre 1

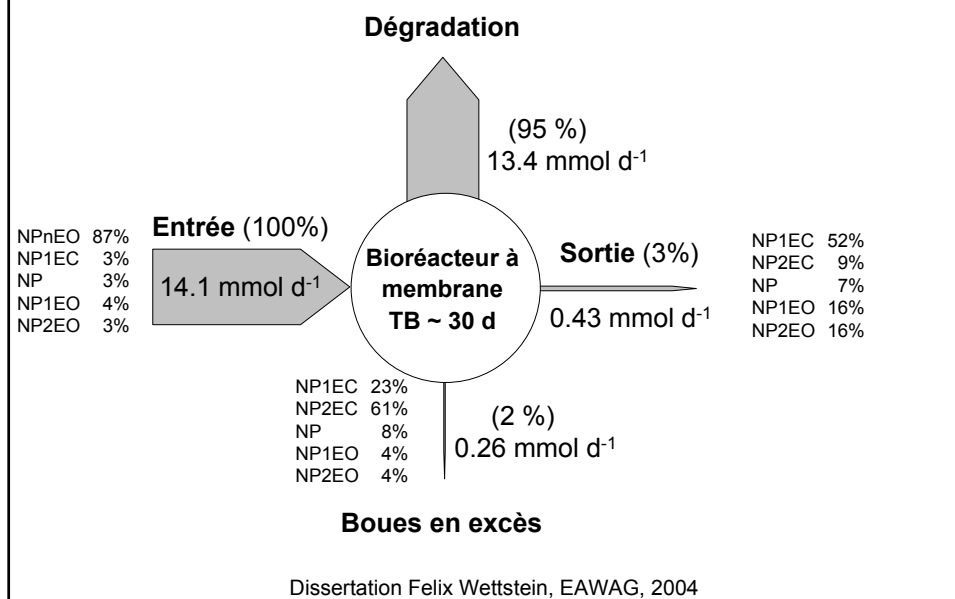




Dégradation des nonylphenolpolyethoxylates dans la step de Kloten-Opfikon (27'000 m³ d⁻¹)



Dégradation des nonylphenolpolyethoxylates dans l'installation pilote MBR de la step de Kloten-Opfikon (40 m³ d⁻¹)



Conclusions (1^e partie)

- Les micropolluants sont éliminés dans les step essentiellement par sorption, volatilisation et dégradation.
- L'élimination de nombreux polluants en traces est insuffisante même avec un long temps de séjour des boues.
- Il y a également des pertes dans les eaux de surface dues à la combinaison des déversoirs d'orage (1-4%) et de l'exfiltration des égouts (3-10%) dans les eaux souterraines.
- Une combinaison d'un **contrôle à la source** et de mesures **en fin de chaîne (end of pipe)** sont nécessaires dans les cas critiques (faible dilution des eaux usées dans les eaux du milieu récepteur, infiltration importante dans les eaux souterraines et réutilisation des eaux usées traitées).

Mesures à la source: Stratégie

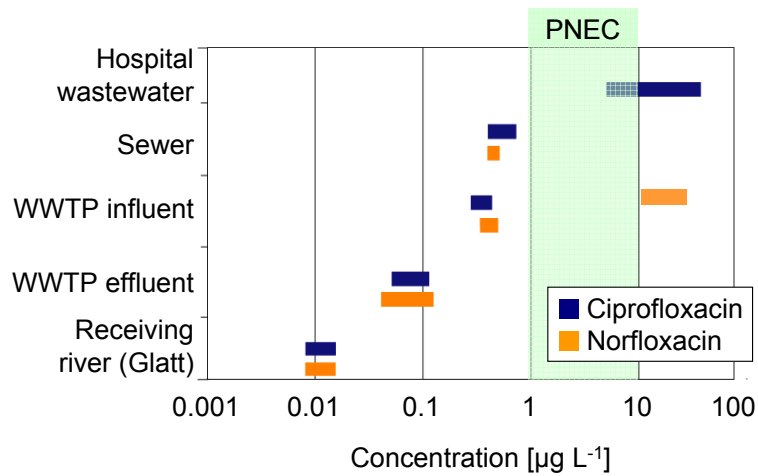
Mesures prises à la production et lors de l'utilisation (Contrôle des sources)

- Label écologique pour les produits de soins corporels et les médicaments
- Interdiction des composés non dégradables qui sont directement utilisés dans l'eau
- Étude du risque environnemental basé aussi sur l'effet endocrinien et non pas seulement sur la toxicité aiguë et chronique

Séparation des eaux usées (Séparation à la source)

- Traitement séparé des eaux fortement contaminées (industrie, hôpital, homes?)
- Séparation des eaux pluviales et infiltration
- Séparation de l'urine?

Traitement séparé des eaux usées des hôpitaux



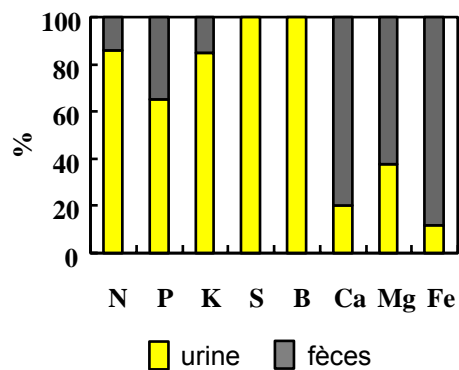
- Proportion des médicaments administrés en hôpitaux, env. 15-20%
- Résistance aux antibiotiques nettement plus importante que dans les eaux usées communales

Séparation de l'urine avec les toilettes no-mix

Toil. No-mix

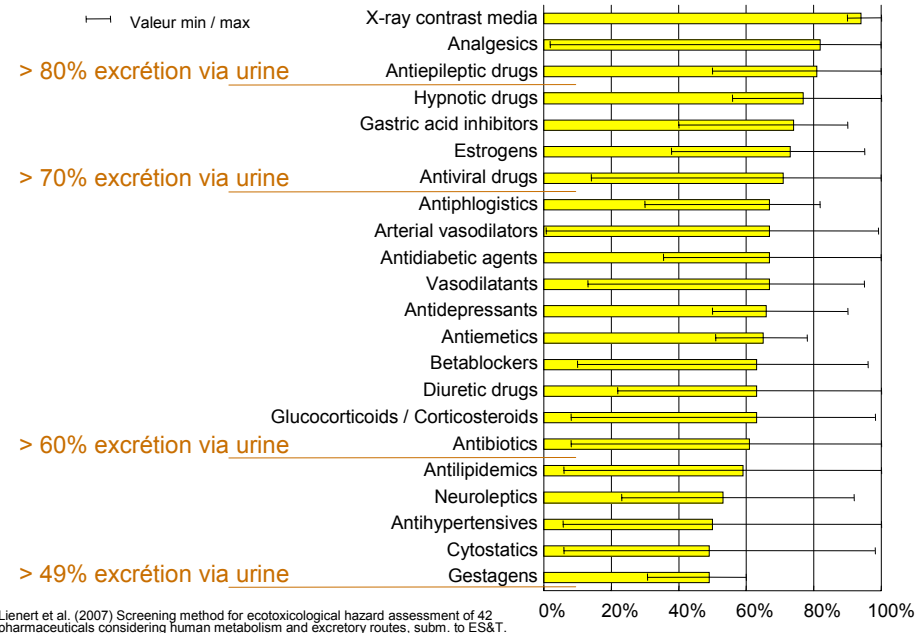


Répartition des nutriments entre urine et fèces



Larsen, T.A. and W. Gujer (1997) The Concept of Sustainable Urban Water Management, Wat. Sci. Tech., 35 (9), 3-10.

Excrétion via l'urine de 22 groupes de médicaments



Mesures à prendre dans les step

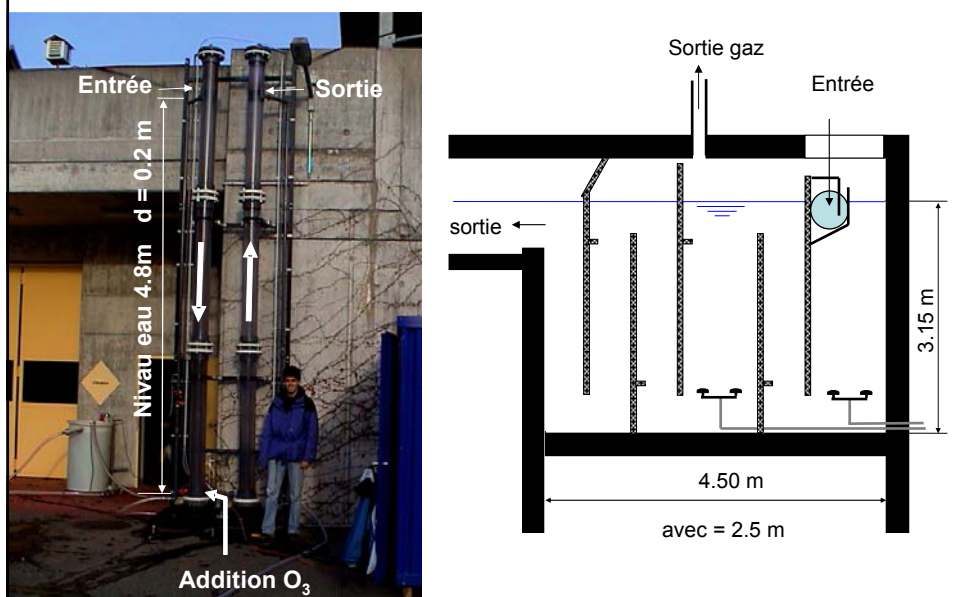
- Augmenter le temps de séjour des boues (âge des boues) à 10 -15 jours, ce qui implique la nitrification et la dénitrification
- Réacteurs en cascade, SBR
- Dans les situations critiques (faible dilution dans le milieu récepteur, infiltration dans les eaux souterraines, réutilisation des eaux usées,...) des traitements supplémentaires doivent être envisagés, par ex.:
 - ozonation partielle,
 - adsorption sur charbon actif ou
 - étang de polissage ?

Ozonation des micropolluants dans les eaux usées: réaction rapide directement avec ozone

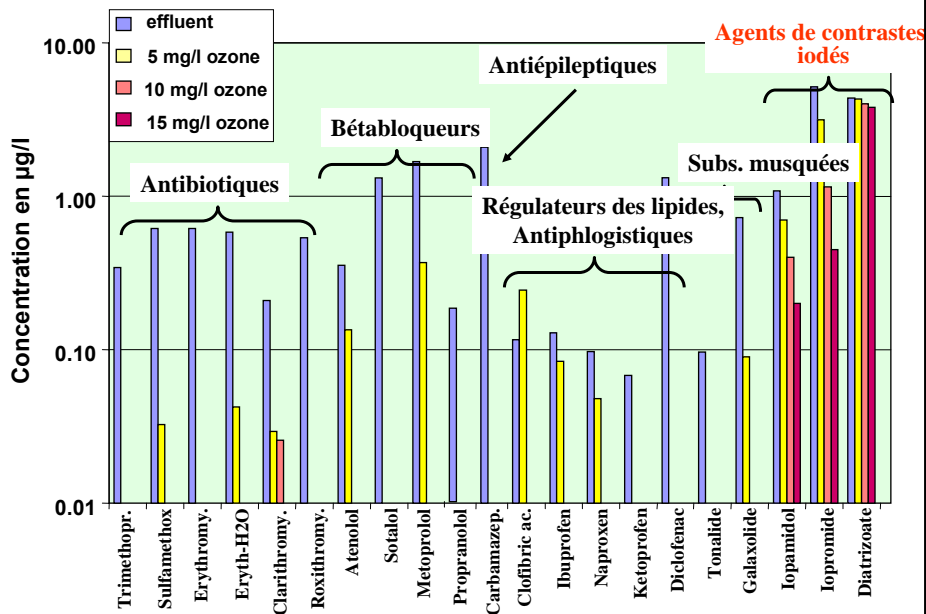
- Dosage de l'ozone 3-10 g m⁻³: > 90% oxydation des médicaments (dépend de la présence de DOC)
- Coûts d'investissement et d'exploitation modérés, faible emprise au sol
- Consommation énergie importante: 0.1 - 0.2 kWh/m³
(élimination des nutriments dans les step: 0.2 - 0.4 kWh/m³)
- Matières solides en suspension ne joue pas de rôle dans la réaction directe avec l'ozone (filtration pas nécessaire comme prétraitement)
- Effet de désinfection: élimination de la résistance aux antibiotiques et aux germes pathogènes
- Ozonation par produits: meilleure caractérisation exigée, post-traitement biologique (filtre, lit fluidisé) nécessaire ?
- Installation de démonstration en grandeur réelle en 2007 en CH pour 40'000 EH. avec contrôle chimique et écotoxicologique de l'effluent

Schéma des flux

installation pilote (0.28m³) et vraie grandeur (40'000 EH, 36m³)



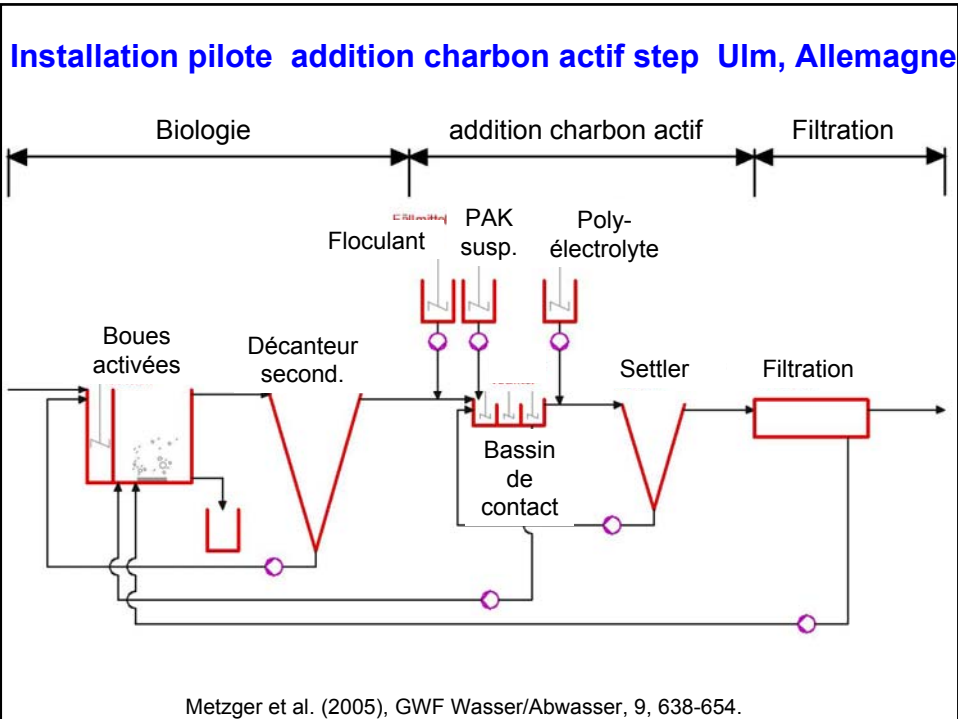
Ozonation de l'effluent d'eaux usées en installation pilote



Addition de charbon actif en poudre PAC

- Dosage du charbon actif en poudre: 10-20 g m⁻³, dépend de la DOC présente dans l'effluent de la step.
- Réduction des propriétés estrogènes de l'effluent env. 80%
- Élimination des médicaments 60 à 90 %
- Coûts d'investissement et de fonctionnement importants (PAC, floculant 5-10%, augmentation des boues, réacteur, décanteur, filtre)
- Emprise au sol pour réacteur de floculation, décanteur et post filtration
- Réduction du temps de rétention des solides dans la phase biologique si le charbon actif est réintroduit dans le bassin de boues activées
- Expérience à l'échelle pilote depuis 4 ans à la step de Steinhäule, Neu-Ulm en Allemagne
- Installation en vraie grandeur en 2008 à Ulm, Allemagne

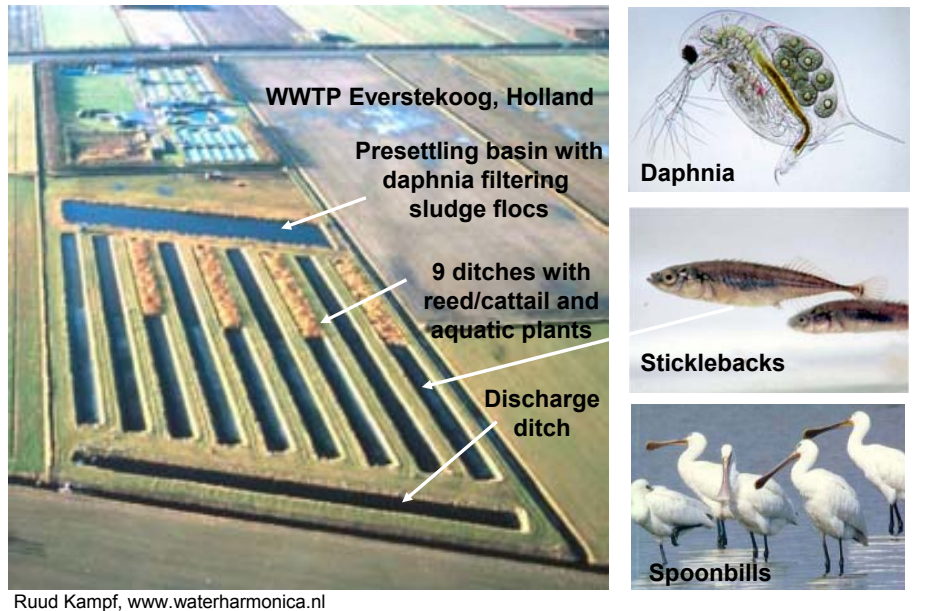
Metzger et al. (2005), GWF Wasser/Abwasser, 9, 638-654.



Coût d'investissement et d'exploitation pour l'ozone et l'addition de charbon actif

- Estimation à partir d'installations pilotes
 - Pas d'expérience à l'échelle des step communales
 - Les coûts dépendent des conditions locales et de la quantité de DOC
- | | |
|----------------------------|---|
| | (500'000 – 20'000 EH) |
| Ozonation avec filtration: | 0.08 – 0.25 Fr/m ³ _{eaux usées} |
| sans filtration: | 0.04 – 0.12 Fr/m ³ _{eaux usées} |
|
Charbon actif | |
| (filtration nécessaire): | 0.12 – 0.30 Fr/m ³ _{eaux usées} |

Alternative: étang de polissage ?



Conclusions

- Les micropolluants sont éliminés dans les stations d'épuration essentiellement par sorption, volatilisation et dégradation biologique, mais l'élimination est souvent insuffisante et ils parviennent dans l'environnement par les déversements du réseau d'égouts et par exfiltration.
- Avec le changement du climat, la situation s'aggraverà à cause de la diminution de la dilution dans les cours d'eau.
- Les contrôles et les actions à la source prennent plus de temps pour être introduits mais ils sont plus efficaces et permettent le recyclage de l'eau et des nutriments.
- Les mesures avancées dans les step par ex. traitement des effluents par ozonation ou addition de charbon actif doivent se baser sur une étude détaillée des flux de substances pour identifier les zones d'apports critiques.

Je vous remercie pour votre attention

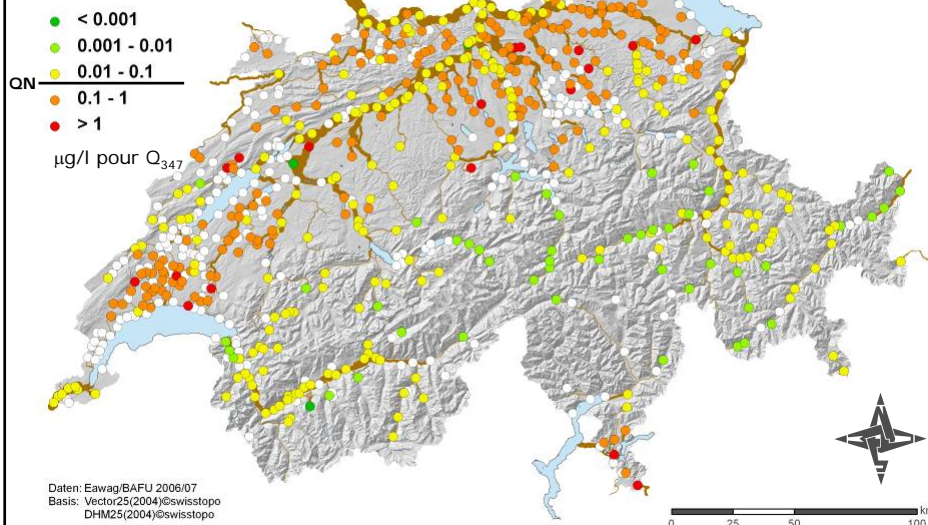
Acknowledgement This study was part of the EU projects Poseidon (EVK1-CT-2000-00047) and Neptune (Contract No 036845, SUSTDEV-2005-3.II.3.2), which were financially supported by grants obtained from the EU Commission within the Energy, Global Change and Ecosystems Program of the Fifth and Sixth Framework (FP6-2005-Global-4).



Diclofénac (étude des flux de substances)

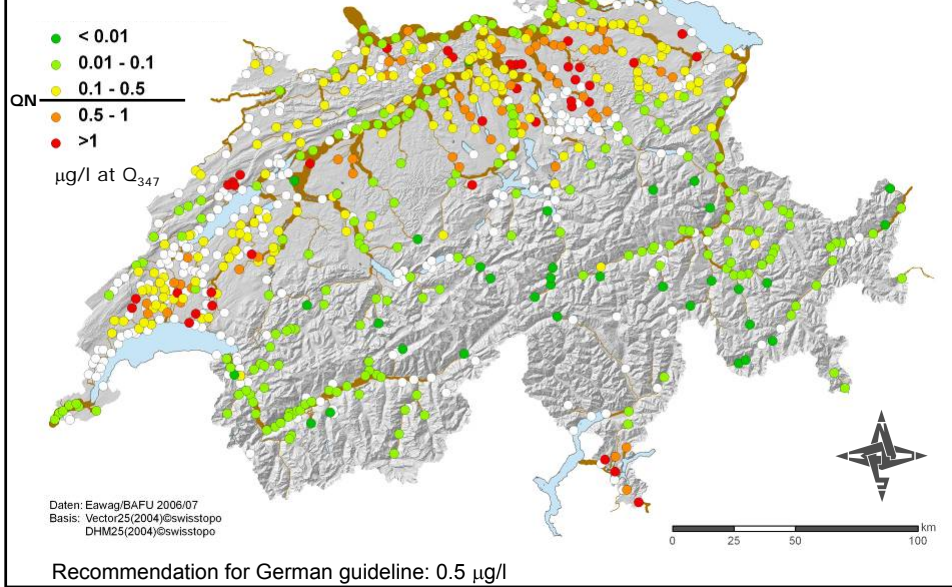
0.55 g pers.⁻¹ y⁻¹, 36% dans eaux usées Σ(substances mères + métabolites)
(Lienert et al., 2007),

25% élimination dans les step, pas d'élimination dans les eaux de surface prise en compte

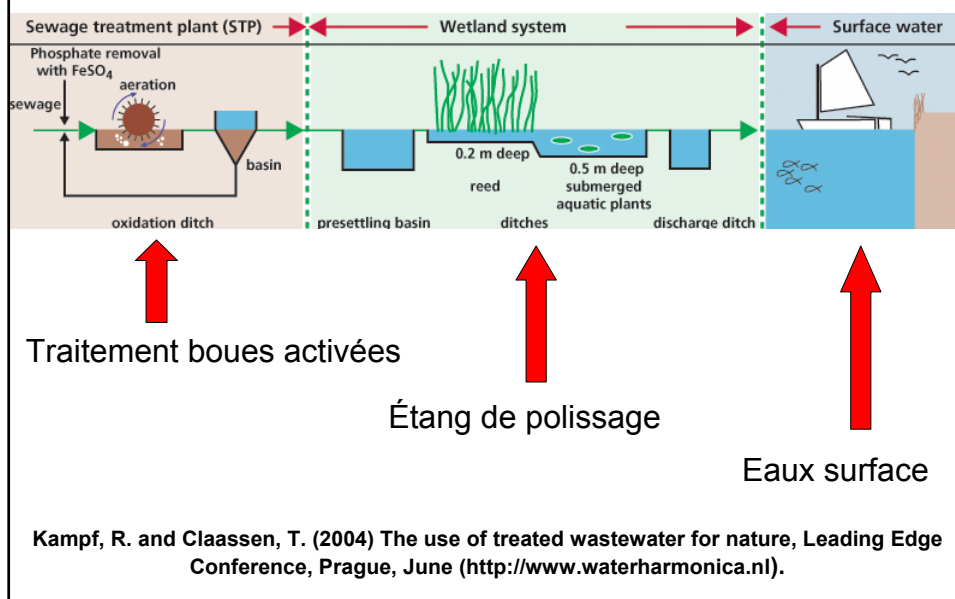


Carbamazepine (mass flux study)

0.6 g person⁻¹ y⁻¹, 40% in sewer Σ(mother compound+metabolites) (Lienert al. (2007)
no elimination in WWTP and surface water



Alternative: étang de polissage ?



Pharmaceuticals in German drinking water

Substances	Number of samples > BG	Median in µg/L	Maximum in µg/L
Clofibrinacid	16 of 30	0.001	0.070
Ibuprofen	3 of 30	<LOQ	0.003
Diclofenac	8 of 30	<LOQ	0.006
Fenofibrinacid	1 of 30	<LOQ	0.042
Bezafibrate	1 of 30	<LOQ	0.027
Phenazone	1 of 12	<LOQ	0.050
Carbamazepine	1 of 12	<LOQ	0.030
Iopamidol	4 of 10	<LOQ	0.079
Diatrizoate	5 of 10	0.021	0.085
Iopromide	1 of 10	<LOQ	0.086

Ternes (2001) ACS Symposium Series 791

Therapeutical effects in drinking water ?

	<u>Therapeutical</u> minimal daily dosage mg/d	<u>Drinking water</u> maximal daily dosage µg/d	<u>Safety factor</u> (DD_{Th} / DD_{DW})
Diatrizoate	ca. 30000	0.27	10^8
Clofibrinacid	250	0.81	3×10^5
Bezafibrate	200	0.08	2×10^6
Diclofenac	25	0.02	10^6
Ibuprofen	200	0.01	2×10^7
Fenofibrinacid	100	0.13	10^6
Carbamazepine	200	0.09	2×10^6
17 α -Ethinylestradiol	0.020	0.0015	10^4

Dr. Thomas Ternes, BfGe

Comparison of energy consumption

Total primary energy consumption of european society:	5000 W / person (100%)
Energy needed for warm water production 50-80 W/person, if produced with electrical energy, primary energy consumption	200 W / person (4%)
Electrical energy needed for drinking water supply and wastewater treatment 15-20 W / person, primary energy consumption	50 W / person (1%)
Electrical energy for ozonation (5-10 g m ⁻³) to remove micropollutants, pathogens, antibiotic resistancy, color and odour?: 2-4 W / person, primary energy consumption	6-10 W / person (<0.2%)

The main prescriptions in Germany in 1985 and 2005

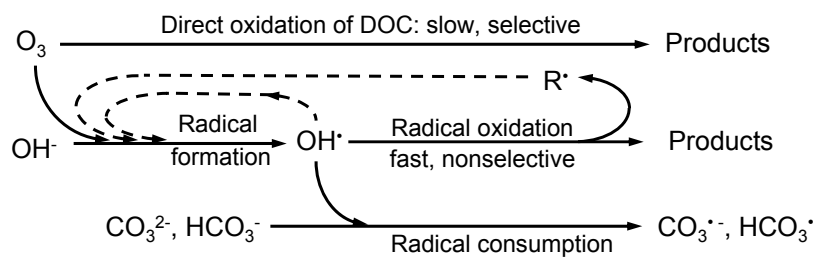
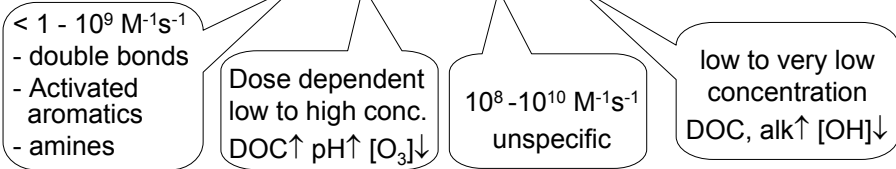
Source: Arzneiverordnungsreport 1986-2006 (Harald Mückter, WSI)

1985		2005	
Rang	Präparat Verordnungen	Rang	Präparat Verordnungen
1.	Novodigal® (beta-Acetyl-Digoxin) heute: #62 6.957.600	1.	L-Thyroxin Henning® (L-Thyroxin) früher: #12 6.713.100
2.	Lanitop® (Methyldigoxin) heute: #345 5.597.400	2.	Voltaren® -/div (Diclofenac) früher: #10 4.576.000
3.	Mucosolvan® (Ambroxol) heute: #34 4.823.100	3.	Beloc® (Metoprolol) früher: #31 3.907.400
4.	Adalat® (Nifedipin) heute: #420 4.813.000	4.	Pantozol® (Pantoprazol) früher: <EZ 1996> 3.905.800
5.	Isoket/retard® (Isosorbiddinitrat) heute: #70 4.317.000	5.	Nexium mups® (Esomeprazol) früher: <EZ 2003> 3.899.900
6.	Lexotanil® (Bromazepam) heute: #251g 4.130.600	6.	Diclofenac-ratiopharm® (Diclofenac) früher: #10 3.681.400
7.	Ben-u-ron® Supp (Paracetamol) heute: #18g 4.067.600	7.	Novaminsulfon-ratiopharm® (Metamizol) früher: #23 2.977.700
8.	Adumbran® (Oxazepam) heute: #190g 3.623.700	8.	Euthyrox® (L-Thyroxin) früher: #27 2.779.700
9.	Euglucon® (Glibenclamid) heute: #162g 3.311.100	9.	Diclac® (Diclofenac) früher: #10 2.761.500
10.	Voltaren® (Diclofenac) heute: #2 3.189.200	10.	Voltaren® topisch (Diclofenac) früher: #10 2.695.300

Oxidation kinetics with ozone

Oxidation of the micropollutant S with O₃ and OH radicals

$$-d[S]/dt = k_{O_3} \cdot [O_3] \cdot [S] + k_{OH} \cdot [^{\bullet}OH] \cdot [S]$$



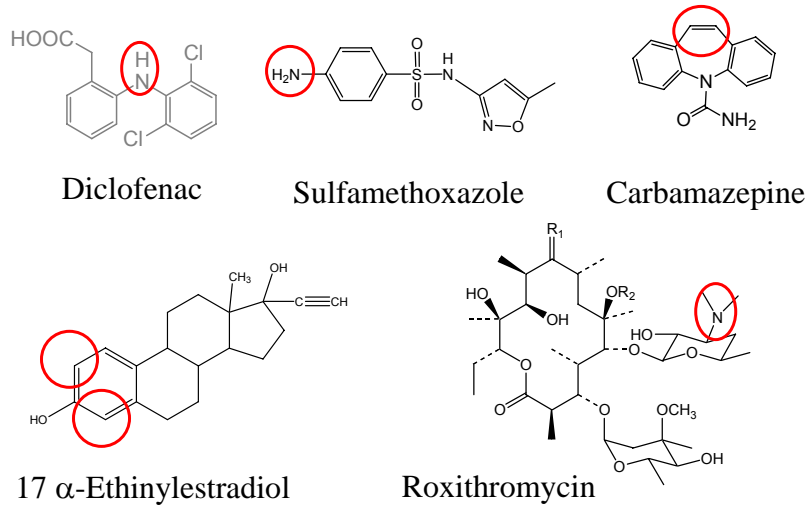
Oxidation kinetics with ozone

TABLE 3. Second-order rate constants for the reaction of O₃ and [•]OH with selected pharmaceuticals

compound	pK _a	appar. k _{O₃} (M ⁻¹ s ⁻¹)	k _{OH} (10 ⁹ M ⁻¹ s ⁻¹)
bezafibrate	3.6	590 ± 50	7.4 ± 1.2
carbamazepine		~ 3×10 ⁵	8.8 ± 1.2
clofibrac acid		< 20	4.7 ± 0.3
diazepam		0.75 ± 0.15	7.2 ± 1.0
diclofenac	4.2	~ 1×10 ⁶	7.5 ± 1.5
17α-ethinylestradiol	10.4	~ 3×10 ⁶	9.8 ± 1.2
ibuprofen	4.9	9.1 ± 1	7.4 ± 1.2
iopromide		< 0.8	3.3 ± 0.6
naproxen	4.5	2 × 10 ⁵	9.6 ± 0.5
sulfamethoxazole	5.7	2.5 × 10 ⁶	5.5 ± 0.7
roxithromycin	8.8	7 × 10 ⁴	nd

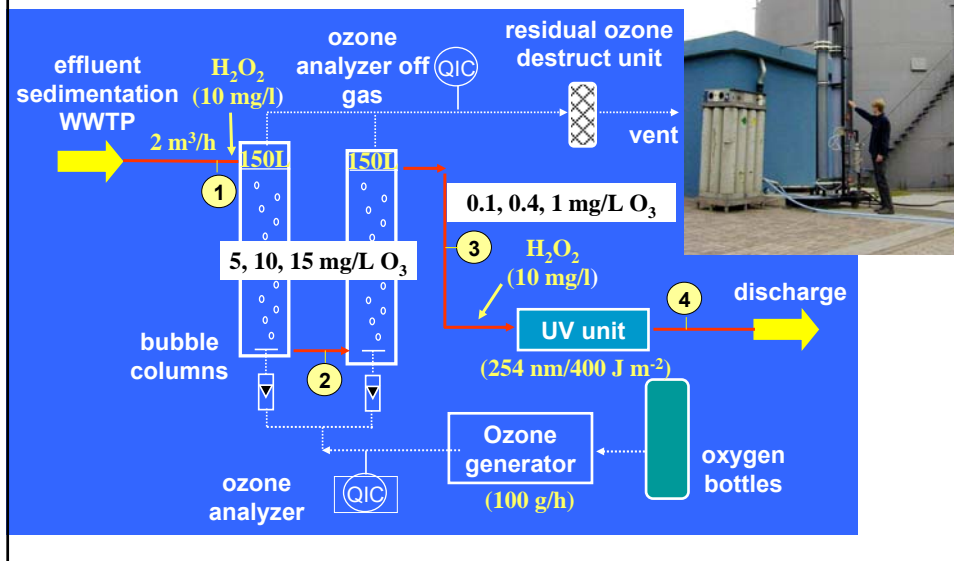
Huber et al. (2005) Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: a pilot study, *Env.Sci.&Techn.*, 39, 4290-4299.

Pharmaceuticals with high ozone reactivity

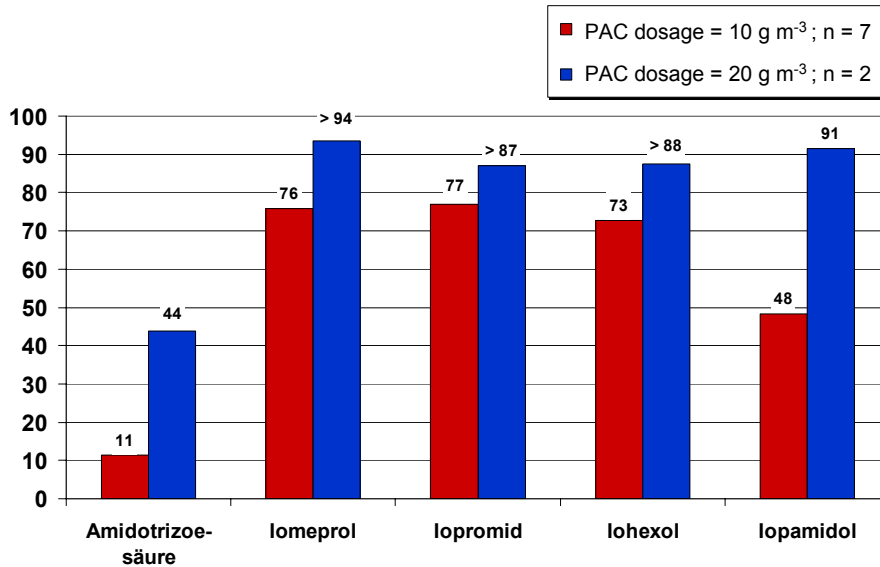


Flow Scheme of the WEDECO-pilot plant

Ternes et al. (2003) Ozonation: A tool for elimination of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrance in wastewater, *Wat. Res.*, 37, p. 1976

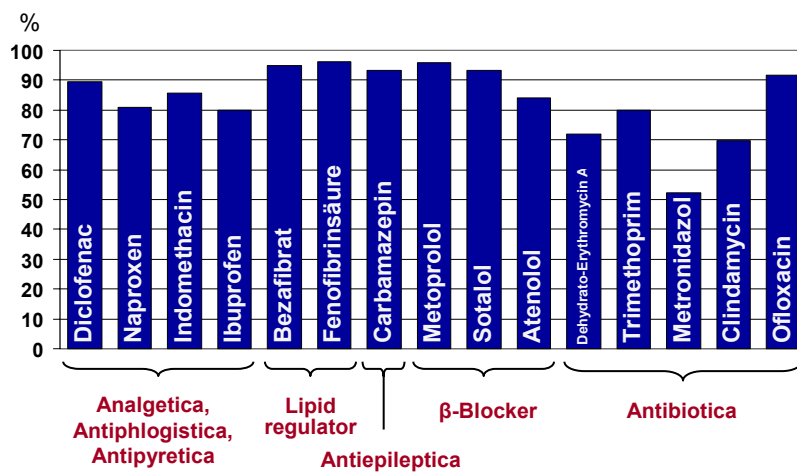


Elimination of contrast agents with PAC



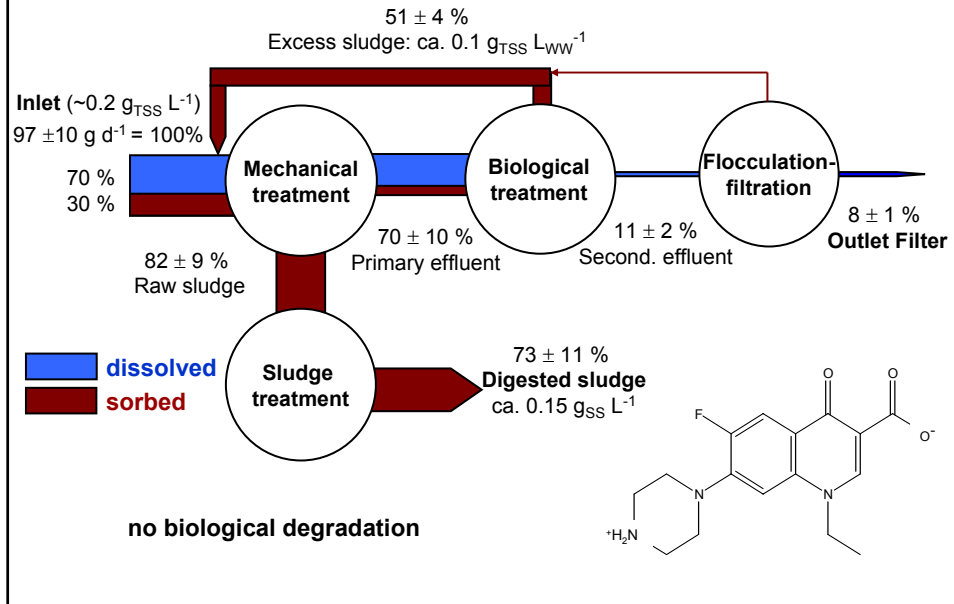
Metzger et al. (2005), GWF Wasser/Abwasser, 9, 638-654.

Elimination of different pharmaceuticals with the addition of 10 g m⁻³ PAC to secondary effluent

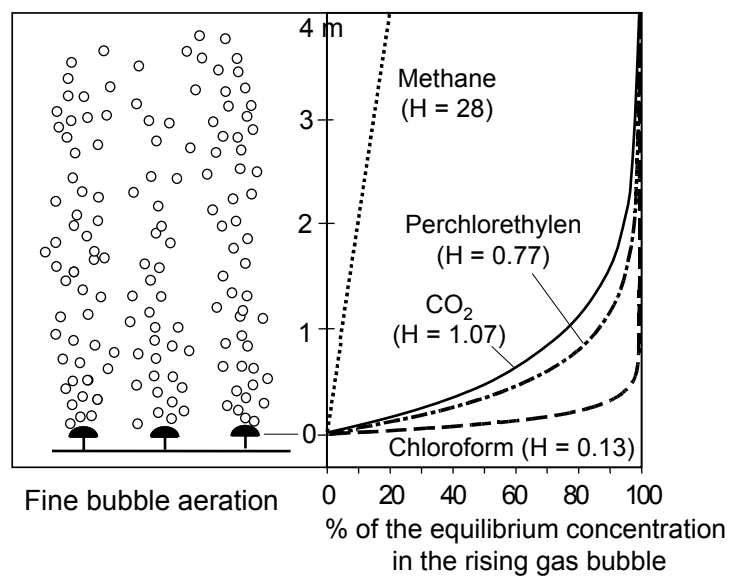


Kapp, DWA Fachtagung, October 2006, Koblenz, Germany

Norfloxacin flux in WWTP Zurich (500'000 PE)

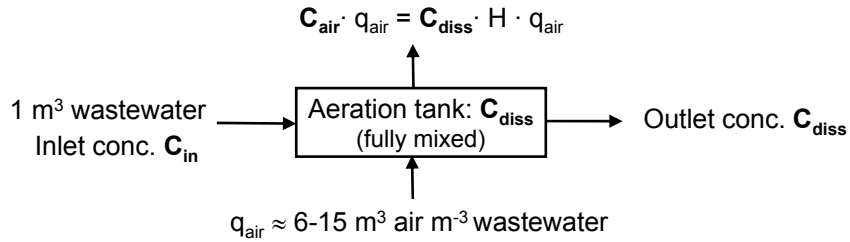


Stripping of volatile compounds



Stripping of volatile compounds

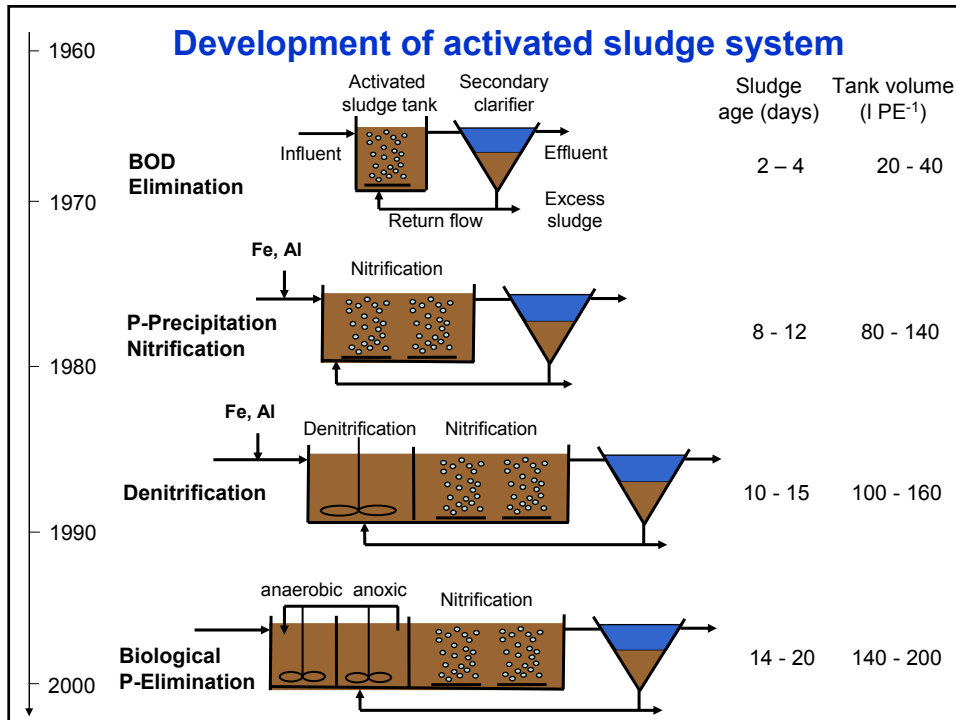
Due to small Henry coefficient air bubble in equilibrium: $C_{air} = H \cdot C_{diss}$



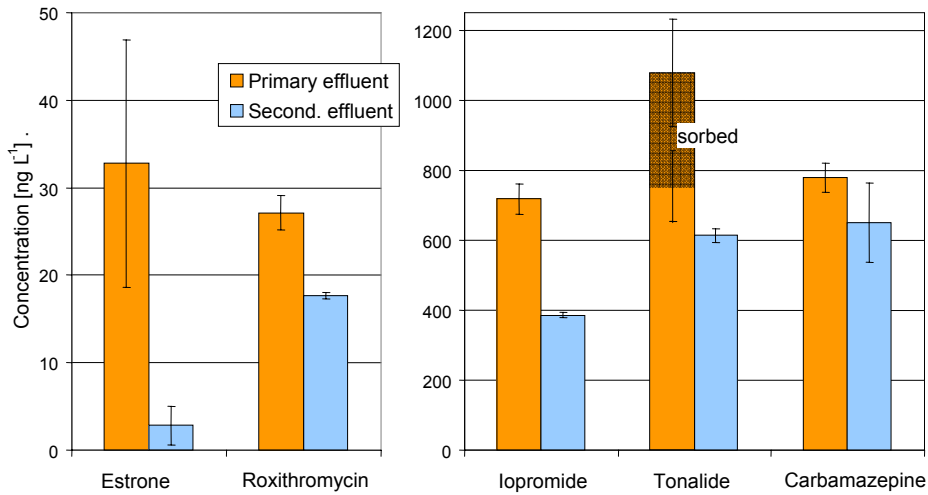
Equilibrium: $C_{in} = C_{diss} + C_{diss} \cdot H \cdot q_{air} = C_{diss} \cdot (1 + H \cdot q_{air})$

Stripping efficiency: $\eta_{Stripping} = H \cdot q_{air} / (1 + H \cdot q_{air}) \approx H \cdot q_{air}$

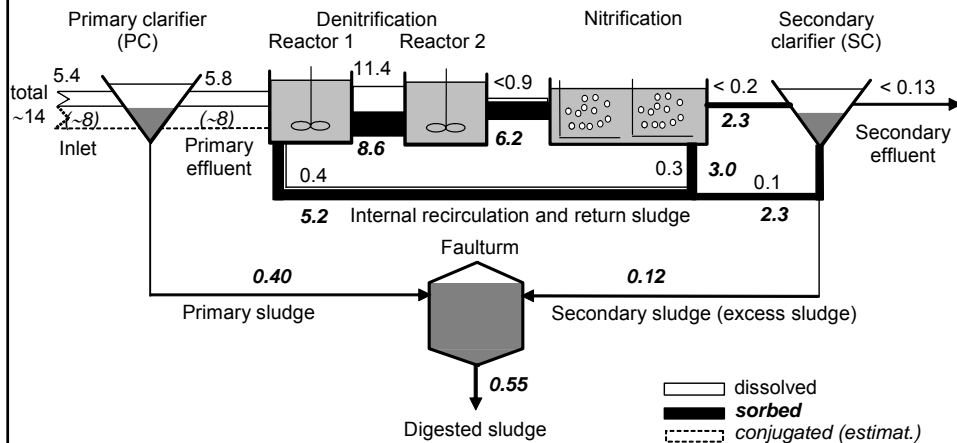
Musk fragrance Tonalide ($H_{Ton} = 0.005$) $\Rightarrow \eta_{Stripp, Ton} = 10 \cdot 0.005 = 0.05$ (-)
 \Rightarrow Stripping efficiency low, except for surface aeration and MBR



Hormones, Pharmaceuticals und Fragrances in the biological step of WWTP Kloten-Opfikon



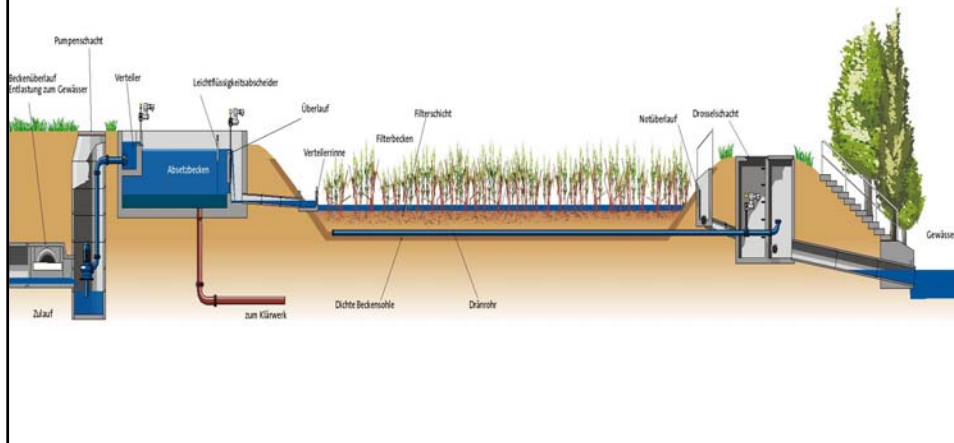
Mass flux of the natural estrogens Estradiol und Estrone (g d⁻¹) at WWTP Wiesbaden



⇒ **First reactor:** Degradation inhibited by easily degradable compounds and hydrolysis of conjugated compounds

Stormwater treatment with retention filter

Sorbed fraction (organic and inorganic pollutants) will be significantly removed during storm water treatment



Comparison of load from CSO and WWTP

	WWTP with nutrient removal	Sewer with tanks for stormwater pretreatment
Remaining load compared to raw wastewater		
Polar Compounds		
WWTP effluent	2 - 95%	
with ozone or PAC addition	0.5-20%	
CSO (overflow time 2-3%)		1-2% diluted with rain water
Exfiltration		5-10% ?
Sorbing compounds		
WWTP effluent	2-6%	
with filtration or MBR	0-2%	
CSO (overflow time 2-3%, washout of sewer sediments)		3-8% ?
with stormwater retention filter		<1%
		remains partly in river sediment

Polar Compounds

WWTP effluent 2 - 95%
with ozone or PAC addition 0.5-20%

CSO (overflow time 2-3%)
Exfiltration

1-2% diluted with rain water
5-10% ?

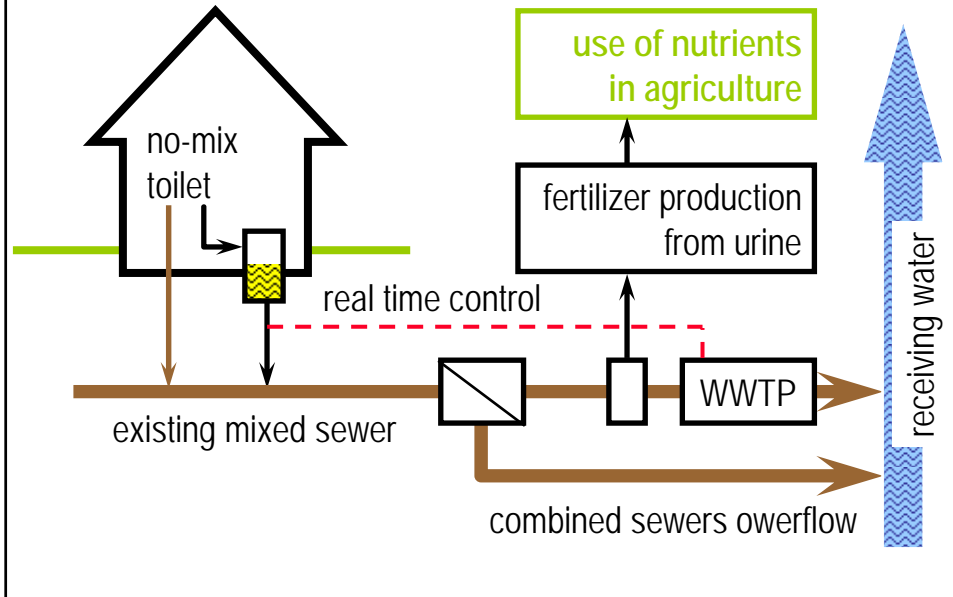
Sorbing compounds

WWTP effluent 2-6%
with filtration or MBR 0-2%

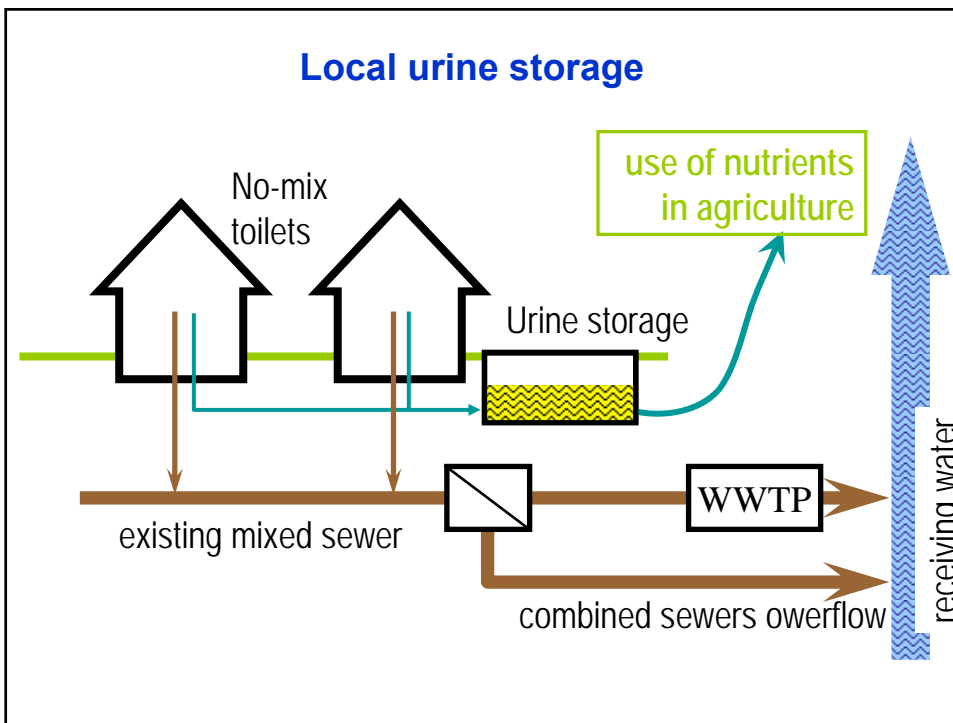
CSO (overflow time 2-3%, washout of sewer sediments)
with stormwater retention filter

3-8% ?
<1%
remains partly in river sediment

Decentral urine storage and central treatment



Local urine storage



Fate of micropollutants in drinking water treatment

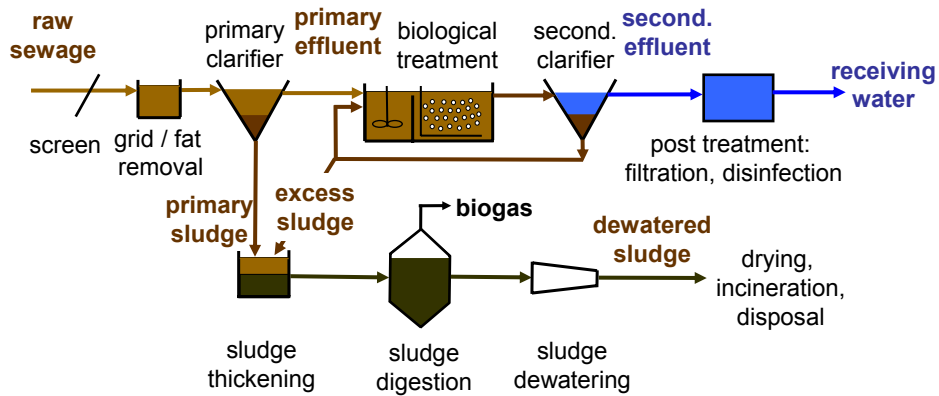
- Safe drinking water systems include three main areas consisting of water resources, water treatment and distribution systems. **Water resource protection should be the main focus of an integrated drinking water policy.** It includes regulations on the discharge of municipal and industrial wastewater as well as on agricultural practices.
- Processes such as **natural bank filtration and artificial ground water recharge are able to remove many pharmaceuticals.** However, there are polar pharmaceuticals that are hardly eliminated, e.g. carbamazepine, sulfamethoxazole and contrast media.
- **Waterworks that treat groundwater have short treatment lines if any consisting only in physico-chemical processes and disinfection (with e.g. chlorine or UV) that are inappropriate to eliminate most of the polar pharmaceuticals.**

Potential treatment scheme for surface water

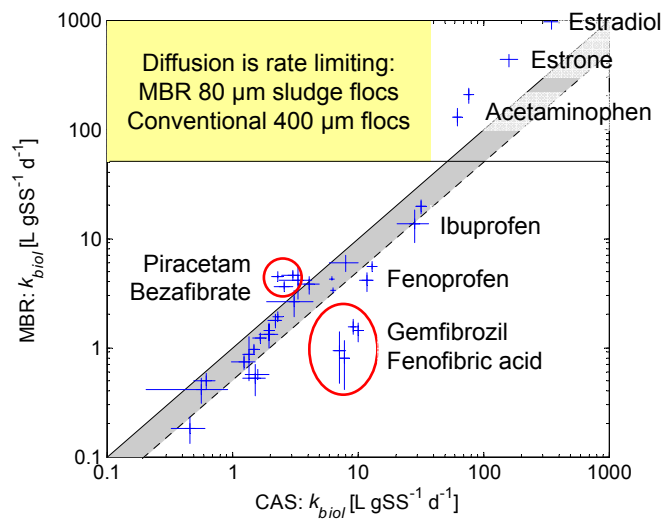
- Ozonation, activated carbon and nanofiltration are efficient treatment processes for micropollutant removal. Dosing and costs for ozone and PAC addition depend on the background DOC. **For water resources with 2 gDOC m⁻³ the addition of 3 gO₃ m⁻³ or 5 gPAC m⁻³ are sufficient for >90% removal of most pharmaceuticals.**
- Iodinated contrast media are amongst the compounds found most often in drinking water, since these generally persist AC and ozone treatment. The only options to guarantee a complete elimination are nanofiltration, reverse osmosis and activated carbon filtration with frequent renewal or regeneration.
- **Even if the highest concentration reported in drinking water for individual pharmaceuticals is considered, adverse effects on humans via the consumption of drinking water are very unlikely based on the current knowledge.**

Elimination processes in wastewater treatment

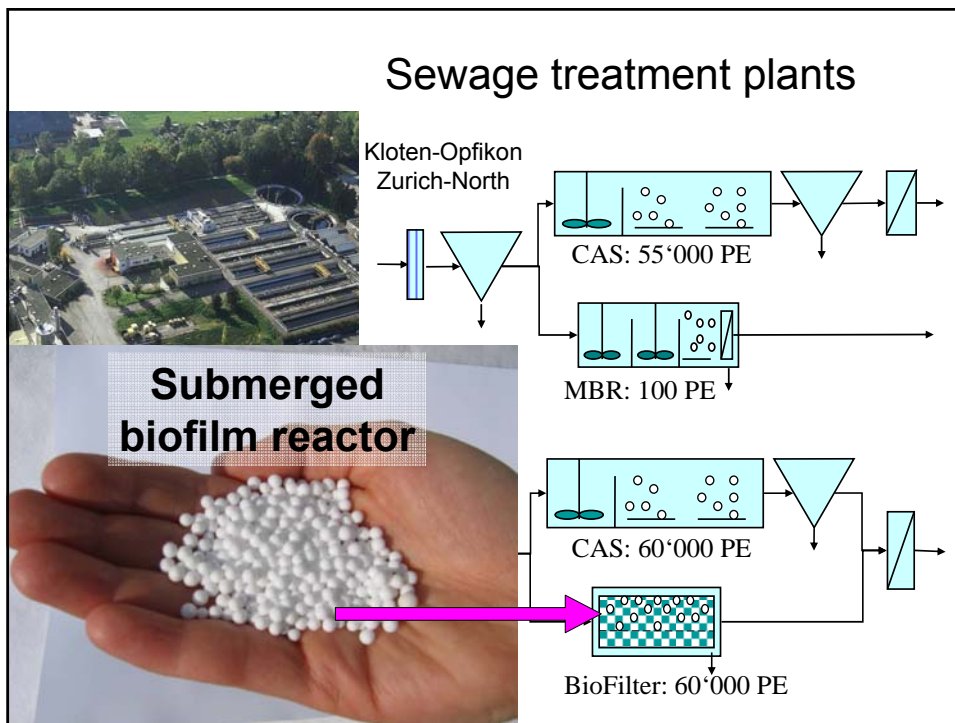
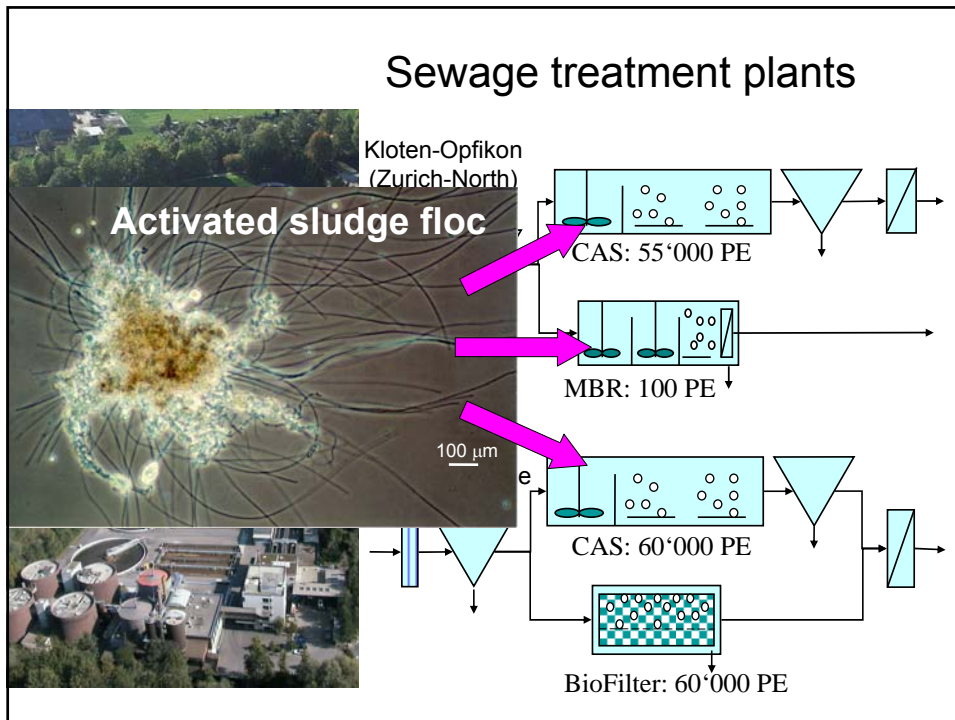
- Sorption on particulates (sludge)
- Stripping (mostly negligible)
- Biological degradation
- post treatment: filtration, UV-disinfection, ozonation, PAC addition, wetland treatment?

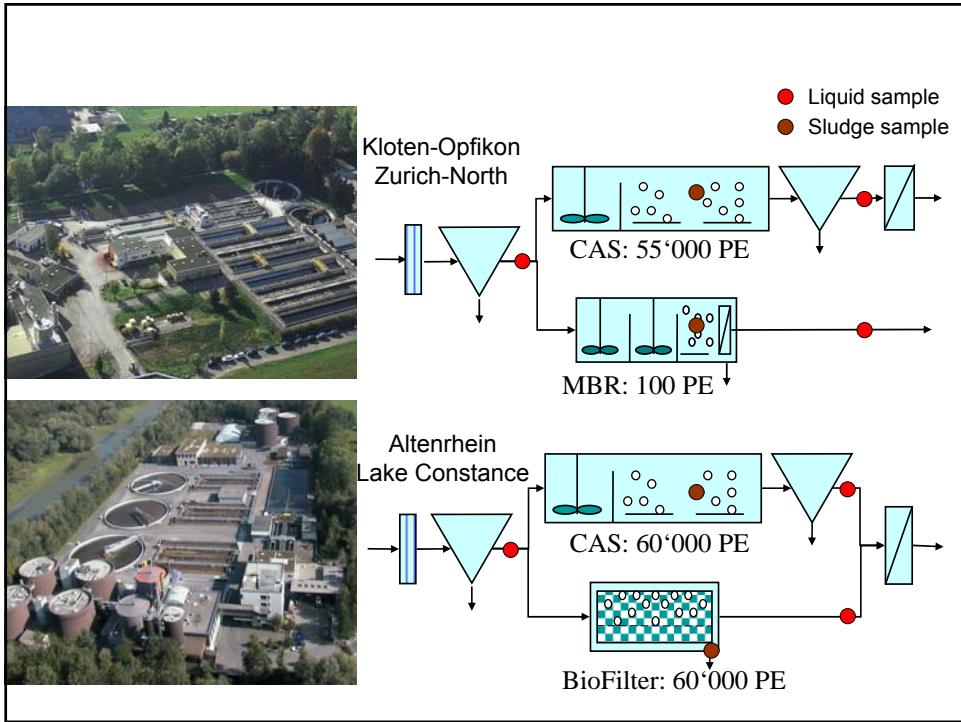
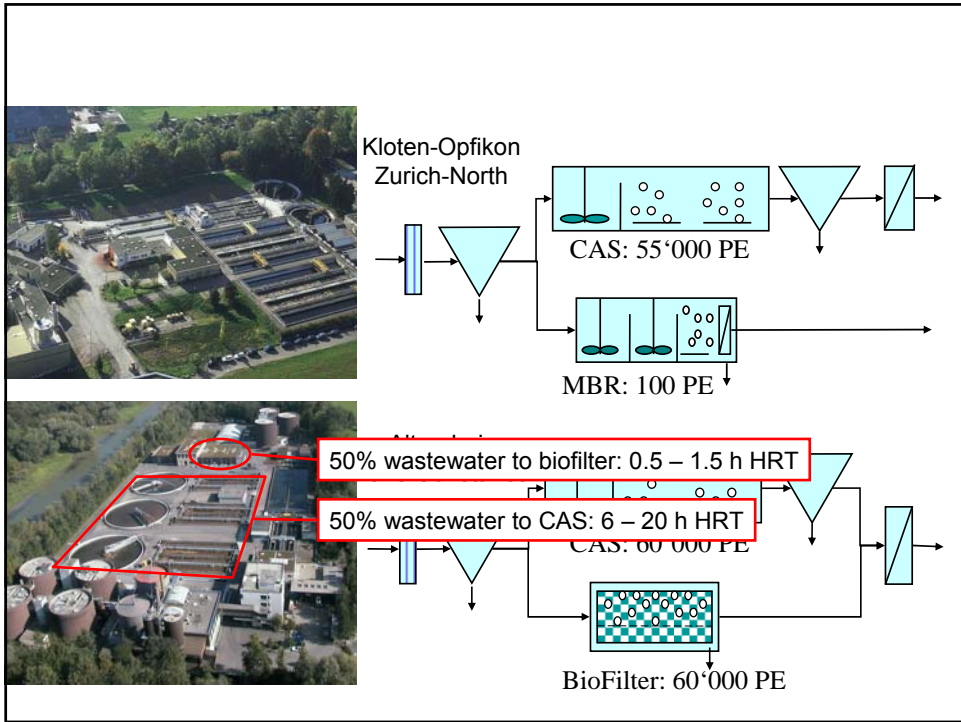


Conventional vs. membrane bioreactor sludge: activity comparison

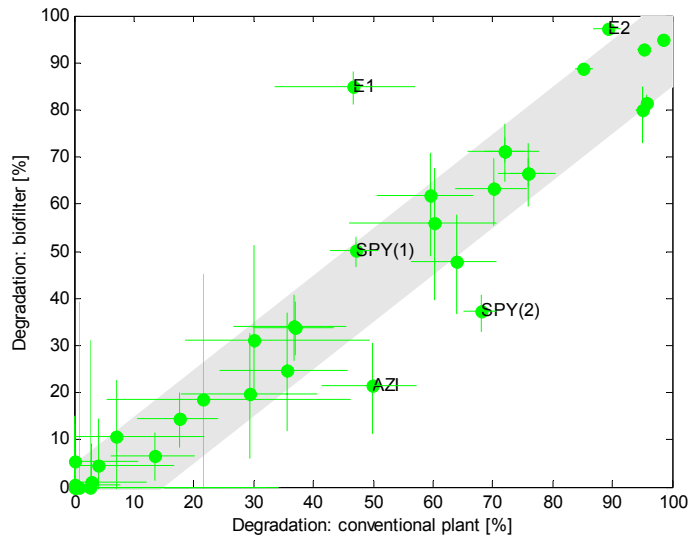


Joss et al., submitted to Water Research



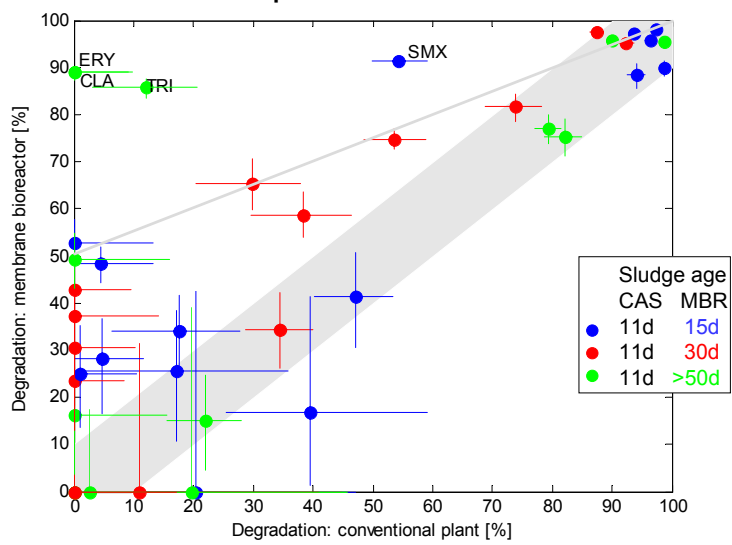


Conventional vs. Biofilter: comparison of removal



Joss and Siegrist, 2005, Eawag News

Conventional vs. MBR: comparison of removal



Joss and Siegrist, 2005, Eawag News