

**Ville de Lausanne
Service de l'eau**

Réservoirs de l'Orme et de Châtaignier

**Rapport des essais pilotes
2020 - 2023**

**Traitement des métabolites du
chlorothalonil dans l'eau potable**

Auteurs :

Christophe MECHOUK, Alexandra HAURET et, Thi Luyen SAVY

Service de l'eau de la ville de Lausanne

Division Etudes & Constructions

Rue de Genève 36, 1003 Lausanne

Mai 2023

Table des matières

Remerciements	5
Résumé du projet.....	6
Glossaire.....	10
1 Introduction.....	11
2 Contexte	12
2.1 Le chlorothalonil et ses métabolites	12
2.2 Le cadre réglementaire	14
2.3 Les ressources du Service de l'eau	15
2.4 Les objectifs de traitement.....	16
3 Les méthodes de traitements des métabolites du chlorothalonil	18
3.1 Adsorption sur charbon actif.....	18
3.1.1 Le charbon actif	18
3.1.2 Le mécanisme de l'adsorption	22
3.1.3 Modèles des isothermes d'adsorption.....	24
3.1.4 Modèle de diffusion des pores et de la surface (PSDM)	26
3.1.5 Paramètres de suivi lors de l'adsorption sur charbon actif.....	28
3.1.6 Exemple d'utilisation du charbon actif dans le traitement des micropolluants	29
3.2 Oxydation par l'ozone	30
3.2.1 Ozone.....	30
3.2.2 Dissolution de l'ozone dans l'eau	33
3.2.3 Réactivité de l'ozone en solution aqueuse.....	35
3.2.4 Sous-produits de l'oxydation de l'ozone	36
3.3 Le procédé de nanofiltration (NF)	37
3.3.1 Le principe de la nanofiltration (NF).....	37
3.3.2 Les différents types de membranes de NF.....	39
3.3.3 Modes de filtration.....	43
3.3.4 Mécanismes de rétention.....	44
3.3.5 Paramètres de fonctionnement	47
3.3.6 Applications des membranes NF dans le traitement des eaux	49
4 Le suivi analytique	51
4.1 Analyse des micropolluants.....	51
4.2 Analyse biologique	52
4.3 Analyse du carbone organique total	52
5 Qualité des ressources à traiter	54

5.1	Eaux en provenance de Thierrens – Réservoir de l’Orme	54
5.1.1	Paramètres physico-chimiques et bactériologie	56
5.1.2	Micropolluants et métabolites du chlorothalonil	56
5.2	Eau des Mossues et des Buchilles - Réservoir de Châtaignier.....	57
5.2.1	Paramètres physico-chimiques et bactériologie	59
5.2.2	Métabolites du chlorothalonil et autres micropolluants	60
5.3	Comparaison de la qualité des deux sources d’eau : Thierrens / (Mossues et Buchilles)	61
7	Les essais préliminaires	63
7.1	Les batch tests de détermination des cinétiques d’adsorption sur charbon actif en micrograin	63
7.1.1	Description	63
7.1.2	Résultats des Batch tests pour déterminer la cinétique d’adsorption.....	64
7.2	Les batch tests de détermination de l’effet d’ozone	69
7.2.1	Description	69
7.2.2	Résultats des batch tests avec ozone.....	70
7.3	Les essais Short Bed Adsorption (SBA).....	71
7.3.1	Description des tests	71
7.3.2	Résultats des tests SBA.....	73
7.4	Les essais préliminaires de filtration sur nanofiltration à fibres creuses Mexplorer	75
7.4.1	Description	75
7.4.2	Résultats	78
7.4.3	Conclusions.....	83
8	Les pilotes de traitement.....	84
8.1	Pilote charbon actif en grain	84
8.2	Pilote charbon actif en micro-grain fluidisé	85
8.2.1	Fonctionnement du réacteur à charbon fluidisé sans ozone	87
8.2.2	Fonctionnement du réacteur à charbon fluidisé avec ozone.....	88
8.2.3	Paramètres de fonctionnement du réacteur à charbon fluidisé aux réservoirs de l’Orme et de Châtaignier	90
8.3	Pilote nanofiltration / osmose inverse basse pression NF/OIBP.....	91
8.4	Pilote membranaire de nanofiltration à fibres creuses	93
9	Résultats des pilotes.....	97
9.1	Pilote charbon actif en grain	97
9.1.1	Abattement des paramètres physico-chimiques	97
9.1.2	Abattement des métabolites du chlorothalonil et d’autres micropolluants	98
9.2	Pilote charbon actif en micrograin fluidisé avec et sans ozonation au réservoir de l’Orme	
	100	

9.2.1	Abattement des paramètres physico-chimiques et microbiologiques	100
9.2.2	Abattement des métabolites du chlorothalonil et d'autres micropolluants	102
9.2.3	Logiciel et modèles	104
9.3	Pilote charbon actif en micrograin fluidisé – avec et sans ozonation au réservoir de Châtaignier	108
9.3.1	Abattement des paramètres physico-chimiques et biologiques.....	108
9.3.2	Abattement des métabolites du chlorothalonil et d'autres micropolluants	108
9.4	Pilote nanofiltration / osmose inverse basse pression NF/OIBP.....	112
9.4.1	Abattement des paramètres physico-chimiques et biologiques.....	112
9.4.2	Abattement des métabolites du chlorothalonil et d'autres micropolluants	114
9.5	Pilote membranaire de nanofiltration à fibres creuses	114
9.5.1	Dans le perméat	114
9.5.2	Dans le Concentrât	119
9.5.3	Autopsie de la membrane usagée.....	120
10	Synthèse et conclusions sur les techniques de traitement des métabolites du chlorothalonil	122
11	Comparaison économique des techniques de traitement.....	125
11.1	Introduction.....	125
11.2	Synthèse technique	125
11.3	Comparaison économique	127
11.3.1	Coûts d'investissement (CAPEX).....	127
11.3.2	Coûts d'opération (OPEX).....	132
11.3.3	Synthèse CAPEX / OPEX.....	136
11.4	Conclusions.....	138
12	Annexes	139
13	Liste des figures et tableaux	163
14	Bibliographie.....	167

Remerciements

Les auteur-e-s remercient M. Khajehnouri et toute son équipe du laboratoire du Service de l'eau de la Ville de Lausanne pour le traitement de l'importante charge de travail représentée par le nombre et la diversité des échantillons à analyser au cours des phases de pilotage ainsi que M. Giordano, M. Franco et l'équipe d'exploitation des usines et stations du Service pour l'aide à la mise en place et à l'exploitation des installations.

Les auteur-e-s tiennent à remercier également les entreprises partenaires (OTV *Veolia*, NX Filtration, *SIMA-tec GmbH* et *Wamax Roshard SA*) pour leur soutien tant technique que théorique, ainsi que pour la mise à disposition des différents pilotes et équipements.

Des remerciements vont également aux entreprises CSD Ingénieurs SA (Messieurs Lambert et Albers en particulier pour leur collaboration lors de ce projet de pilotage), ainsi qu'à l'entreprise RWB (M. Merle, pour son expertise et son soutien à l'exploitation).

Nous n'oublions pas de remercier l'ensemble des partenaires du public et du privé que nous n'avons pas encore cités et avec lesquels nous avons eu l'occasion de collaborer sur la durée du projet, soit non exhaustivement : l'Eawag, Suez, Stereau, Dolder et le Canton de Vaud.

Résumé du projet

Dès le 1^{er} janvier 2020, le Conseil fédéral a interdit l'emploi de produits phytosanitaires à base de chlorothalonil. Ce fongicide a été largement employé en Suisse depuis les années '70 sur les cultures de pommes de terre, céréales, cultures maraîchères et vignes. Il a également servi à l'entretien de surfaces non agricoles (par exemple les terrains de golf). En 2017, il était l'un des pesticides les plus commercialisés en Suisse avec près de 45 tonnes annuelles. L'analyse de cette substance a permis de constater que les métabolites (produits de dégradation) de ce fongicide sont largement présents dans l'eau du Plateau Suisse. Les plus fréquemment rencontrés sont les R417888 et R471811.

Suite à cette interdiction, le chlorothalonil et ses métabolites ont vu leur concentration limitée dans les eaux potables à 100 ng/L soit 0,1 millionième de gramme par litre (µg/L). Une directive publiée en septembre 2020 par l'Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires (OSAV) accorde aux distributeurs d'eau un délai de 2 ans pour se conformer à la réglementation. Des mesures correctives raisonnables et proportionnées pouvaient aussi être mises en œuvre par les distributeurs (dilution, abandon de ressources et changement d'approvisionnement).

La Ville de Lausanne n'est pas épargnée puisque 20% des ressources en eau souterraine sont concernés par un dépassement de la valeur du seuil légal et ont été mis hors service par application du principe de précaution à chaque découverte dès septembre 2016. Ces renoncements représentent 5% des volumes d'eau distribuée et ont été compensées par un recours accru à l'eau du lac Léman.

En juillet 2020 le Conseil communal de la Ville a alloué en urgence un crédit d'études de CHF 700'000.- afin de mettre en place des installations pilotes de traitement des métabolites. L'objectif était de définir les solutions technico-économiques les plus adaptées en menant des essais sur des eaux contaminées. Trois filières de traitement principales ont fait l'objet de ces essais : l'adsorption sur charbon actif (grains ou micrograins), l'oxydation par l'ozone couplée à une étape sur charbon actif et la filtration membranaire (nanofiltration conventionnelle et sur fibres creuses).

Les essais réalisés ont montré que les métabolites du chlorothalonil sont adsorbés par le charbon actif. Il est particulièrement efficace pour le métabolite R417888. L'élimination du métabolite R471811 nécessite quant à lui de renouveler très

régulièrement le charbon actif, et ce, en fonction du taux de métabolites présents dans l'eau – plus il y a en a, plus le charbon doit être renouvelé souvent.

L'emploi d'un charbon sous forme de micrograin fluidisé permet l'application d'un renouvellement en continu du charbon permettant ainsi la stabilisation des performances, mais également la possibilité d'adapter les taux de traitement. La mise en expansion du charbon actif en micrograin occasionne une tendance à l'amélioration du temps de contact, tandis que les vitesses appliquées réduisent l'emprise au sol des ouvrages. Le prix du charbon sous forme de micrograin est en général supérieur à celui en grains, les fournisseurs encore moins nombreux et les pertes à la régénération plus conséquentes. Toutefois, il est d'usage de consommer moins de charbon sous cette forme de micrograin.

Lorsque cette mise en œuvre du charbon actif est précédée d'une ozonation, les molécules à éliminer sont généralement plus facilement adsorbables sur charbon, ce qui tend à prolonger la durée de vie de ce dernier et donc à diminuer les taux de renouvellement. En cas de concentration importante en matière organique, le risque de formation de sous-produits de l'ozonation est à évaluer. Les coûts sont équivalents à ceux impliqués par l'exploitation de charbon en grain : moins de charbon consommé, mais ajout de réactifs complémentaires (oxygène liquide si fabrication de l'ozone depuis de l'oxygène liquide et non de l'air ambiant) et énergie nécessaire à la production d'ozone.

La filtration membranaire haute pression sur membranes spiralées conventionnelles, permet une rétention quasi totale de ces métabolites. Néanmoins, cette solution est gourmande en énergie. De plus, l'eau traitée est dépourvue d'une partie des minéraux qu'elle contenait. Il sera alors nécessaire de reminéraliser avant distribution selon l'objectif de traitement visé. Le concentrât¹ généré ne peut être restitué directement au milieu naturel : il devra être envoyé au réseau d'eaux usées si celui-ci est adapté et à proximité. Dans le cas contraire, il devra être traité sur site. Cette solution est alors péjorée d'un point de vue énergétique et financier. C'est le contexte local de la station de traitement qui influence en grande partie les contraintes techniques et donc les coûts qui y sont liés. Un prétraitement doit également être considéré afin de protéger les membranes spiralées d'éventuelles particules. Contrairement à l'usage du charbon

¹ Concentré des substances retenues sur la membrane.

dont le taux de traitement et/ou de renouvellement doit être adapté, les rendements d'élimination des substances à traiter par filtration membranaire sont constants quelle que soit la concentration initiale à traiter. C'est donc une solution particulièrement adaptée dans le cas de fortes concentrations : les coûts d'opération ne varient pas selon les concentrations à traiter.

Une solution de filtration membranaire sur fibres creuses emploie des membranes moins serrées que pour de la nanofiltration conventionnelle, pour une pression de filtration réduite et donc une consommation moindre en énergie. Comme elles laissent passer de plus grosses molécules chimiques, ces membranes ne retiennent que partiellement les métabolites du chlorothalonil (selon la configuration retenue), de même que pour les minéraux, ce qui par contre va réduire les besoins de remise à l'équilibre. Cette filière membranaire implique de la même manière que pour la solution conventionnelle la gestion ou le traitement du concentrât produit.

La nanofiltration sur fibres creuses présente l'avantage de pouvoir effectuer des contre-lavages et d'employer de la Javel, mais également de pouvoir être positionnée en direct sur l'eau brute après une étape de préfiltration garantissant la protection des membranes (selon la qualité de l'eau à traiter). L'emploi de cette solution permet de réduire la longueur de la file de traitement, car ne nécessite pas systématiquement de prétraitement, diminuant ainsi les coûts associés.

Le R417888 est moins bien retenu par la membrane, ce dernier métabolite étant plus petit que le R471811. Dans le cas de concentrations plus importantes en R417888 par rapport au R471811, il est sans doute pertinent de favoriser l'emploi d'une filière à base de charbon actif.

Les coûts d'exploitation des filières membranaires sont majoritairement dus à la consommation énergétique et au renouvellement des membranes, mais également à l'emploi des réactifs chimiques nécessaires au traitement (antiscalant et/ou acide et lessives).

Dans le cadre de cette comparaison technico-économique, le Service de l'eau de la Ville de Lausanne a ciblé les installations de petite capacité (de 10 à 100 m³/h) et considéré les coûts d'investissement et d'opération sur 30 ans. Le coût pour l'élimination des métabolites du chlorothalonil est estimé entre 30 cts et 1,5 CHF/m³ pour traitement sur charbon selon les concentrations en métabolites (entre 250 et

1'000 ng/L). Ce coût a été évalué entre 30 et 40 cts CHF/m³ pour un traitement sur nanofiltration en excluant le coût de la remise à l'équilibre du perméat² produit et du traitement des concentrats, mais aussi d'un éventuel prétraitement. Ce même coût atteindrait plutôt 1,5 CHF/m³ en intégrant le coût des traitements complémentaires, voire atteindre les 2 CHF/m³ dans le cas où le prix de l'énergie augmenterait encore.

Au regard des coûts d'opération, l'emploi de filières mettant en œuvre du charbon actif sont moins onéreuses dans le cas où les concentrations en métabolites restent en deçà du microgramme par litre. En ce qui concerne les installations de capacité plus importante, les filières d'adsorption par charbon semblent plus optimales du point de vue financier. Aussi, dans le cas de présence plus conséquente de R417888 par rapport au R471811, il peut être pertinent de favoriser l'emploi d'une filière à base de charbon.

L'application d'une technique membranaire devient très pertinente dans le cas de concentrations importantes en R471811 (au-delà du microgramme par litre), et particulièrement pour les très petites installations de potabilisation (10 m³/h). Dans ce dernier cas, la mise en œuvre de membranes à fibres creuses est spécialement adaptée. Les membranes de type spiralé restent la solution la plus appropriée pour des petites installations dans le cas où les concentrations en R471811 et R417888 sont toutes deux élevées. Plus encore si la matière organique est présente en grande concentration.

Des solutions mixtes peuvent également être envisagées afin de réduire les concentrations dans les concentrats et donc d'en faciliter la gestion, mais également afin de mitiger le besoin de remise à l'équilibre du perméat produit.

Dans tous les cas, il sera impératif de qualifier la ressource afin d'ajuster et d'optimiser le choix de la filière selon les problématiques locales (dureté, eaux riches en fer ou en manganèse, etc.) et les contraintes de localisation géographique (proximité avec une installation de traitement des eaux usées, réseau existant, etc.).

² L'eau filtrée sur membrane.

Glossaire

ATEX	ATmosphère EXplosive
CA	Charbon Actif
CAG	Charbon Actif en Grain
CA μ G	Charbon Actif en Micrograin
CAP	Charbon Actif en Poudre
CIRSEE	Centre International de Recherche sur l'Eau et l'Environnement de SUEZ
COD	Carbone Organique Dissous
COT	Carbone Organique Total
EB	Eau Brute
ET	Eau Traitée
FC	Facteur de Concentration
GMA	Germes mésophiles aérobies
LC-MS/MS	Liquid Chromatography Mass Spectrometry (spectrométrie de masse en phase liquide)
LD	Limite de Détection
LQ	Limite de Quantification
MES	Matière En Suspension
MO	Matière Organique
NF	Nanofiltration
OI	Osmose Inverse
OIBP	Osmose Inverse Basse Pression
OSAV	Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires
OFAG	Office fédéral de l'agriculture
PTM	Pression Transmembranaire
SBA	Short Bed Adsorption
SDI	Silt Density Index (index de colmatage)
SEL	Service de l'eau de la ville de Lausanne
STEP	STation d'EPuration
UF	Ultrafiltration

1 Introduction

Considéré comme cancérogène probable depuis décembre 2019, le chlorothalonil est désormais interdit à l'utilisation en Suisse. Ses produits de dégradation (métabolites) sont soumis à des valeurs limites de 100 ng/L par métabolite et de 500 ng/L pour la somme (métabolites et pesticides). Suite au recours de Syngenta (fabricant du fongicide chlorothalonil) en 2021, les réglementations sur la valeur limite et l'obligation d'épuration pour les métabolites du chlorothalonil sont actuellement mises en suspens.

Les métabolites du chlorothalonil sont aujourd'hui largement mesurés dans les eaux de la région du Plateau Suisse, notamment les métabolites R471811 et R417888.

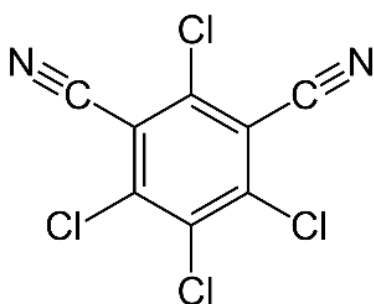
Au Service de l'eau de la Ville de Lausanne, différents métabolites ont été détectés dans différentes adductions. Dans le but de trouver les techniques qui permettent de traiter efficacement les métabolites dans les sources d'eau, le Service a réalisé, pendant la période de 2020 à 2023, des essais pilotes sur le réservoir de l'Orme (sur la commune de Morrens) et sur le réservoir de Châtaignier (sur la commune du Mont-sur-Lausanne). Les méthodes envisagées sont l'adsorption sur charbon actif sous forme de grain et de micrograin, l'adsorption sur charbon actif en micrograin couplée avec l'ozonation en amont et la nanofiltration avec des membranes spiralées et à fibres creuses. Ces essais permettent également de mener une étude technico-économique quant aux techniques de traitement étudiées.

2 Contexte

2.1 Le chlorothalonil et ses métabolites

Le chlorothalonil (2,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile - **Figure 1**) est un fongicide employé en Suisse de manière régulière depuis les années 1970 sur les cultures de pommes de terre, céréales, cultures maraîchères, vignes et pour l'entretien de surfaces non agricoles (terrains de golf par exemple) (1). En 2017, il est l'un des pesticides les plus commercialisés en Suisse avec près de 45 tonnes de produit employées sur l'année (2).

Chlorothalonil (2,4,5,6-tetrachloro-1,3-benzenedicarbonitrile)



Formule : $C_8Cl_4N_2$

Numéro CAS : 1897-45-6

Masse molaire : 265,91 g/mol

Masse volumique : 1,8 g/cm³

Point d'ébullition : 350 °C

Point de fusion : 250 °C

Couleur : incolore (sou forme de cristaux)

Odeur : inodore

Figure 1 : Propriétés du chlorothalonil.

Avec une durée de vie assez courte et une faible solubilité dans l'eau (0,6-1,2 mg/L à 25°C), la possibilité de retrouver le chlorothalonil dans l'eau potable est faible (3; 4; 5). Par contre, ses produits de transformation (Annexe 1) sont particulièrement persistants (5) et souvent détectés dans des nappes phréatiques.

En 2020, l'Institut Fédéral Suisse des Sciences et Technologies de l'Eau (Eawag) a mis en évidence la présence de sept métabolites dont quatre appartenant au groupe des acides sulfoniques (R471811, R417888, SYN548581, R419492) et trois du groupe des phénols (R611968, SYN507900, SYN548580) dans les eaux superficielles et souterraines ainsi que dans les eaux de boisson provenant de ces dernières (**Figure 2**) (6).

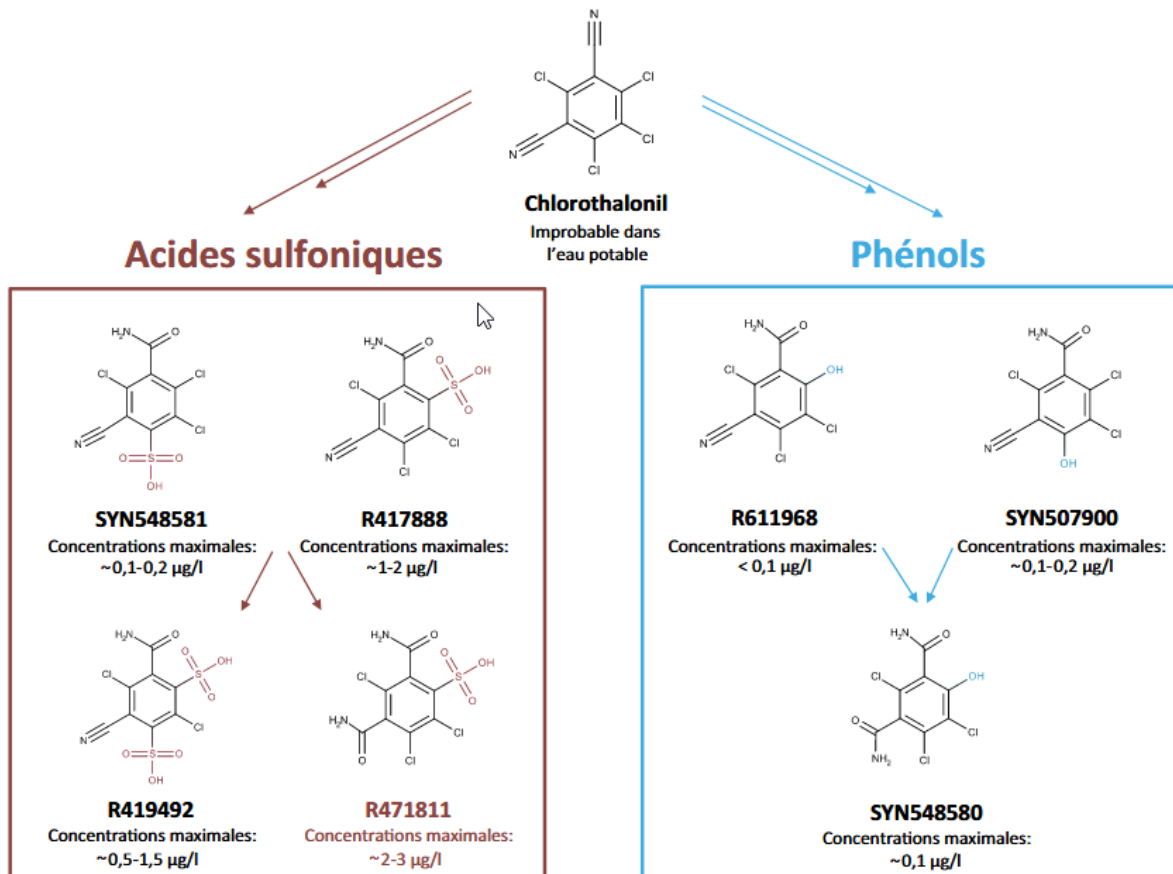


Figure 2 : « Vue d'ensemble des métabolites du chlorothalonil dont la présence a été confirmée dans des eaux brutes et des eaux de boisson, incluant un ordre de grandeur des concentrations maximales mesurées » (6) (7).

En Suisse, l'acide sulfonique R471811 est le métabolite le plus fréquemment détecté dans les eaux souterraines à des concentrations importantes. En effet, celui-ci dépasse la valeur de 100 ng/l dans plus de 60 % des stations de potabilisation du Plateau (Figure 3). À l'échelle du pays, une station sur trois est concernée (1).

Le chlorothalonil R417888, quant à lui, est détecté dans des concentrations supérieures à 100 ng/l dans plus de 20 % des stations du Plateau (Figure 4) (1). Étant donné que les eaux souterraines ne se renouvellent que très lentement, la présence persistante des métabolites du chlorothalonil portera fortement atteinte à la qualité des eaux souterraines à large échelle pendant des années encore (5). Par conséquent, l'abattement de ces métabolites et particulièrement des métabolites R471811 et R417888 est un objectif prioritaire pour les distributeurs d'eau.

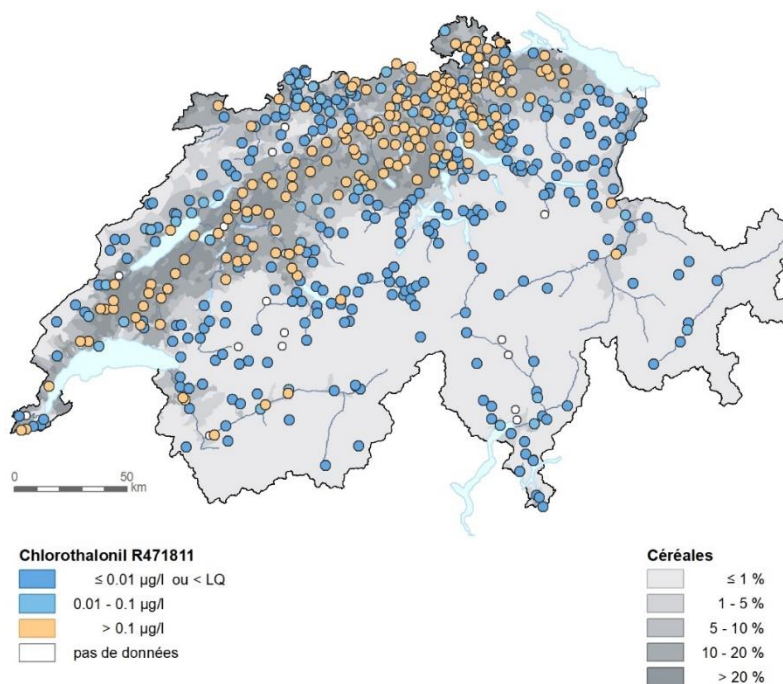


Figure 3 : Métabolite du chlorothalonil R471811 dans les eaux souterraines (2020) (1).

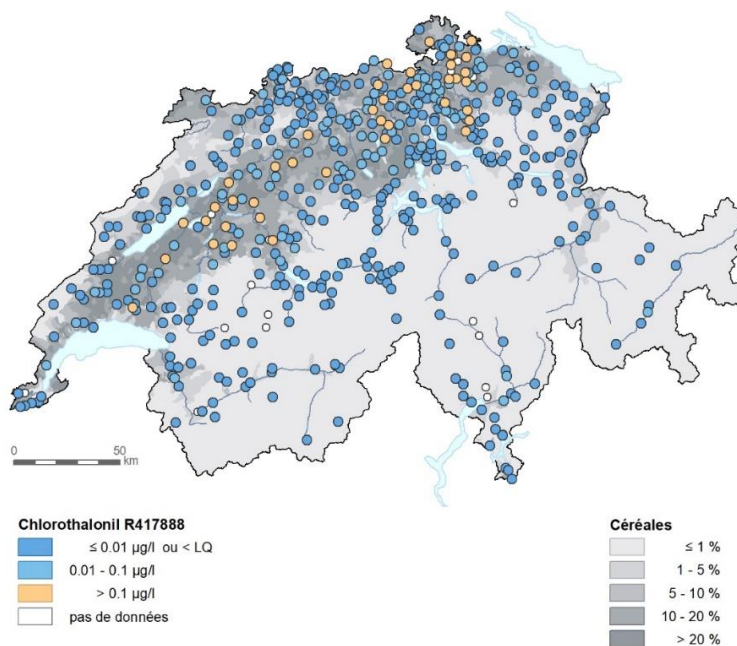


Figure 4 : Métabolite du chlorothalonil R417888 dans les eaux souterraines (2020) (1).

2.2 Le cadre réglementaire

Afin de réduire la présence des métabolites du chlorothalonil dans les eaux souterraines, l'OFAG a retiré les autorisations de vente des produits phytosanitaires à base de chlorothalonil avec effet immédiat et interdit son utilisation dès le 1^{er} janvier 2020 (8). Cette interdiction fait suite à une réévaluation des risques relatifs aux

métabolites du chlorothalonil, lesquels pourraient représenter un danger pour la santé à la suite d'une exposition de longue durée.

Suite à cette décision, tous les métabolites du chlorothalonil ont été considérés comme pertinents, un seuil de 100 ng/l a été fixé pour chaque métabolite du chlorothalonil et une valeur limite de 500 ng/L a été fixée pour l'ensemble des pesticides et métabolites dans l'eau potable (6). Ces valeurs répondent toutefois à des exigences très strictes et comportent des marges de sécurité importantes. En l'état actuel des connaissances, il n'existe donc pas de risque pour la santé de la population.

Des valeurs supérieures à 100 ng/l ont été détectées dans les cantons d'Argovie, de Berne, de Fribourg, de Genève, des Grisons, du Jura, de Lucerne, de Neuchâtel, de Saint-Gall, de Schaffhouse, de Soleure, de Thurgovie, du Valais, de Vaud, de Zoug et de Zurich.

Une directive a été publiée en septembre 2020 par l'Office fédéral de la sécurité alimentaire et des affaires vétérinaires (OSAV) afin d'accorder aux distributeurs d'eau un délai de 2 ans pour se conformer à la réglementation. Suite à cette directive, dès 2020, des mesures correctives raisonnables et proportionnées ont été considérées par les distributeurs d'eau (dilution, abandon de ressources et changement d'approvisionnement). Afin de limiter des pertes en eau pour des sources où une dilution n'est pas possible, un traitement pourrait s'avérer nécessaire, toutefois cette mesure corrective doit rester proportionnée, raison pour laquelle différents projets de pilotage ont été réalisés.

En 2021, Syngenta, l'un des fabricants du fongicide chlorothalonil a fait recours contre les décisions des autorités d'interdire l'utilisation du chlorothalonil et d'abaisser sensiblement les valeurs maximales applicables aux produits de décomposition dans les eaux souterraines. La décision définitive sur le recours de Syngenta contre l'interdiction du chlorothalonil sera rendue par le tribunal à une date ultérieure. En attente du jugement, la réglementation sur la valeur maximale et l'obligation d'assainissement des réseaux de distribution d'eau pour ces métabolites sont en suspens.

2.3 Les ressources du Service de l'eau

Avec des concentrations supérieures à 100 ng/l, plusieurs métabolites du chlorothalonil portent atteinte aux eaux souterraines en de nombreux endroits de

Suisse (1). La Ville de Lausanne n'est pas épargnée puisque des sous-produits de chlorothalonil ont été détectés sur certaines de ses adductions : Mossues, Buchilles, Thierrens, Chalet-à-Gobet et Montaubion. Les pertes en eau pour le Service de l'eau sont évaluées à 5% environ de l'eau distribuée, soit environ 2'000'000 m³/an. Les eaux touchées par la problématique ont été détournées et remplacées par d'autres ressources, en provenance des usines de potabilisation du lac Léman par exemple. Ces changements de la qualité d'eau ont localement induit des phénomènes d'eau rouge, un relargage du fer dû à la variation de l'équilibre ionique entre les types d'eaux distribuées.

Afin d'étudier la faisabilité de l'élimination des métabolites du chlorothalonil puis de définir la solution technico-économique la plus adaptée selon le cas (concentrations en métabolites présents, contexte local, etc.), le Service de l'eau a mis en place entre 2020 et 2022 des essais pilotes. A cet effet, le Conseil Communal de la Ville de Lausanne a alloué un crédit d'études de CHF 700'000 en juillet 2020. Trois filières de traitement principales sur les sources touchées aux réservoirs de l'Orme et de Châtaignier ont fait l'objet de ces essais : l'adsorption sur charbon actif (grain CAG ou micrograin CA μ G), l'oxydation et l'adsorption (couplage ozone et charbon actif) ainsi que la filtration membranaire (nanofiltration conventionnelle avec membranes spiralées et à fibres creuses).

2.4 Les objectifs de traitement

Ce projet d'étude se focalise sur l'abattement des deux principaux métabolites R471811 et R417888 retrouvés en permanence avec des concentrations élevées dans les sources de Thierrens (réservoir de l'Orme), des Buchilles et des Mossues (réservoir de Châtaignier). L'abattement d'autres métabolites et micropolluants si présents dans l'eau brute est aussi examiné.

Ce rapport résume l'ensemble des résultats issus des études préliminaires et des essais pilotes durant la période de 2020 à 2023, réalisés sur les deux réservoirs. Ces résultats sont présentés dans le **Tableau 1** : Planning des essais réalisés aux réservoirs de l'Orme et de Châtaignier. **Tableau 1**.

Réservoir	Méthode	Description	Début	Fin
Etudes préliminaires et complémentaires	Batch test CAG	Détermination de la cinétique d'adsorption sur charbon actif en micrograin.	09.2021	12.2021
	Batch test Ozone	Etude de l'effet de l'ozone sur l'adsorption du charbon actif en micrograin.	09.2020	12.2020
	Nanofiltration (NF) à fibres creuses	Nanofiltration directe à fibres creuses, au seuil de coupure de 400 D, à faible pression.	01.2021	12.2021
	SBA	Adsorption sur charbon actif en grain Filtrasorb 400 usagé- étude sur l'effet de la concentration du métabolite R471811 dans l'eau brute et de la compétition avec la matière organique.	09.2022	12.2022
Pilotes au réservoir de l'orme, adduction de Thierrens	Opacarb® FL	Adsorption sur charbon actif en micrograin sans renouvellement du charbon.	10.2020	03.2021
	Opacarb® FL avec Ozone	Ozonation en amont de l'adsorption sur charbon actif en micrograin, sans renouvellement du charbon.	06.2021	09.2021
	NF/OIBP	Nanofiltration aux membranes spiralées, comparaison de différentes membranes.	01.2021	12.2021
	SIMA-tec	Adsorption sur charbon actif en grain, comparaison de différents paramètres d'exploitation.	10.2021	12.2023
Pilotes au réservoir de Châtaignier, adductions de Mossues et Buchilles	Opacarb® FL	Adsorption sur charbon actif en micrograin sans renouvellement du charbon.	10.2021	05.2022
	Opacarb® FL avec Ozone	Ozonation en amont de l'adsorption sur charbon actif en micrograin, sans renouvellement du charbon.	06.2022	02.2023
	NX Filtration	Nanofiltration directe à fibres creuses, au seuil de coupure de 400 D, à faible pression.	02.2022	12.2022

Tableau 1 : Planning des essais réalisés aux réservoirs de l'Orme et de Châtaignier.

3 Les méthodes de traitements des métabolites du chlorothalonil

La pénurie d'eau est un problème qui se développe rapidement dans le monde entier en raison de l'activité humaine excessive et du changement climatique. Selon les Nations Unies, 30% de la population mondiale n'ont pas accès à des sources d'eau potable fiables. En Suisse, l'augmentation de la température chaque été rend l'eau d'autant plus précieuse et rare. Dans le but de s'adapter à l'augmentation de la demande en eau propre et aux nouveaux types de contamination comme les métabolites du chlorothalonil et autres micropolluants (pharmaceutiques, inhibiteur de corrosion...) de nombreuses techniques avancées de traitements de l'eau ont été étudiées. Parmi ces techniques, l'adsorption sur charbon actif et la nanofiltration sont considérées et ont gagné de l'importance dans le domaine.

3.1 Adsorption sur charbon actif

3.1.1 Le charbon actif

Le charbon actif est un matériau essentiellement constitué d'un empilement de couches de graphite (**Figure 5**). Il s'agit d'un matériau à structure hydrophobe composé essentiellement d'atomes de carbone. Il peut être produit à partir de nombreuses matières organiques végétales : houille bitumineuse, bois, tourbe, coco, lignite...

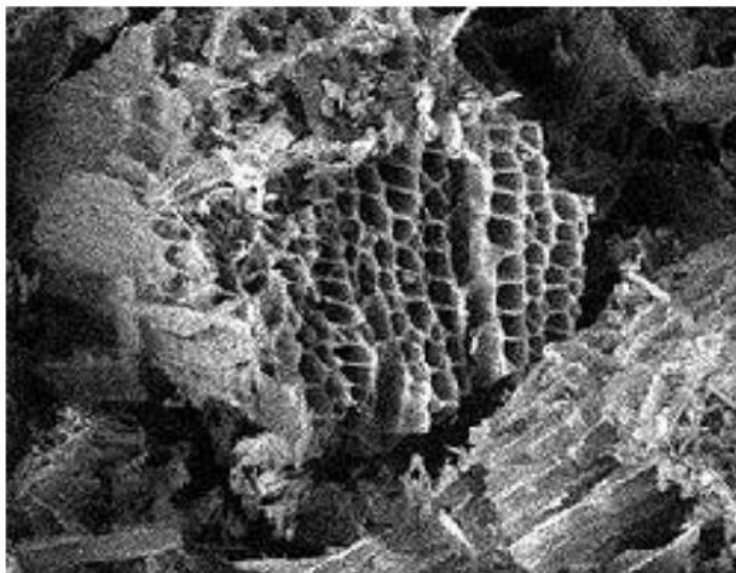


Figure 5 : Structure du charbon actif vu sous microscope électronique.

Le charbon actif se retrouve sous plusieurs formes : grain (CAG), poudre (CAP) et micrograin (CA μ G, granulométrie intermédiaire) (**Figure 6**).

La mise en œuvre du CAP est effectuée dans une cuve de contact avec ou sans réactif(s) chimique(s) (acide, coagulant) en amont d'une étape de séparation (décantation, filtration membranaire...).

Le CAG est exploité, soit en premier étage de filtration en remplacement d'un filtre à sable sous forme de filtre mono ou bicouche sable/charbon, soit en deuxième étage de filtration en tant qu'étape d'affinage.

Quant au charbon en micrograin, il peut être mis en fluidisation au sein d'un réacteur ou mis en œuvre sous forme de filtre. Dans chacun de ces cas, l'avantage notoire de l'utilisation du micrograin est le renouvellement en continu du charbon contenu au sein de l'ouvrage. Un taux de traitement est alors appliqué de la même manière que pour l'injection de CAP, et favorise donc la pérennité des performances.

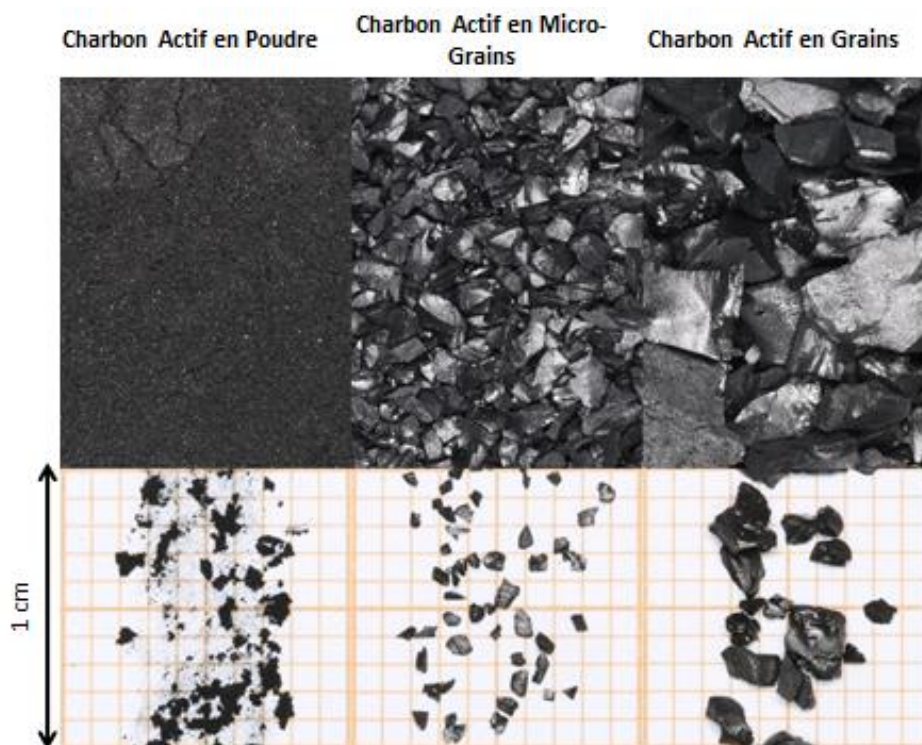


Figure 6 : Illustration des différents types de charbons.

Le charbon actif est fabriqué / activé de la manière suivante :

- phase de carbonisation ou pyrolyse : consiste en l'élimination des matières volatiles par voie thermique (500-700°C) en présence de sels métalliques ;
- phase d'activation thermique : une activation physique est requise afin d'augmenter sa surface spécifique faible. Elle consiste en une oxydation à haute température (800 – 1'000°C) et a pour but d'éliminer les composants pouvant encore obstruer les pores.

L'activation chimique est également envisageable mais il semble que cette technique soit peu employée pour des raisons de gestion des réactifs chimiques.

Par ailleurs, le charbon actif, retenant une partie des composés, va se saturer au fur et à mesure de l'exploitation. Une fois les sites actifs totalement saturés, le charbon ne peut plus retenir les molécules ciblées et doit alors être régénéré. Le procédé de réactivation permet alors au charbon de recouvrer sa capacité d'adsorption. Le charbon sous forme de grain ou de micrograin passe au travers d'un four pour subir quatre étapes principales :

- le séchage du CA ;
- la volatilisation des substances organiques adsorbées à des températures avoisinant les 250°C ;
- la pyrolyse des composés organiques volatils à des températures comprises entre 200 et 750°C ;
- la gazéification du pyrolysat à 800°C environ. Cette étape permet l'élimination des résidus d'adsorption sans toucher à la porosité du grain de charbon actif.

La réactivation du CAG entraîne des pertes de l'ordre de 10%. Ces dernières sont alors compensées par un ajout de charbon neuf.

Les différents types de charbon peuvent être caractérisés par les paramètres suivants :

- **granulométrie** : plus la granulométrie du grain est fine, plus la cinétique d'adsorption est rapide.
- **granulométrie, fines** : correspond à la fraction des particules non arrêtées par un tamis de 0,3 mm.
- **coefficient d'uniformité** : correspond au rapport entre le diamètre du tamis laissant passer 60% des grains et celui qui en laisse passer 10% ($CU = d_{60}/d_{10}$). Plus le coefficient se rapproche de 1, plus le média est homogène et efficace.
- **surface spécifique** : elle détermine la quantité de matière pouvant être adsorbée. Néanmoins, la surface spécifique ne caractérise pas la répartition de la taille des pores. Elle est généralement comprise entre 500 et 1500 m²/g.

- **indice d'iode** : évaluation du degré d'activation de charbon et mesure des micropores présents sur la surface interne du charbon (pour adsorption des petites molécules).
- **indice bleu de méthylène** : indication sur la structure mésoporeuse et macroporeuse du charbon actif : permet donc de quantifier la capacité d'adsorption pour des molécules de taille moyenne à élever.
- **taux de cendre** : constitue la partie inexploitable du matériau. Plus ce taux est faible, plus les potentiels d'adsorption et de réactivation sont conséquents.

La porosité des charbons actifs est définie par trois classes :

- les micropores avec un diamètre de pores inférieur à 2 nm.
- les mésopores avec un diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm.
- les macropores avec un diamètre supérieur à 50 nm.

Un charbon actif de type houille possède plus de macropores qu'un charbon de type coco, plus riche en micropores. De cette manière, un charbon riche en macropores sera plus adapté à l'abattement de la MO en raison de sa taille moléculaire. Au contraire, un charbon riche en micropores correspondra mieux à l'élimination des micropolluants. De plus, un charbon microporeux développe une cinétique d'adsorption plus rapide qu'un charbon macroporeux.

Le tableau exposé ci-après résume les points principaux positifs et négatifs quant à l'exploitation des différents types de charbon :

	CAP	CAG	CAμG
Points positifs	<ul style="list-style-type: none"> - très bonnes capacités / cinétiques d'adsorption. - adaptation des concentrations selon la pollution. 	<ul style="list-style-type: none"> - biologie développée sur le media filtrant. - simplicité d'exploitation. 	<ul style="list-style-type: none"> - facilité d'exploitation au regard du CAP. - stabilité des performances permise par le renouvellement en continu. - renouvellement du CA qui protège des phénomènes de relargage ; - adsorption & biologie. - souplesse d'exploitation (ajustement du taux de traitement selon la pollution). - pas de rétention des MES et donc réduction du colmatage.
Points négatifs	<ul style="list-style-type: none"> - pas de biologie. - peu pratique à l'exploitation. - ATEX. - post-traitement CAP. 	<ul style="list-style-type: none"> - pas d'adaptation aux pics de polluants. - irrégularité des performances en matière d'adsorption (excellentes après mise en route ou régénération, puis chute rapide au fil de l'exploitation). - phénomènes de relargage. 	<ul style="list-style-type: none"> - choix limité de CA et de fournisseurs. - extraction dans le mélange homogène (aussi bien du CA neuf que du CA usagé). - ATEX.

Tableau 2 : Points forts et faibles à l'exploitation des différents types de charbon actif.

3.1.2 Le mécanisme de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface où l'adsorbat se fixe sur un adsorbant. Les interactions physico-chimiques responsables de l'adsorption sont les suivantes :

- l'adsorption physique (ou non spécifique) : formation de liaisons de type Van Der Waals, qui consistent en de faibles forces intermoléculaires. L'adsorption est un mécanisme non spécifique et réversible.
- l'adsorption chimique (ou spécifique) : formation de liaisons chimiques fortes majoritairement irréversibles.

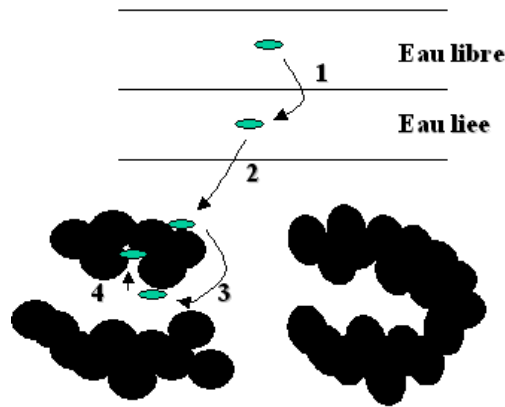


Figure 7 : Schéma général du mécanisme d'adsorption sur charbon actif.

Le phénomène d'adsorption se décompose en 4 étapes principales (**Figure 7**) :

- étape 1 (très rapide) : transfert de la substance vers le film liquide lié à l'adsorbant ;
- étape 2 (rapide) : transfert de la molécule vers la surface externe du charbon ;
- étape 3 (lente) : diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration. Ainsi, les phénomènes d'adsorption et de désorption sont principalement dus à une différence de concentration ;
- étape 4 (très rapide) : adsorption sur un micro / macropore.

Les mécanismes d'adsorption ne sont pas les seuls à se manifester sur le charbon actif. En effet, dans le cas d'une filtration sur CAG (où le media n'est pas renouvelé de manière régulière), l'adsorption est couplée à des phénomènes biologiques qui finissent d'ailleurs par prendre le dessus au fur et à mesure du colmatage des sites actifs du charbon.

L'adsorption est influencée par plusieurs facteurs principaux ayant un impact sur la cinétique d'adsorption d'une substance sur le charbon actif :

- la structure de la substance : plus la molécule est symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable ;
- la nature de la molécule : charge, hydrophobicité, taille. Ainsi, les composés peu solubilisés et au poids moléculaire élevé sont mieux adsorbés. Néanmoins, des substances trop grosses risqueraient de bloquer l'accès aux micropores et donc de générer un important phénomène de compétition avec les plus petites molécules ;
- la concentration des substances à adsorber : plus la concentration sera importante, plus la consommation en charbon sera élevée ;

- la température et le pH : l'adsorption étant un phénomène exothermique, une élévation de la température entraîne une réduction de l'adsorption. De même, un pH légèrement acidifié améliore la capacité d'adsorption ;
- La compétition avec d'autres solutés présents dans la matrice d'eau à traiter.

3.1.3 Modèles des isothermes d'adsorption

Afin de prédire les concentrations en substances éliminées par adsorption en fonction de la concentration de la solution à traiter, plusieurs modèles ont été développés. Les plus répandus d'entre eux, les isothermes de Langmuir et Freundlich seront exposés dans cette partie.

3.1.3.1 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est communément utilisé puisqu'il est applicable dans de nombreux cas. Il peut être appliqué dans le cas d'adsorption multicouche et tient compte des interactions possibles entre les différentes molécules.

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad [1]$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption du charbon à l'équilibre ($\text{mg}_{\text{polluant}} / \text{g}_{\text{charbon}}$).

C_e : concentration en polluant à l'équilibre dans la solution après adsorption ($\text{mg}_{\text{polluant}} / \text{L}$).

K_F : constante de Freundlich relative à la capacité d'adsorption (L/mg).

n : constante.

La forme exploitée la plus courante est la suivante :

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad [2]$$

C'est ce modèle qui sera utilisé dans le cadre de ce rapport. Les données de capacité d'adsorption du charbon à l'équilibre seront obtenues grâce à des essais en batch. Une fois déterminées, il faut ensuite tracer un graphique avec les valeurs C_e en logarithme de base 10 en abscisse et q_e en logarithme de base 10 en ordonnée. Ces données vont former une droite. Une fois interpolée de manière linéaire, le coefficient de la fonction linéaire (α) et l'ordonnée à l'origine (β) permettront de trouver les constantes de Freundlich.

$$\frac{1}{n} = \alpha \quad [1.2]$$

$$\log_{10}(K_F) = \beta \quad [1.3]$$

$$K_F = 10^\beta \quad [1.4]$$

Ces données seront ensuite utilisées dans le logiciel AdDesignS™ afin de créer un modèle de saturation du CAμG en fonction de ces métabolites.

3.1.3.2 Modèle de Langmuir

Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses initiales :

- l'adsorption est monocouche et un site actif ne peut accueillir qu'une seule molécule ;
- il n'existe qu'un seul type de sites actifs ;
- la capacité d'adsorption du charbon est limitée ;
- les différentes substances à adsorber n'interagissent pas entre elles.

L'isotherme de Langmuir est définie par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [3]$$

Avec :

q_e : capacité d'adsorption du charbon à l'équilibre (mg_{polluant} / g_{charbon})

q_m : capacité maximale d'adsorption du charbon (mg_{polluant} / g_{charbon})

C_e : concentration en polluant à l'équilibre dans la solution après adsorption (mg_{polluant} / L)

K_L : constante de Langmuir relative à la capacité d'adsorption (L/mg)

3.1.3.3 Logiciel de prédiction

Le logiciel Adsoption Design Software (ADS), créé en 1994 par la Michigan Technological University et actuellement en possession de l'Environmental Protection Agency (EPA), l'agence de protection de l'environnement américaine, est un logiciel libre de droit permettant de modéliser l'adsorption d'un composé dans un lit de charbon actif. Afin de modéliser l'adsorption des composés par le CAμG, trois modèles sont proposés. Le modèle d'équilibre dans la colonne (ECM), le modèle de diffusion de surface homogène à motif constant (CPHSDM) et le modèle de diffusion des pores et de la surface (PSDM). Dans le cadre de ce projet, c'est le modèle PSDM qui est utilisé. Cette méthode demande plus de temps de calcul que les deux autres, en revanche, elle permet d'avoir la courbe de percée de plusieurs molécules. Ceci est intéressant

pour des cas concrets ainsi que pour faire moins d'approximations par rapports aux deux autres méthodes (10) (11).

Un problème inhérent aux modèles de transfert de masse est que les interactions de diffusion sont croisées entre toutes les molécules (11) présentes dans la matrice et qu'il n'existe actuellement pas de formules qui permettent de considérer les différents modèles. En conséquence, les interactions de diffusion et d'équilibre sont considérées de manière empirique. Elles sont basées sur différents modèles et c'est le PSDM qui semble le plus convenir dans le cadre de ce rapport (11).

3.1.4 Modèle de diffusion des pores et de la surface (PSDM)

Le PSDM est un modèle dynamique à lit fixe qui intègre les hypothèses suivantes (12). Bien que ce modèle ait été créé pour un lit fixe, il peut, selon la littérature, également être utilisé pour un lit fluidisé (13) :

- un débit constant ;
- il n'y a pas d'interactions entre les composés adsorbants pendant le processus de diffusion (14) ;
- l'équilibre d'adsorption des différents composés peut être représenté par l'équation isotherme de Freundlich ;
- le flux de masse intra particulaire est décrit par la diffusion à la surface et dans les pores ;
- un équilibre d'adsorption local existe entre le soluté adsorbé sur la particule CAG et le soluté dans la phase mobile.

Ensuite, deux équations différentielles partielles pour chaque composant adsorbant sont obtenues à partir des bilans de masse sur les phases mobile (l'eau qui passe au travers du pilote) et fixe (le lit fluidisé de CA μ G). Une équation de couplage entre la phase principale et la phase adsorbante est obtenue en supposant un équilibre local à l'extérieur de la particule adsorbante. Ces équations non dimensionnées sont ensuite résolues par des méthodes numériques.

La phase liquide de la balance de masse pour le composant i est donnée par :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}(z,t) + V \frac{\partial C_i}{\partial z}(z,t) + 3 \frac{k_{fi}(1-\varepsilon)}{\varepsilon R} [C_i(z,t) - C_{p,i}(r=R, z,t)] = 0 \quad [1.5]$$

La balance de masse pour la phase intra-particulaire pour le composé i est donnée par

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{s,i} \frac{\partial q_i(r,z,t)}{\partial r} + \frac{r^2 D_{p,i} \varepsilon_p}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial r} C_{p,i}(r,z,t) \right] \quad [1.6]$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} \left[q_i(r,z,t) + \frac{\varepsilon_p}{\rho_a} C_{p,i}(r,z,t) \right] \quad [1.7]$$

L'équation couplant la concentration en phase aqueuse du composant i dans les pores de l'adsorbant à la concentration en phase adsorbante du composant i est donnée par :

$$C_{p,i}(r,z,t) = \frac{q_i(r,z,t)}{\sum_{k=l}^m q_k(r,z,t)} \left[\frac{\sum_{k=l}^m n_k q_k(r,z,t)}{n_i K_i} \right]^{n_i} \quad [1.8]$$

La nomenclature, les limites et les conditions de ces équations sont décrites en annexe 1.

Les calculs d'adsorption utilisant ce modèle nécessitent des paramètres d'équilibre et cinétiques combinés à plusieurs propriétés physiques ou des composés adsorbants et de l'adsorbant. Bien que certains paramètres puissent être intégrés avec des techniques d'estimation, le poids moléculaire, la densité, la concentration initiale ainsi que le volume molaire sont les 4 paramètres nécessaires pour le polluant. Les paramètres nécessaires à la création du modèle sont listés en annexe 2. Les valeurs de ces paramètres sont tirées de la Bibliothèque nationale de médecine des États-Unis. La matrice utilisée pour cette modélisation est une eau pure à laquelle est uniquement ajouté le polluant.

Le principal obstacle à l'utilisation de modèles mathématiques est qu'ils nécessitent des paramètres spécifiques aux métabolites qui ne peuvent être obtenus que par un certain nombre d'expériences en laboratoire. Dans le cadre de ce rapport, lorsqu'un paramètre spécifique à un métabolite n'est pas connu, la valeur du composé mère est utilisée, car il n'a pas été possible d'effectuer plus de test en laboratoire. Ces approximations sur les caractéristiques chimiques de différents métabolites doivent être prises en compte dans les résultats. Il faut toutefois relativiser ces approximations

car les 4 paramètres nécessaires au modèle défini dans le chapitre ci-dessus sont connus pour les différents métabolites.

3.1.5 Paramètres de suivi lors de l'adsorption sur charbon actif

3.1.5.1 Point de percée

Point de percée d'un métabolite est le point où sa concentration dans l'eau traitée atteinte la valeur limite réglementaire de 100 ng/L.

3.1.5.2 Seuil d'alarme

Afin de permettre aux exploitants d'avoir plus de temps pour préparer le remplacement du charbon actif usagé, un seuil d'alarme de 75 ng/L est à suivre.

3.1.5.3 Bed Volume (BV)

$$BV = \frac{V_{\text{eau}}}{V_{\text{charbon}}} \quad [4]$$

Où :

BV : volume d'eau traitée par un m³ de charbon (m³/m³)

V_{eau} : Volume d'eau traitée

V_{charbon} : Volume du charbon actif utilisé (m³)

3.1.5.4 Bed Volume au point de percée (BV_p)

$$BV_p = \frac{V_{\text{eau}}}{V_{\text{charbon}}} \quad [5]$$

Où :

BV_p : volume d'eau traitée par un m³ de charbon au point de percée d'un métabolite (m³/m³)

V_{eau} : Volume d'eau traitée au point de percée

V_{charbon} : Volume du charbon actif utilisé (m³)

3.1.5.5 Quantité d'un métabolite adsorbée par 1 g de charbon actif

$$q = \frac{BV_p * (C_0 - C_1)}{d * 1000} \quad [6]$$

Où :

q : quantité d'un métabolite adsorbée par un gramme de charbon actif au point de percée ($\mu\text{g/g}$)

BV_p : volume d'eau traitée par un m^3 de charbon au point de percée d'un métabolite (m^3/m^3)

C_0 : concentration moyenne d'un métabolite dans l'EB, calculée pour les points jusqu'à la percée du charbon ($\mu\text{g/L}$)

C_1 : concentration moyenne d'un métabolite dans l'ET jusqu'au point de percée ($\mu\text{g/L}$)

3.1.6 Exemple d'utilisation du charbon actif dans le traitement des micropolluants

Le phénomène d'adsorption du charbon est complexe et dépend de trois éléments : l'adsorbant (le charbon actif), la molécule à adsorber (les micropolluants) et l'eau à traiter. L'adsorption sur les sites actifs du charbon est facilitée pour des molécules à haut poids moléculaire, hydrophobes et à faible solubilité. Les molécules les plus légères sont adsorbées en premier mais aussi désorbées en premier. Lorsque le charbon actif est saturé, un remplacement ou une régénération du media est nécessaire.

Selon l'étude réalisée par Kiefer et al, l'affinité avec du charbon actif est dans l'ordre : Atrazine > R611968 > R417888 ~ SYN507900 > R471811 ~ acide diatrizoïque (14).

D'après l'étude effectuée par Hauret et al, le charbon actif en micro-grain Microsorb™ 400R montre une capacité d'adsorption d'environ 32'000 BV_p (pour le métabolite R471811 (jusqu'au seuil de 100 ng/L), avec de l'eau brute qui provient des sources de Thierrens au réservoir de l'Orme [2].

Merle et al ont réalisé une étude sur l'abattement des métabolites du chlorothalonil de l'eau du puits de la Vernaz à Corcelles-près-Payerne avec le procédé Carboplus. Le charbon actif utilisé est de type Microsorb™ 400R, il a été ajouté sans purge jusqu'à une hauteur d'environ 175 cm dans le réacteur. Ensuite, une partie du charbon a été renouvelée à raison de deux fois par semaine par une dose de charbon frais équivalente à 16,8 mg/l d'eau traitée pendant la durée de test. Cette dose de charbon n'est pas suffisante pour maintenir une concentration résiduelle en métabolite R471811 en dessous de 100 ng/L. Un dépassement du seuil de 100 ng/L a été observé après un volume traité d'environ 45 m^3/kg (soit environ 20'700 BV_p avec une densité de 460 kg/m^3).

Le métabolite R417888 est mieux adsorbé sur le charbon actif que le métabolite R471811, ceci a été prouvé par différentes études (8) (7) (9). Le métabolite R417888 est plus hydrophile, toutefois, l'hydrophobicité n'est pas le seul facteur qui influence la capacité d'adsorption du charbon actif.

3.2 Oxydation par l'ozone

3.2.1 Ozone

L'ozone, ou trioxygène, est une substance de formule chimique O₃ et est un gaz naturel qui provient des couches supérieures de l'atmosphère. Le **Tableau 3** ci-dessous résume quelques caractéristiques de l'ozone.

Propriété	Valeur
Masse Moléculaire	48 g/mol
Point de fusion	-192,7°C
Point d'ébullition	-110,5°C
Solubilité dans l'eau à 0°C	2,2 x 10 ⁻² M
Solubilité dans l'eau à 20°C	1,19 x 10 ⁻² M
Seuil d'explosion	10% ozone
Potentiel d'oxydoréduction	2,07 V

Tableau 3 : Caractéristiques de l'ozone (17).

L'ozone protège l'être humain du rayonnement ultraviolet et prévient le cancer cutané et les lésions oculaires. En revanche, à partir d'une certaine concentration, l'ozone qui se trouve au niveau du sol est toxique. Sous forme de traces, l'ozone a un parfum particulier, doux, que l'on associe généralement aux orages. A des concentrations plus élevées, l'odeur est vive et âcre et irrite les yeux et les poumons. Le nez peut détecter une concentration d'ozone aussi basse que 0,01 à 0,04 ppm. Pour l'être humain, l'ozone peut s'avérer extrêmement nocif. En Suisse, la valeur limite définie pour l'ozone selon l'Ordonnance sur la protection de l'air (Opair) est de 120 µg/m³ ou 0,06 ppm en moyenne horaire. Cette valeur limite ne doit en aucun cas être dépassée plus d'une fois par année (18). La SUVA fixe la valeur limite d'exposition moyenne aux postes de travail à 200 µg/m³ ou 0,1 ppm (19) et la valeur maximale à ne dépasser à aucun moment à 400 µg/m³ ou 0,2 ppm (20). L'US National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) indique que le niveau immédiatement dangereux pour la santé et la vie est de 5 ppm pour une exposition maximum de 30 minutes (21).

L'ozone est un oxydant fort, plus puissant que l'oxygène et le chlore (14). Il a tendance à se dégrader en oxygène moléculaire (O₂) et oxygène atomique (O) ou à réagir avec les autres substances (14). La demi-vie de l'ozone dans l'air est de 20 à 60 minutes,

en fonction de la température, l'humidité et la pureté de l'air (15). A cause de sa relative courte durée de vie, il est difficile de le stocker ou de le transporter. L'ozone est toujours généré sur site grâce à un générateur d'ozone. La réaction globale impliquée dans la génération d'ozone ($3 \text{ O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ O}_3$) est endothermique et nécessite donc de l'énergie qui peut être fournie par (14) :

- électrolyse de l'eau ;
- photolyse de l'oxygène en l'irradiant par des rayonnements UV de longueur d'onde inférieure à 220 nm ;
- radiolyse de l'oxygène ;
- décharge électrique (corona) à haute tension dans le flux d'oxygène.

Parmi ces méthodes, la technique qui permet de fabriquer de l'ozone en quantité industrielle (> 2 kg/h) est la décharge électrique de type décharge couronne (corona) dans un gaz sec contenant de l'oxygène. Ce dernier peut être de l'air sec (21% d'oxygène) ou de l'oxygène pur (point de rosée minimum -65°C). L'oxygène pur peut être généré à partir de l'air ambiant par l'intermédiaire d'un générateur d'oxygène. Une concentration d'ozone de 1 à 5 % (en poids) peut être produite à partir de l'air sec et cette concentration est de 8 à 16 % avec une production à partir de l'oxygène pur (23). Cette technique a pour principe d'appliquer une différence de potentiel alternative comprise entre 3 et 20 kV entre deux électrodes entre lesquelles circule le gaz (**Figure 8**). Selon la pression et l'énergie d'inflammation, les concentrations d'ozone de 10 % peuvent être explosives (24). Ainsi, les systèmes à haut rendement en ozone doivent être exploités conformément aux directives des fournisseurs. La chimie dans le plasma des colonnes de décharge corona est assez complexe avec environ 300 réactions à prendre en compte (17).

Comme le générateur d'ozone est alimenté par de l'air ou de l'oxygène, toutes les espèces présentes dans le gaz vecteur sont soumises à l'activation électronique. En conséquence, plusieurs réactions secondaires peuvent avoir lieu simultanément à la formation d'ozone. Les plus importantes sont :

- la formation d'oxydes d'azote, principalement N_2O_5 et N_2O , résultant de la conversion d'une faible partie de l'azote (jusqu'à 500 ppmV) ;
- les hydrocarbures, en particulier le méthane CH_4 et l'éthane C_2H_6 , provenant de la pollution de l'air, sont complètement oxydés en H_2O et CO_2 .

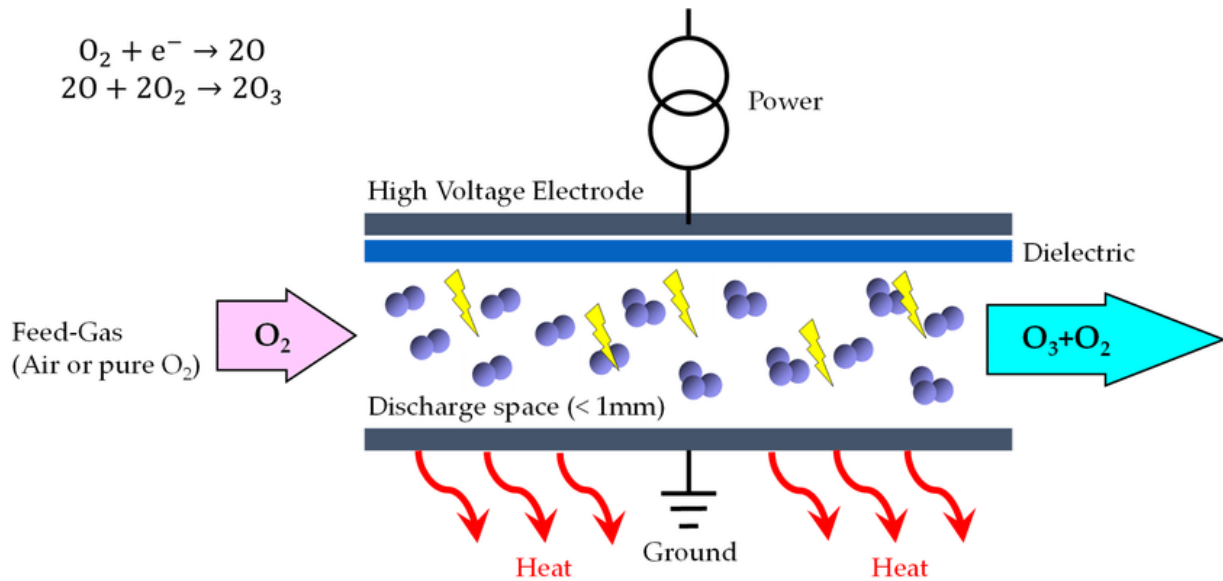


Figure 8 : Production de l'ozone (17).

La production d'ozone dépend de la composition du gaz vecteur, il est donc très important que celui-ci soit propre et sec. La présence de la vapeur d'eau intervient directement sur le rendement de production d'ozone et conduit à la formation d'acide nitrique à partir de l'azote de l'air. L'acide nitrique et l'eau se déposent à la surface du diélectrique et le rendent conducteur. Il est recommandé d'utiliser un gaz qui présente un point de rosée inférieur à $-65\text{ }^\circ\text{C}$ à 1 bar absolu soit une teneur en vapeur d'eau de l'air inférieure à 5 ppmV. L'humidité de l'air est réduite soit par compression et refroidissement, soit par dessiccation sur matériau adsorbant. Les composés organiques tels que les hydrocarbures sont également néfastes. Le rendement diminue linéairement jusqu'à devenir nul lorsque la concentration en hydrocarbures atteint 1 % en volume. La concentration limite en hydrocarbures totaux est fixée à 20 ppmV d'équivalent CH_4 . Elle est atteinte moyennant une filtration du gaz sur charbon actif granulaire. La présence de poussières engendre aussi des baisses de rendement du générateur. Les particules supérieures à $1\text{ }\mu\text{m}$ doivent être éliminées à 99,9 % par filtration (25).

Toutefois, lorsque de l'oxygène très pur est utilisé comme gaz vecteur, il est utile de le doper avec un peu d'azote (quelques %), de façon à améliorer l'efficacité de génération de l'ozone par initiation d'avalanches secondaires, surtout si l'ozone doit être produit à haute concentration (6 % en masse et plus) (25).

3.2.2 Dissolution de l'ozone dans l'eau

L'ozone est peu soluble dans l'eau, il se dissout beaucoup mieux dans les solvants organiques. Nombreux facteurs jouent un rôle dans la solubilité réelle d'ozone dans l'eau : la température, la concentration d'ozone (indiquée en % en poids), la pression, le pH de l'eau et la technique de dissolution. La solubilité de l'ozone est environ deux fois plus élevée à 0 °C qu'à température ambiante (26). Lorsque la pression de l'eau augmente, la solubilité de l'ozone augmente.

L'ozone gazeux produit par un générateur d'ozone peut être dissous dans l'eau via un injecteur Venturi, un mélangeur statique ou un diffuseur poreux.

3.2.2.1 Injecteur Venturi

Lorsque l'eau entre dans l'injecteur Venturi (Figure 9) et passe à travers une section de l'injecteur qui se rétrécit, la vitesse d'écoulement de l'eau augmente et la pression statique diminue. Cette dépression permet d'aspirer un liquide ou un gaz dans l'injecteur, à travers le port d'aspiration, l'endroit où un mélange immédiat des deux fluides a lieu. En aval du port d'aspiration, la section augmente, la vitesse diminue et la pression augmente à nouveau mais sans jamais atteindre la valeur à l'entrée de l'injecteur. Lorsqu'un injecteur Venturi est correctement dimensionné et installé, il permettra de dissoudre 90 à 99% de l'ozone provenant du générateur d'ozone.

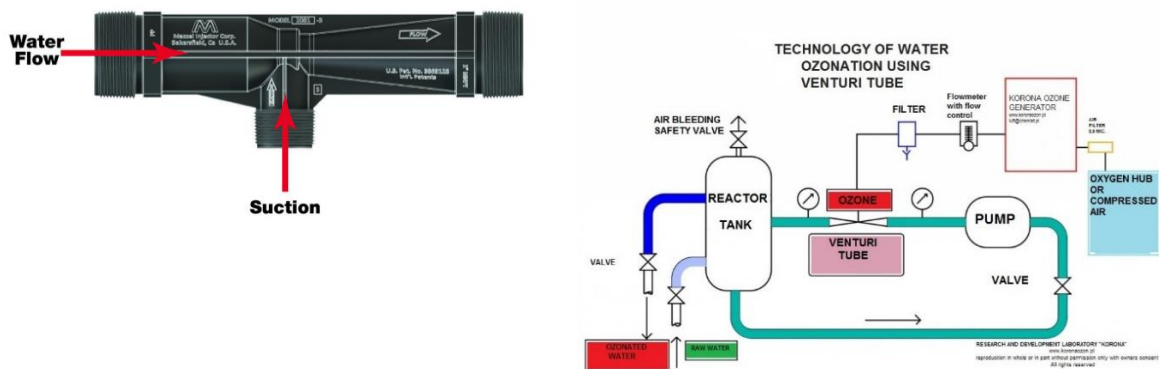


Figure 9 : Injecteur Venturi et un exemple d'installation du Venturi.

Avantage de l'injecteur Venturi :

- très efficace ;
- excellente option pour l'eau sous pression ;
- plus d'ozone dissous dans l'eau = moins de dégagement d'ozone = environnement plus sûr.

Désavantages de l'injecteur Venturi :

- nécessite de l'eau courante sous pression ;

- risque accru de refoulement d'eau dans le générateur d'ozone lorsque l'eau est sous pression ;
- le Venturi peut se boucher ou s'obstruer dans de l'eau contaminée.

3.2.2.2 Mélangeur statique

L'ozone gazeux peut être dissous dans de l'eau courante sous pression via un simple mélangeur statique (**Figure 10**). Le gaz d'ozone sous pression peut s'écouler dans un courant d'eau à l'aide d'un té à condition que la pression du gaz d'ozone soit supérieure à la pression de l'eau. Un mélangeur statique en aval peut ensuite être utilisé pour bien mélanger l'ozone gazeux dans l'eau.



Figure 10 : Mélangeur statique.

L'eau doit être sous pression lors de l'utilisation d'un mélangeur statique pour favoriser la solubilité du gaz ozone dans l'eau. Par conséquent, le gaz ozone doit être sous pression pour forcer les flux d'eau. Une pression d'eau d'environ 30 PSI est idéale pour le transfert de masse, mais des pressions plus élevées ou plus basses peuvent également être utilisées.

Avantage :

- conception d'un système simple et efficace sans pièces mobiles ;
- excellente option pour l'eau sous pression ;
- peut fonctionner avec de l'eau qui peut boucher ou obstruer un injecteur Venturi.

Désavantage :

- nécessite de l'eau courante sous pression ;
- risque de refoulement d'eau dans le générateur d'ozone lorsque l'eau est sous pression.

3.2.2.3 Diffuseurs à bulles

La diffusion par bulles (**Figure 11**) est la méthode la plus ancienne et la plus simple pour dissoudre l'ozone dans l'eau. Il s'agit essentiellement d'un dispositif poreux utilisé pour casser le gaz en petites bulles en bas d'une colonne d'eau pour permettre aux bulles de monter lentement vers le haut de la colonne et de se dissoudre dans l'eau.



Figure 11 : Diffuseur à bulles.

Avantage :

- faible coût ;
- faible énergie - ne nécessite pas de pompes à eau ou de pressions d'eau élevées ;
- fonctionnement simple et fiable à long terme.

Désavantage :

- méthode la moins efficace pour dissoudre l'ozone dans l'eau ;
- les diffuseurs peuvent se boucher et nécessiter un remplacement périodique ;
- difficile à utiliser dans les flux d'eau sous pression.

3.2.3 Réactivité de l'ozone en solution aqueuse

Hoigné et Bader ont décrit la réaction de l'ozone en solution aqueuse vis-à-vis d'autres composés de deux manières : par réaction directe ou par réaction indirecte avec des espèces radicalaires formées durant la décomposition de l'ozone (**Figure 12**). L'ozone est un électrophile fort, sa réactivité est renforcée par les groupes électro-donneurs et diminué par les groupes attracteurs d'électrons. Dans le cas des composés avec des groupements électroattracteurs, l'ozone agit comme un nucléophile (18).

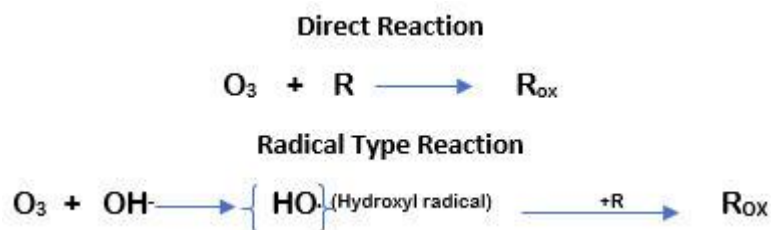


Figure 12 : types de réaction de l'ozone.

Dans l'abattement des micropolluants, la réactivité d'un micropolluant détermine l'efficacité de son élimination par un traitement à l'ozone (26). Avec son pouvoir d'oxydation élevée, l'ozone s'attaque aux micropolluants pour les fragmenter en sous-produits qui ne sont pas nécessairement biodégradables (28).

Lors des études sur le traitement des métabolites du chlorothalonil dans l'eau, Kiefer et al ont montré que les métabolites du groupe sulfonique comme les R471811 et R417888 réagissent très lentement avec de l'ozone et les radicaux hydroxyles ; ils ne sont, par conséquent, pas dégradés par l'oxydation à l'ozone seul ou par l'oxydation avancée.

Les noyaux benzéniques de ces métabolites sont attachés aux six attracteurs d'électrons tels que le chlorure, l'acide sulfonique, le cyano et/ou l'amide ; ces noyaux sont donc pauvres en électrons. Les phénols, en revanche, sont plus riches en électrons et peuvent être éliminés par l'ozonation et l'oxydation avancée (14).

Lors de l'élimination des micropolluants par l'oxydation à l'ozone, il faut également tenir compte de la compétition entre les micropolluants cibles et la matière organique dissoute (DOM) de la matrice de l'eau. La cinétique de la réaction de l'ozone avec la DOM affecte fortement l'efficacité de transformation des micropolluants par l'ozone (29). Seuls les micropolluants qui réagissent rapidement ont une chance d'être oxydés directement par l'ozone.

3.2.4 Sous-produits de l'oxydation de l'ozone

Avec des eaux brutes contenant du bromure, le bromate est le principal sous-produit préoccupant lors d'oxydation à l'ozone. Cependant, de nombreux autres sous-produits organiques tels que le bromoforme, la bromopicrine, l'acide (di)bromoacétique, dibromoacétonitriles, bromoacétone, bromure de cyanogène, bromocétones, bromonitriles, bromoalcanes et les bromohydrines peuvent également se former lors de l'ozonation.

Dans les eaux contenant les ions iodures, l'ozone oxyde rapidement ces ions en iodate, qui empêche la formation de composés iodo-organiques.

Les N-nitrosamines sont des sous-produits des composés azotés. Elles sont considérées comme plus toxiques que les sous-produits des composés carbonés. Le N-nitrosodiméthylamine (NDMA) est le composé le plus présent et le plus toxique au sein des sous-produits azotés. Ce produit peut être formé lors de l'ozonation des eaux usées (26).

3.3 Le procédé de nanofiltration (NF)

3.3.1 Le principe de la nanofiltration (NF)

La nanofiltration est une technique de séparation membranaire en milieu liquide. Elle utilise une membrane comme barrière physique pour empêcher le passage des particules, bactéries, virus et autres molécules organiques et inorganiques polluantes présentes dans l'eau à traiter. En appliquant une certaine pression, la membrane sépare l'eau à traiter en deux parties : le perméat (ou l'eau filtrée) et le concentrât (chargé en solutés et particules qui ont été arrêtés par la membrane) (**Figure 13**).

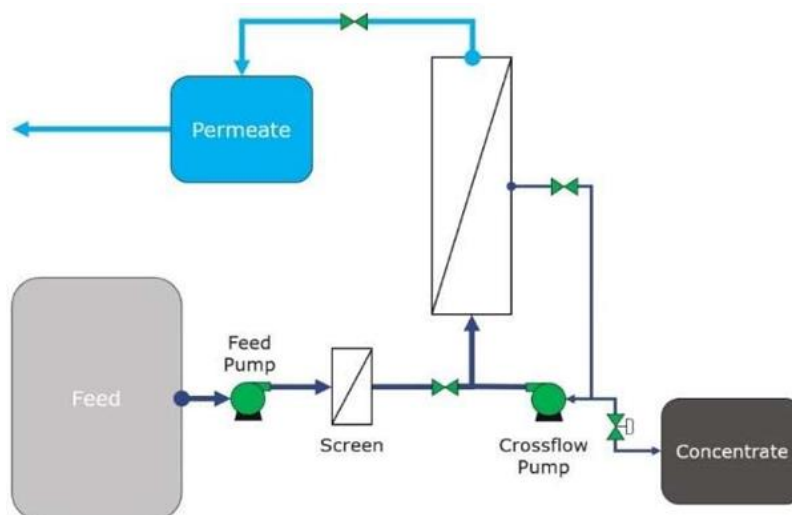


Figure 13 : Exemple du fonctionnement de la nanofiltration.

La nanofiltration, développée à la fin des années 1980, est la plus récente des techniques membranaires. En fonction du seuil de coupure de la membrane utilisée, on distingue quatre différents types de filtration membranaire (**Figure 14**) : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'inconvénient de cette distinction très schématisée des différents procédés baromembranaires est qu'elle renforce l'idée préconçue qu'une membrane fonctionne comme un tamis, retenant les espèces de taille supérieure à celles des pores et laissant passer les espèces de taille inférieure. La séparation des solutés à travers les membranes de nanofiltration résulte

de mécanismes très complexes qui prennent en compte non seulement les effets stériques mais aussi électriques et diélectriques.

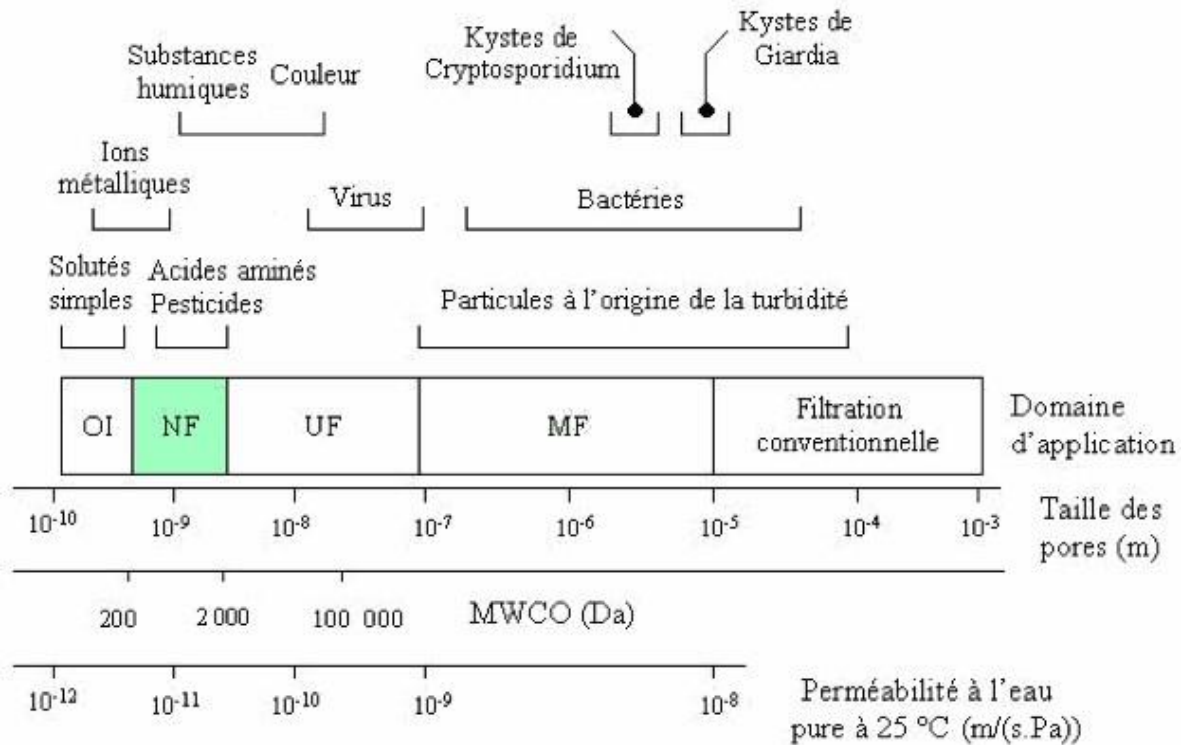


Figure 14 : Classification des procédés membranaires.

La nanofiltration se situe entre l'UF et l'OI. Généralement, les membranes NF possèdent une taille de pore effective d'environ 0,5 à 2 nm avec un seuil de coupure (MWCO) allant de 200 à 1000 Da (30). Les procédés de nanofiltration sont couramment caractérisés selon leur seuil de coupure (MWCO) ce qui correspond typiquement à la taille de molécules en dalton (Da) éliminées à 90% par une membrane. Ils peuvent éliminer un large spectre de contaminants pour garantir une qualité élevée de l'eau produite : des bactéries et des matières organiques, ainsi qu'une élimination partielle des ions dissous. Une membrane NF avec une sélectivité élevée contre les polluants ciblés et une élimination de sel relativement faible est préférée.

La nanofiltration peut produire, avec la pression d'opération plus faible, des flux de perméation plus élevés qu'en osmose inverse et éliminer de solutés plus petits qu'en ultrafiltration.

La NF offre un faible encombrement. Actuellement, avec une part estimée à 7 %, les membranes NF ne jouent qu'un rôle mineur dans le marché total des membranes,

mais ce marché de la NF croît plus rapidement que les technologies membranaires conventionnelles (par exemple, UF et OI). Ceci est en partie attribué à l'augmentation mondiale de la demande en eau potable, où les membranes NF peuvent fournir une alternative efficace et économique (31). Toutefois, comme les autres procédés baromembranaires OI, UF, la nanofiltration génère aussi les flux de concentrât chargés en polluants. La recherche d'une solution économique et écologique pour le traitement de ces flux n'a pas encore donné de réponse.

3.3.2 Les différents types de membranes de NF

Les membranes NF se distinguent par le matériel et par la géométrie.

3.3.2.1 Matériaux membranaires de NF

Selon la matière, les membranes NF peuvent être classées en deux grandes catégories : les membranes organiques (ou polymères) et les membranes inorganiques. Les membranes inorganiques sont constituées de matériaux céramiques tels que l'alumine (Al_2O_3), le dioxyde de titane (TiO_2) ou le dioxyde de zirconium (ZrO_2). Qu'elles soient organiques ou inorganiques, les membranes acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont mises en contact avec un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. L'origine de cette charge peut provenir des groupements de surface des membranes. L'adsorption spécifique d'espèces chargées en solution à la surface du matériau peut également contribuer à la charge superficielle globale. La charge de surface d'une membrane dépend donc non seulement de la nature chimique du matériau membranaire mais aussi de son environnement physico-chimique (pH, concentration) (32).

D'une manière générale, les avantages des membranes polymères sont leur mise en œuvre aisée, leur faible coût de production et leur disponibilité dans toutes les tailles de pores. Le **Tableau 4** présente les principaux polymères utilisés en NF et leur plage de travail selon le pH et la température. Le polyéthersulfone (PES), est considéré comme l'un des matériaux polymères bien connus dans la fabrication des membranes puisqu'il offre des propriétés uniques telles que la résistance thermique, mécanique et hydrolytique exceptionnelle dans des environnements chauds et humides. Afin de limiter l'accumulation des composés organiques hydrophobes sur la surface hydrophobe des membranes PES, la modification de surface des membranes PES par l'introduction des groupements fonctionnels hydrophiles est souvent appliquée (33).

Matériau (couche active)	pH	Température (°C)
Polyétheramine	2 à 10	45
Polyéthersulfone	1 à 14	110
Acétate de cellulose	2 à 9	35
Polyamide	2 à 12	80
Polysulfone	1,5 à 12	80

Tableau 4 : Les principaux polymères utilisés en NF et leur plage de travail selon pH et température (32).

Les membranes composites à couches minces (*TFC-Thin film Composite*) sont la technologie dominante du marché des procédés de nanofiltration (NF). Elles ont été développées afin d'augmenter la perméabilité hydraulique des membranes. Par rapport aux membranes microporeuses, les membranes TFC-NF présentent une meilleure efficacité de séparation pour produire une eau de haute qualité. Elles sont constituées de plusieurs couches de nature chimique et de porosité différentes : une couche active (peau), une couche support et une couche intermédiaire (**Figure 15**). La couche active constitue la partie sélective de la membrane. Elle possède la plus faible porosité et les pores les plus petits. Elle influence les performances de la membrane en termes de séparation et de perméabilité. Elle est donc mise en contact avec le fluide à traiter. La couche support assure la résistance mécanique de la membrane, elle représente en général au moins 99 % de l'épaisseur totale de la membrane. Toutefois, sa porosité importante fait qu'elle ne contribue que très faiblement à la résistance hydraulique de la membrane (afin de ne pas limiter les débits de perméation). Le rôle de la couche intermédiaire est de permettre le dépôt de la couche active en évitant notamment que celle-ci ne pénètre la couche support lors de l'opération de filtration (32).

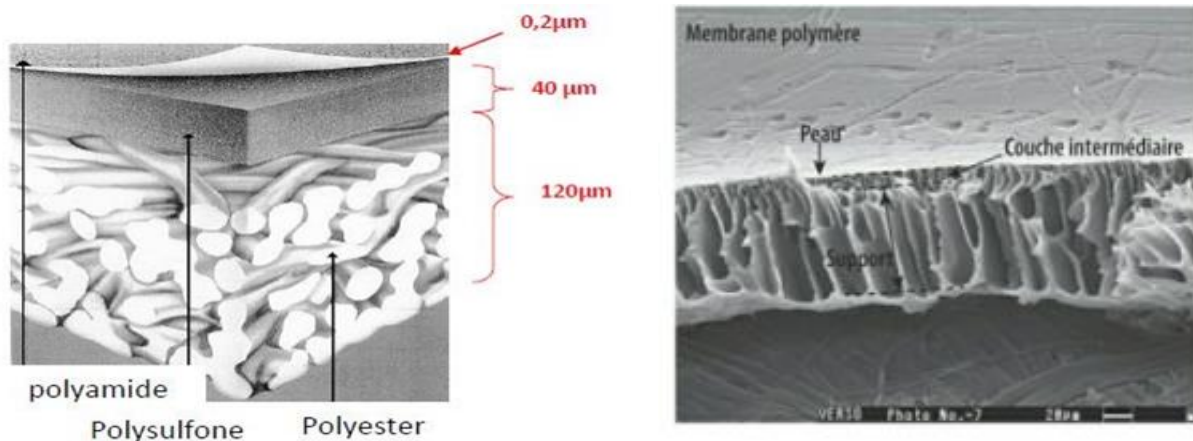


Figure 15 : Structure des membranes composites à couches minces (32).

3.3.2.2 Géométrie des membranes et des modules

Les membranes de NF peuvent se présenter sous forme de feuilles (membranes organiques) ou de tubes (membranes organiques et céramiques). Selon leur géométrie, elles sont mises en œuvre dans des modules bobinés en spirale ou dans des modules tubulaires.

Dans le cas des modules bobinés en spirale (SW), une membrane plane (uniquement organique car flexible) est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. Les espaceurs assurent la circulation des fluides. L'eau à traiter circule d'un bout à l'autre du module entre deux épaisseurs de membrane séparées par un espaceur (**Figure 16**). Le perméat, lui, circule à l'intérieur de la membrane jusqu'au centre du module puis est récupéré à l'extrémité. Les membranes denses telles que les membranes d'osmose inverse (OI) ou de nanofiltration en feuille plate peuvent offrir de bonnes performances de traitement des micropolluants organiques et des sels mais uniquement avec des prétraitements approfondis (UF, filtration sur sable) et à de faibles perméabilités et en produisant des flux de déchets salins. Elles sont sujettes au colmatage et sensibles à l'encrassement. Elles sont aussi intolérantes à la Javel et au rétrolavage.

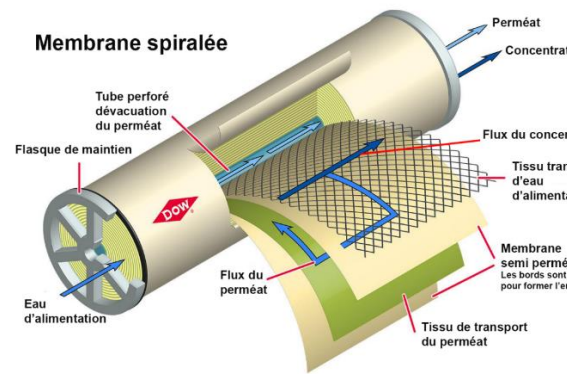


Figure 16 : Un module NF spiralé.

La membrane de nanofiltration à fibres creuses (HFNF) (**Figure 17**) appartient au groupe des membranes tubulaires, qui sont une innovation dans la potabilisation. Les membranes à fibres creuses, comme le nom l'indique, se composent d'un nombre impressionnant de fibres plutôt que d'être sous forme de feuille. Le diamètre des fibres varie selon les technologies entre 50 et 3'000 μm (34). Si l'alimentation en eau brute se fait de l'intérieur des fibres, le perméat est alors récupéré à l'extérieur, et il s'agit de membrane de type 'inside-out'. À l'inverse, il existe sur le marché des membranes alimentées en eau brute à l'extérieur de la fibre, qui sont dites de type 'outside-in'. Les membranes à fibres creuses opèrent sous pression (35). La configuration HFNF offre un grand rapport surface/volume. La possibilité de nettoyer hydrauliquement les membranes, par exemple par rétrolavage et injection d'air, permet la filtration des eaux d'alimentation sujettes à l'encrassement en réduisant la nécessité d'un prétraitement approfondi. Plusieurs des membranes HF NF disponibles dans le commerce ont été développées sur la base de couches sélectives qui sont chimiquement stables. Cette combinaison de la stabilité chimique et de la géométrie HF a été un grand accélérateur pour le développement de ces nouvelles membranes. Les membranes NF à fibres creuses semblent très prometteuses à cet égard car elles ont des perméabilités plus élevées, des consommations d'énergie plus faibles et peuvent être appliquées directement sans besoin de prétraitement complet par rapport aux membranes spiralées conventionnelles de NF et OI. Les pressions de fonctionnement plus basses peuvent entraîner une consommation d'énergie spécifique réduite pendant le fonctionnement.

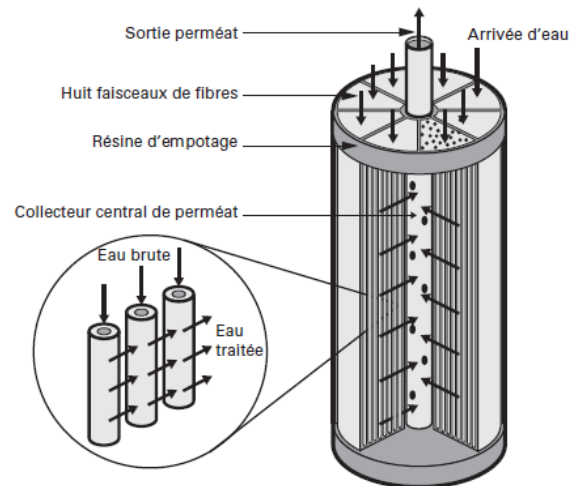


Figure 17 : Un module NF à fibres creuses avec mode de fonctionnement 'Inside-Out'.

3.3.3 Modes de filtration

En général, il existe deux modes de filtration sur membrane (**Figure 18**) : la filtration frontale et la filtration tangentielle (36).

Dans le mode de filtration frontale, la solution d'alimentation arrive perpendiculairement à la surface de la membrane. Il y a seulement deux courants avec ce mode de filtration : la solution d'alimentation et le filtrat ou perméat. Au cours de l'opération, la matière (particules, molécules, ions) s'accumule continûment à la surface de la membrane ce qui diminue le débit de perméation.

Dans le mode de filtration tangentielle, le flux d'alimentation est continu et parallèle à la surface de la membrane. Dans ce cas, on distingue trois courants : la solution d'alimentation, le retentât ou concentrât et le perméat. Ce mode de filtration a pour but de limiter la formation de dépôt sur la membrane grâce au cisaillement créé par l'écoulement tangentiel du fluide sur la surface de la membrane (32).

La plupart des procédés de filtration utilisés en industrie utilisent le mode tangentiel. La filtration frontale est néanmoins utilisée dans des procédés de type filtre-presse ainsi que dans les bioréacteurs à membranes immergées.

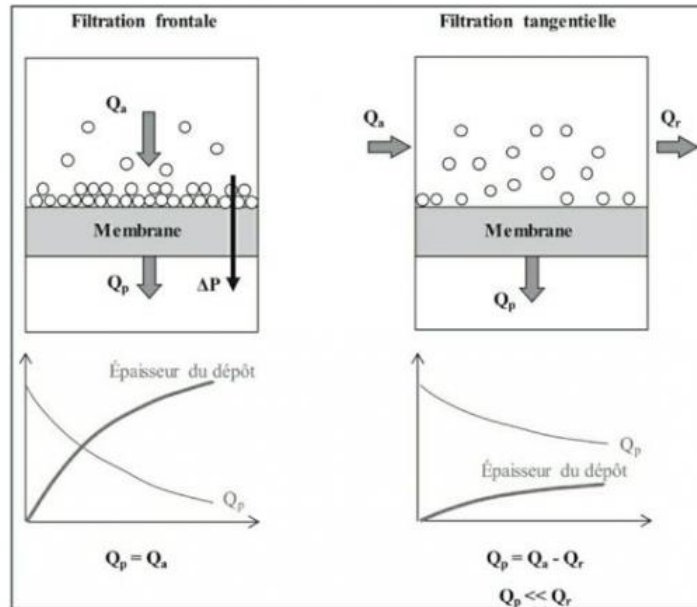


Figure 18 : Modes de filtration frontale et tangentielle (32).

3.3.4 Mécanismes de rétention

Dans la NF, l'exclusion stérique (taille) et Donnan (charge) ainsi que le phénomène d'affinité soluté-membrane sont les principaux mécanismes de rejet des charges.

3.3.4.1 Exclusion stérique : l'effet tamis

L'exclusion stérique est le principal mécanisme d'élimination des micropolluants neutres : plus la molécule est grosse, plus son passage est faible. Lorsque la masse molaire d'un composé non chargé est supérieure au seuil de coupure de la membrane, la rétention de ce composé est généralement élevée. Le rejet est le résultat de l'effet de tamisage du réseau polymère membranaire car la taille moléculaire de la particule est supérieure à la taille des pores (37). Les molécules chargées peuvent également être séparées en fonction de leur taille. En ce qui concerne les ions, les ions multivalents sont retenus plus favorablement que les ions monovalents par les membranes NF, en raison de leur taille et de leur charge hydratée plus importantes. Les ions Na^+ et Cl^- ont tous deux un petit diamètre de 0,2 nm, ce qui rend leur élimination particulièrement difficile. Ils sont beaucoup plus petits que les micropolluants qui ont généralement un diamètre d'environ 1 nm.

3.3.4.2 Exclusion électrique de Donnan

La microporosité des membranes de NF (0,5 à 2 nm) explique le fort impact de la charge des matériaux membranaires sur les solutés chargés. En effet, lorsque les pores ont des dimensions du même ordre de grandeur que les distances d'action des

forces électrostatiques, la sélectivité vis-à-vis de solutés chargés ne dépend plus seulement des effets stériques mais également des interactions d'origine électrostatique. Le phénomène le plus étudié jusqu'à présent est connu sous le nom d'exclusion de Donnan.

La majorité des membranes NF est élaborée à partir de matériaux possédant des groupements fonctionnels ionisables en surface, principalement $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ et $-\text{NH}_2$. Elles possèdent donc une charge fixe lorsqu'elles sont en solution. Le rejet du sel est principalement causé par les interactions électrostatiques entre les ions et la membrane NF.

La plupart des membranes NF sont chargées négativement à pH neutre en raison de la dissociation de groupes d'acides à la surface de la membrane (38). Par conséquent, une réjection élevée de solutés organiques chargés négativement par les membranes NF a été rapportée suite à la répulsion électrostatique entre la membrane et le soluté. Les forces électrostatiques empêchent le passage des anions car ils ne peuvent pas s'approcher de la membrane. La membrane attire les contre-ions et, par conséquent, un équilibre dit de Donnan se produit à l'interface de la membrane. L'équilibre de Donnan, où la concentration des co-ions est plus faible à la surface de la membrane que dans la solution, tandis que la concentration de contre-ions est plus élevée. Un "bouclier" chargé positivement est formé à la surface de la membrane qui est la région interne (la couche Stern) de la double couche électrique. Dans la couche externe, les ions se déplacent librement. Le potentiel maximal apparaît à la surface chargée négativement et diminue à travers la couche Stern en raison de la présence d'ions chargés positivement, ce qui donne ce que l'on appelle le potentiel zêta. La différence de potentiel empêche le passage des anions vers le côté perméat. Toutefois, en raison de l'électroneutralité de l'eau, lorsque les cations traversent la membrane, ils doivent transporter une charge égale d'anions du côté du perméat.

3.3.4.3 Affinité de la membrane soluté

Les membranes commerciales sont souvent composées de polymères relativement hydrophobes et l'affinité entre les solutés hydrophobes et les polymères hydrophobes est élevée (38). En raison de l'affinité entre les sites hydrophobes - tels que les cycles aromatiques et les chaînes hydrocarbonées - et la couche chargée de la membrane, les micropolluants organiques peuvent s'adsorber sur la membrane. Par conséquent, un rejet élevé sera initialement observé, mais une fois la saturation de la membrane

atteinte, les composés adsorbés peuvent traverser la membrane et diffuser du côté du perméat (39). De cet effet résulte une rétention plus faible de la membrane.

3.3.4.4 Types de colmatage

Le colmatage est un phénomène complexe influencé par le seuil de coupure de la membrane, les conditions d'opération et les caractéristiques de l'eau brute. Les types de colmatage membranaire sont brièvement décrits au **Tableau 5**.

Mécanismes	Description	Agents colmatants
Adsorption	L'adsorption se définit comme la fixation d'une molécule ou d'une particule à la surface d'une membrane et à l'intérieur de ses pores.	Matières organiques colloïdales et dissoutes. Métaux (Fe et Al, par exemple).
Formation d'un gâteau	Au cours de la filtration, une couche plus ou moins compacte de molécules et de particules se dépose sur la membrane.	Matières en suspension. Toutes molécules plus grandes que les pores de la membrane. Certaines molécules plus petites peuvent être piégées dans le gâteau.
Obstruction des pores	L'obstruction des pores peut être en partie due à l'adsorption (comme mentionnée plus haut), mais aussi à la déposition de petits colloïdes à l'intérieur des pores de la membrane.	Petits colloïdes.
Polarisation de concentration	Lors de l'opération de filtration, le solvant et les espèces (molécules, ions, etc.) partiellement ou totalement retenues, s'accumulent progressivement au voisinage de la surface de la membrane. Un gradient de concentration s'installe donc dans le compartiment d'alimentation. Cela réduit le taux de séparation et facilite le colmatage des membranes.	Matières organiques colloïdales et sels dissous.
Biocolmatage	Le biocolmatage est dû à la prolifération de micro-organismes dans le procédé. Il s'agit d'un enjeu majeur pour les applications en épuration des eaux.	Micro-organismes.
Précipitation	La précipitation survient lorsque la concentration de saturation d'un sel est dépassée à la surface de la membrane. Ce problème est principalement observé pour les derniers étages de systèmes membranaires à haute pression.	Sels dissous.

Tableau 5 : Les types de colmatage membranaire (40).

3.3.5 Paramètres de fonctionnement

Les principaux paramètres de fonctionnement de la NF sont la pression transmembranaire, le flux de perméation, la perméabilité hydraulique, la vitesse de circulation, le taux de rejet, la sélectivité, le rendement, le pH, la température et la composition de l'eau brute.

3.3.5.1 pH et température

Le pH influence non seulement la charge d'un soluté, mais également la charge d'une membrane (37), il affecte ainsi la capacité de réjection de la membrane. Plusieurs études sur des membranes NF à feuille plate ont démontré que le rejet de composés chargés négativement augmente avec l'augmentation du pH de l'eau d'alimentation car celle-ci peut augmenter la répulsion électrostatique entre les solutés et la membrane (41).

Habituellement, le flux de perméat à travers les membranes de nanofiltration augmente avec l'augmentation de la température. La réjection de solutés non chargés diminue avec l'augmentation de la température. L'effet de la température sur la réjection de solutés chargés dépend de l'ion et de la membrane utilisée (42).

3.3.5.2 Composition de l'eau à traiter

Dans la filtration membranaire, la composition et la concentration de l'eau d'alimentation ont un effet sur la rétention des ions et des micropolluants organiques. Il est bien connu que les ions divalents sont souvent mieux retenus que les ions monovalents, mais parmi les anions monovalents, la sélectivité joue également un rôle : la présence de fluorure dans une matrice d'eau par exemple influence le rejet des ions chlorure (43). Lorsque la concentration des sels dans l'eau d'alimentation augmente, la rétention de sel diminue. De plus, la composition ionique s'est avérée affecter le rejet des micropolluants cibles dans le cas des membranes NF plates.

3.3.5.3 Vitesse

La vitesse est la vitesse d'écoulement tangentiel à travers la membrane du côté d'alimentation au côté du concentrât. Cette vitesse doit être suffisamment élevée pour empêcher la polarisation de concentration, qui peut entraîner un encrassement de la membrane.

$$v = \frac{(Q_{\text{alimentation}} + Q_{\text{concentrât}})/2}{A_{\text{cross}} \times 1000 \times 60 \times 60} \approx \frac{Q_{\text{alimentation}}}{A_{\text{cross}} \times 1000 \times 3600} \quad [6]$$

Où :

v : vitesse (m/s)

A_{cross} : surface de la membrane (m²)

$Q_{alimentation}$: Débit d'alimentation (m³/h)

$Q_{concentrât}$: Débit du concentrât (m³/h)

3.3.5.4 Pression transmembranaire

La pression (hydraulique) moyenne appliquée sur la membrane est définie comme suit :

$$TMP = \frac{(P_{alimentation} + P_{concentrât})}{2} - P_{perméat} \quad [7]$$

Où :

TMP : pression transmembranaire

P_i : pression de l'alimentation, du concentrât ou du perméat

3.3.5.5 Flux de perméation

Le flux est le flux total de perméat à travers la membrane par zone de filtration active :

$$J_{eau} = \frac{Q_{perméat}}{A_{filtration}} \quad [8]$$

Où :

J_{eau} : flux (L/m².h)

$Q_{perméat}$: débit du perméat (L/h)

$A_{filtration}$: surface de filtration active (m²)

3.3.5.6 Le taux de conversion

Le taux de conversion est défini comme le rapport entre le débit d'alimentation et le débit de perméat. Il est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$R = \frac{Q_{perméat}}{Q_{alimentation}} \times 100 \% \quad [9]$$

Où :

R : taux de conversion (%)

$Q_{perméat}$: débit de perméat (m³/h)

$Q_{alimentation}$: débit d'alimentation (m³/h)

3.3.5.7 Perméabilité (P)

La perméabilité est définie comme le flux volumique de perméat par unité de pression transmembranaire :

$$P = \frac{J_{total}}{TMP - \Delta\Pi} \cong \frac{J_{eau}}{TMP - \Delta\Pi} \quad [10]$$

Où :

P : perméabilité (L/m².h.bar)

TMP : pression transmembranaire (bar)

$\Delta\Pi$: différence de pression osmotique entre l'alimentation et le perméat (bar)

J : viscosité (bar)

3.3.5.8 Abattement

$$A = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} * 100\% \quad [7]$$

Où :

A : taux d'abattement (%)

C₀ : concentration dans l'eau brute (ng/L)

C₁ : concentration dans l'eau traitée (ng/L)

3.3.6 Applications des membranes NF dans le traitement des eaux

Dans le cadre de l'étude de la réhabilitation de l'usine de potabilisation de Saint-Sulpice, Mechouk et al ont montré que, hormis une élimination faible du 1H-benzotriazole (à 35% environ), la nanofiltration à membrane spiralée avec un seuil de coupure de 90 Da a permis des abattements supérieurs à 80% pour la majorité des micropolluants analysés (44).

L'étude sur le traitement des métabolites du chlorothalonil réalisée au réservoir de l'Orme a montré que les membranes spiralées aux seuils de coupure de 90 Da et 270 Da peuvent enlever totalement les métabolites R471811 et R417888 [2].

Jacobs Engineering, un bureau d'études et de conseil en ingénierie américain, a réalisé des tests de pilotage avec la membrane dnF40 de NX Filtration (seuil de coupure de 400 Da) sur l'eau provenant du lac Washington, à l'usine de potabilisation de Melbourne, Florida, USA. En été, cette eau est chargée en COT et en hiver elle est sujette à variation de la turbidité. Le but de ce pilotage était d'étudier la capacité d'élimination de la couleur, la turbidité et la charge organique totale de l'eau brute par la membrane dnF40. Comme attendu, la membrane dnF40 a présenté de bonnes

performances d'abattement pour le COT, le COD, le fer et les sulfates. Elle a également réduit partiellement la dureté de l'eau. Pendant toute la période de test, sans ajout d'anti-scalant, coagulant ou flocculant, l'opération du pilote était stable. L'encrassement de la membrane n'a pas eu lieu grâce aux nettoyages mécaniques et hydrauliques fréquents (par air et eau). Un lavage basique à l'eau de Javel suivi d'un lavage acide est réalisé occasionnellement [9].

La membrane à fibres creuses a montré son potentiel dans le domaine de la potabilisation, toutefois, la gestion ou le traitement du concentrât chargé en polluants est une problématique qui doit encore être résolue.

4 Le suivi analytique

Les mesures de micropolluants, de chimie et de microbiologie réalisées dans le cadre de ce projet d'étude ont été effectuées dans le laboratoire du Service de l'eau à Lutry.

4.1 Analyse des micropolluants

Les micropolluants et plus spécialement les métabolites du chlorothalonil sont quantifiés par LC-MS/MS. La méthode du standard interne nous permet de calculer l'aire des pics et de pouvoir ainsi quantifier les substances présentes. Un standard interne deutéré spécifique est utilisé pour chaque analyte pour permettre la normalisation de l'aire du pic de ce dernier » (45). Plus spécifiquement, l'analyse se déroule en cinq phases (Figure 19).

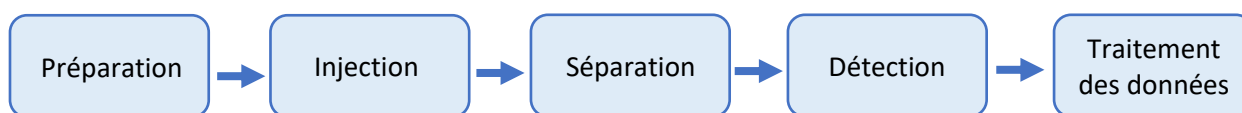


Figure 19 : Étapes de la LC-MS/MS.

Premièrement, les échantillons sont préparés pour la LC-MS/MS. Afin d'avoir une quantité propice au passage dans une machine de LC-MS/MS, il faut filtrer les échantillons avec un filtre de 0,45 μm . La solution qui sera analysée par la LC-MS/MS fait 250 μL . Elle est composée de 9,970 mL de l'échantillon, 10 μL de standard deutéré et 20 μL de méthanol (MeOH). Si la concentration en analytes est trop élevée, il est possible de diluer l'échantillon.

Le standard interne deutéré est spécifique à chaque analyte. Il sert à connaître les éventuelles pertes que les processus de préparation pourraient engendrer. Lors de chaque analyse, une courbe de calibration est faite grâce à des solutions contenant 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 750 et 1000 ng/L de métabolite préparées avec de l'eau d'Evian.

Les molécules présentes dans les échantillons sont ensuite séparées afin de pouvoir les analyser. Ce processus se déroule en plusieurs phases. Elles sont tout d'abord mélangées à une phase mobile afin d'être passées dans une colonne à phase stationnaire (liquid chromatography, LC). Dans ce processus, c'est le temps de passage qui est important et qui permet de déterminer les molécules.

Pour finir, après avoir traversé cette colonne, les analytes sont ensuite mis en collision dans le MS/MS à une certaine énergie afin de les briser. Le spectromètre de masse va ensuite repérer certains fragments caractéristiques de ces molécules et permettre

de les analyser. Les analyses par spectrométrie de masse en tandem ont été effectuées en mode positif et négatif en même temps.

La limite de quantification (LOQ) des métabolites du chlorothalonil pour cette méthode est de 25 ng/l. Ces mesures ont une incertitude de 20% à LOQ (45).

4.2 Analyse biologique

Trois types d'analyses biologiques ont été réalisés au cours des essais afin de contrôler qu'aucun développement biologique non désiré n'ait eu lieu. Ces méthodes consistent à mettre en culture les bactéries pour les détecter. Les caractéristiques de ces analyses sont décrites dans le **Tableau 6**.

Caractéristiques de la méthode	Escherichia coli (E. coli)	Entérocoques	Germes mésophiles aérobies (GMA)
Domaine de mesure	0 à 100 UFC	0 à 100 UFC	0 à 300 UFC
Limite de détection inférieure	0 UFC	0 UFC	0 UFC
Limite de détection supérieure	100 UFC	100 UFC	300 UFC
Estimation de l'incertitude de mesure	0,042 log UFC/100mL	0,07 log UFC/100mL	0,101 log UFC/100mL

Tableau 6 : Valeurs des limites de fonctionnement des méthodes d'analyses biologiques.

Pour plus de détails sur cette méthode d'analyse, veuillez-consulter l'annexe 3.

4.3 Analyse du carbone organique total

L'analyse du COT permet de détecter la quantité de matière organique présente dans l'eau. La matière organique dissoute est en moyenne bien plus grande que la taille moyenne d'un micropolluant. À cause de cette caractéristique, elle a tendance à boucher l'entrée des macro- et méso-pores et à empêcher les différents métabolites d'être adsorbés sur les micro-pores (46).

La méthode utilisée pour déterminer la quantité de COT est une oxydation à chaud (80°C) par rayonnement UV en présence de persulfate de sodium et en milieu acide (47). Lors de ce processus, les éléments carbonés donnent le dioxyde de carbone (CO₂). Ces éléments sont transportés grâce à un flux d'azote dans la cellule de mesure. Avant d'être dosées, elles sont passées au travers de laine de cuivre afin d'enlever les halogènes. Elles sont ensuite dosées dans un analyseur à infrarouge (47). Les caractéristiques de la méthode d'analyse du carbone organique total sont présentes dans le **Tableau 7**.

Caractéristiques de la méthode	
Domaine de mesure	0,5 à 5 mg/L
Limite de détection	0,15 mg/L
Limite de quantification	0,30 mg/
Estimation de l'incertitude de mesure	10%

Tableau 7 : Valeurs des limites de fonctionnement de la méthode d'analyse du carbone organique total.

5 Qualité des ressources à traiter

Dans le cadre de ces essais, les eaux brutes ont été analysées par le laboratoire du Service de l'eau à raison d'une à deux fois par semaine. Plus de 150 substances ont été analysées : 18 substances micropolluantes ont pu être quantifiées incluant des inhibiteurs de corrosion, substances médicamenteuses et phytosanitaires dont certains métabolites du chlorothalonil. Huit métabolites du chlorothalonil (R471811, R417888, R611553, R611965, R611968, SYN507900, SYN546872 et SYN548581) ont été suivis à fréquence d'une à deux fois par semaine. Les autres micropolluants ont été analysés à raison d'une fois par mois.

5.1 Eaux en provenance de Thierrens – Réservoir de l'Orme

Le réservoir de l'Orme est situé sur la commune de Morrens, au Nord de l'agglomération lausannoise. Il reçoit gravitairement les eaux des captages de Thierrens, de Montaubion, des sources de Morrens, de l'eau achetée à l'association de La Menthue (si besoin), et peut éventuellement recueillir les eaux depuis le réservoir de Marjolatte.

Les essais de traitement des produits de dégradation du chlorothalonil ont été menés sur les eaux en provenance de Thierrens, eaux plus particulièrement concernées par la problématique. Elles sont issues des sources de La Proveyse et de la Râpe. Les eaux de captage de Thierrens subissent une première désinfection à la Javel au niveau de la station de Thierrens, en amont de l'arrivée au réservoir de l'Orme afin d'assurer la distribution d'une eau désinfectée (et donc dépourvue de germes pathogènes) aux habitants alimentés par le tronçon reliant la station de Thierrens au réservoir de l'Orme. L'eau alimentant le réservoir peut donc contenir des traces de chlore.

Les eaux de Thierrens sont sujettes à une variation de la qualité selon la répartition entre les sources recueillies et les conditions météorologiques et environnementales.

Les eaux brutes des pilotes sont de qualité assez similaire (Tableau 8).

Pendant la période de sécheresse de juillet à octobre 2022, l'eau provenant du captage de Thierrens a été déviée pour d'autres usages, le pilote SIMA-tec a donc été mis à l'arrêt.

Qualité de l'eau brute de Thierrens selon les périodes de pilotage												
Paramètres	SIMA-tec			Nanofiltration à membranes spiralées			Opacarb® FL avec ozone			Opacarb® FL charbon seul		
	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max
Turbidité (NTU)	0,10	0,06	0,32	0,12	0,06	0,4	0,1	0,09	0,13	0,12	0,07	0,27
Absorbance UV à 254 nm (m ⁻¹)	0,55	0,43	0,65	0,58	0,11	1,59	0,58	0,54	0,7	0,67	0,98	1,78
pH	7,3	6,9	7,8	7,4	7	7,72	7,30	7,00	7,72	7,58	7,26	7,79
COT (mgC/L)	0,26	0,11	0,50	0,29	0,11	1	0,25	0,15	0,33	0,4	0,26	1
Conductivité (µS/cm)	557	548	567	557	537	571	559	540	566	556	547	564
Température (°C)	11	8	17	12	8	16	15	14	15,7	10	12,4	9
Dureté (°F)	29,8	29,7	29,9	29,3	26	30,1	26,6	26,5	26,7	28,3	26,0	29,8
Dureté Carbonatée (°F)	26,8	26,8	26,8	26,6	26,2	26,8	26,6	26,5	26,7	26,4	26,2	26,6
R471811 (ng/L)	253	63	480	219	56	465	214	57	465	224	81	343
R417888 (ng/L)	84	0	126	93	0	134	95	70	127	97	70	136

Tableau 8 : Qualité de l'eau brute, adduction de Thierrens, réservoir de l'Orme.

5.1.1 Paramètres physico-chimiques et bactériologie

L'eau du captage de Thierrens est de faible turbidité (0,1 NTU en moyenne environ) et relativement dure (27°f - 30°f de dureté totale et 26,5°f de TAC). Elle affiche un pH moyen aux alentours de 7 avec une conductivité d'environ 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Elle est sujette aux variations de températures saisonnières (8 à 17°C pour le minimum et maximum de valeur) et est pauvre en matière organique (environ 0,3 mg C/L de COT en moyenne et 0,6 m^{-1} d'absorbance UV à 254 nm (UV)).

Une analyse de LC-OCD a été effectuée en juin 2021 par le laboratoire Doc Labor et a permis de caractériser la matière organique comme majoritairement hydrophile (87%) donc plutôt à tendance réfractaire à l'adsorption [10].

Les eaux en provenance de Thierrens présentent une très faible présence bactériologique, avec moins de 10 germes aérobies mésophiles comptabilisés en moyenne, certainement en partie due à la désinfection à la Javel en amont du réservoir de l'Orme.

5.1.2 Micropolluants et métabolites du chlorothalonil

Dans cette source d'eau, six micropolluants sont présents dans plus de 60% des cas à une concentration moyenne supérieure à 10 ng/L. Parmi ceux-là, les micropolluants mesurés en plus grandes concentrations dans les eaux en provenance de Thierrens sont le R471811 systématiquement quantifié dans l'eau avec une concentration moyenne aux alentours de 220 ng/L et le R417888 qui est détecté dans l'eau dans près de 95% des cas avec une concentration moyenne de 95 ng/L. Ces résultats sont exposés sur la figure ci-après représentant la concentration en micropolluants mesurés dans la ressource (en échelle logarithmique) en fonction de leur fréquence de détection. Pour plus de lisibilité, ne sont représentées que les substances qui sont quantifiées au moins une fois au-dessus de 10 ng/L et une concentration moyenne supérieure à 1 ng/L.

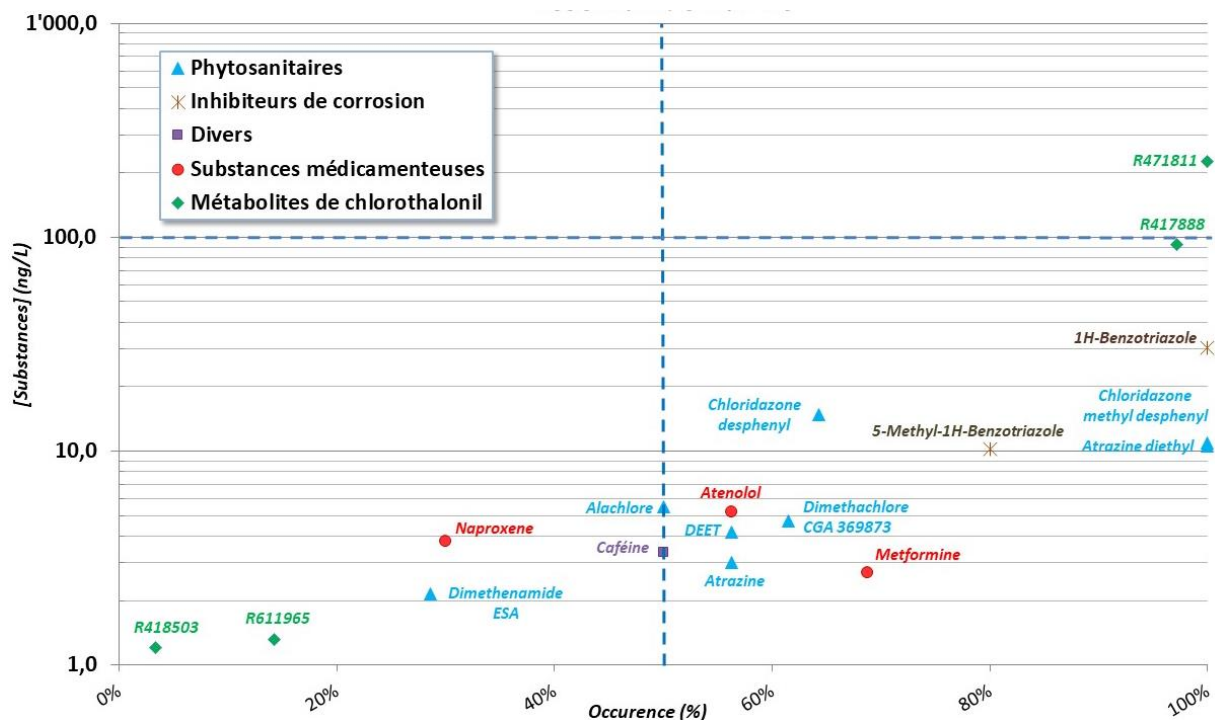


Figure 20 : Concentration en micropolluants mesurés dans l'eau en provenance de l'adduction de Thierrens en fonction de leur fréquence de détection (novembre 2020 à juin 2022).

5.2 Eau des Mossues et des Buchilles - Réservoir de Châtaignier

Le réservoir de Châtaignier est constitué des eaux des captages de Praz-Longet, les Richesses, les Mossues et les Buchilles. Comme au réservoir de l'Orme, les eaux qui arrivent au réservoir de Châtaignier ne sont pas traitées : seule une désinfection à la Javel est appliquée à l'eau afin de garantir sa qualité entre le réservoir et le consommateur. Selon des campagnes de mesures réalisées avant les essais par le laboratoire du Service de l'eau, les sources de Richesses et de Praz-Longet ne sont pas touchées par la problématique, elles ont donc été déviées. Les sources de Buchilles et de Mossues qui, quant à elles, contiennent différents métabolites du chlorothalonil constituent l'eau brute (EB) de ces études. Deux pilotes ont fonctionné avec cette eau : le pilote Opacarb® FL avec du charbon actif sous forme de micrograin fluidisé avec et sans ozonation en amont et le pilote de nanofiltration à fibres creuses NX filtration.

Le Tableau 9 résume les paramètres physicochimiques importants, la teneur en métabolites du chlorothalonil et les autres micropolluants dont la concentration est supérieure à la limite de quantification durant les périodes de tests.

Qualité de l'eau brute des Mossues et des Buchilles selon les périodes de pilotage									
Paramètres	Opacarb® FL			Opacarb® FL avec ozonation			NX Filtration		
	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max
Turbidité (NTU)	0,12	0,05	0,29	0,09	0,05	0,26	0,09	0,04	0,26
Absorbance UV à 254 nm (m ⁻¹)	0,76	0,63	0,92	0,79	0,56	1,19	0,75	0,14	1,19
pH	7,6	6,9	7,9	7,6	7,4	7,8	7,6	7,4	7,8
COT (mgC/L)	0,48	0,35	0,60	0,58	0,44	1,35	0,54	0,44	1,35
Conductivité (µS/cm)	626	590	661	625	596	656	636	584	686
Température (°C)	9	4	11	15	13	19	10	6,5	15
Dureté totale (°F)	27,3	26,5	28,1	27,6	26,8	28,5	27,8	26,8	29
Dureté Carbonatée (°F)	23,3	22,9	24	23,3	22,9	24	23,4	22,9	24,3
GMA (UFC)	6	< 5	46	9	0	27	6	0	27
R471811 (ng/L)	257	76	447	242	126	341	238	126	341
R417888 (ng/L)	307	82	454	307	143	440	304	143	454
R611553 (ng/L)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
R611965 (ng/L)	108	57	181	105	64	151	98	14	151
R611968 (ng/L)	113	69	186	112	55	188	102	0	188
SYN507900 (ng/L)	111	56	157	105	60	148	98	10	148
SYN546872 (ng/L)	41	< 10	61	37	23	53	39	23	54
SYN548581 (ng/L)	< 10	< 10	17	8	0	14	7	0	17
Aténolol (ng/L)	24	8	65	14	0	33	16	< 5	33
1H-Benzotriazole (ng/L)	17	1	36	< 10	< 10	< 10	8	< 5	36
Naproxène (ng/L)	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	8	< 5	47
Ensemble des pesticides (ng/L)	955	666	1'250	824	616	1'152	963	625	1'400

Tableau 9 : Qualité de l'eau brute, adduction des Mossues et des Buchilles, réservoir de Châtaignier.

Le pilote Opacarb® FL a fonctionné dans les conditions stables pendant toute sa durée de test d'octobre 2021 à mai 2022.

Pendant la période de sécheresse de juillet à septembre 2022, en raison du manque en eau d'alimentation, seul le pilote Opacarb® FL avec ozonation a fonctionné. Le pilote NX filtration a été mis en mode de recirculation afin d'éviter le développement biologique sur la membrane. Aucun test n'a été donc réalisé pendant cette période sur ce dernier pilote. A la fin de septembre, lorsque les sources d'eau ont à nouveau été suffisantes, le pilote membranaire a été remis en fonction. Selon les résultats d'analyses, la qualité de l'eau brute a subi de changements en COT, UV et teneurs en micropolluants.

Une analyse de LC-OCD effectuée en juillet 2022 par le laboratoire de l'Eawag a permis de caractériser la matière organique dans cette source d'eau comme majoritairement hydrophile (86,6%), donc plutôt à tendance réfractaire à l'adsorption [10].

5.2.1 Paramètres physico-chimiques et bactériologie

Les essais sans ozone avec le pilote Opacarb® FL ont été menés d'octobre 2021 à mai 2022 (hiver, printemps). La température d'opération est donc faible : 9°C en moyenne et un maximum de 11°C. Les essais avec ozonation en amont se sont déroulés de juin à novembre 2022 (été, automne). La température est alors plus élevée avec 15°C en moyenne et un maximum de 19°C.

Les eaux brutes sont de faible turbidité (< 0,3 NTU) et moyennement dures (environ 28 °f en moyenne). Elles affichent un pH moyen de 7,6 avec une conductivité moyenne d'environ 630 µS/cm.

Des pics en COT et UV ont été observés après la sécheresse durant les périodes de tests des pilotes : Opacarb® FL avec ozonation et nanofiltration à fibres creuses NX Filtration. La valeur maximale en COT mesurée est alors de 1,35 mg/L contre une valeur moyenne aux alentours de 0,5 mgC/L. La valeur maximale en UV 254 nm atteint 1,19 m⁻¹ pour une valeur moyenne d'environ 0,8 m⁻¹.

Les eaux provenant des sources des Buchilles et des Mossues présentent une très faible présence bactériologique avec moins de 10 GMA comptabilisés en moyenne. L'E. coli et l'entérocoque sont absentes des eaux brutes.

5.2.2 Métabolites du chlorothalonil et autres micropolluants

Les micropolluants mesurés en plus grande concentration dans les eaux brutes sont le R471888 quantifié dans l'eau avec une concentration moyenne aux alentours de 300 ng/L et le R417811 détecté dans l'eau avec une concentration moyenne d'environ 240 ng/L. Comme pour les valeurs en COT et en UV 254 nm, des augmentations de la teneur des métabolites ont été observées après la période de sécheresse 2022 (**Tableau 10**). Les métabolites R611965, R611968 et SYN507900 dépassent la valeur limite réglementaire de 100 ng/l pendant la sécheresse. Les autres micropolluants restent en dessous de cette limite pendant toute la durée des tests.

Métabolites	R471811	R417888	R611968	R611965	SYN507900	SYN546872
Augmentation (%)	40	44	61	43	40	17
Concentration moyenne au cours du mois octobre après la sécheresse (ng/L)	295	391	137	122	122	43
Concentration moyenne avant la sécheresse (ng/L)	211	271	85	85	87	36

Tableau 10 : Augmentation des charges en métabolites dans l'eau brute de Châtaignier après la sécheresse de 2022.

Les valeurs de l'ensemble des pesticides pendant les périodes de tests dépassent la valeur limite réglementaire de 500 ng/L.

La **Figure 21** représente la concentration en micropolluants mesurés pendant la durée de tests 2021-2022 (en échelle logarithmique) en fonction de leur fréquence de détection. Pour plus de lisibilité, ne sont représentées ici que les substances qui sont quantifiées au moins une fois au-dessus de 10 ng/l et une concentration moyenne supérieure à 1 ng/l.

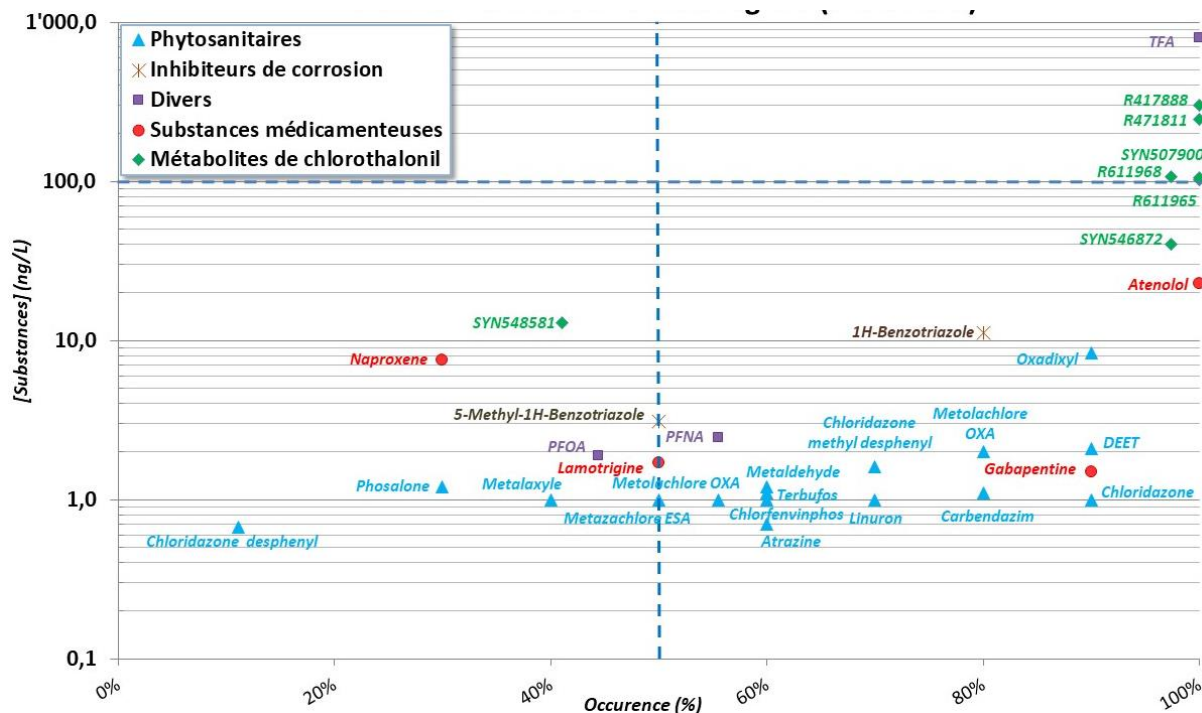


Figure 21 : Concentration en micropolluants mesurés dans l'eau en provenance des Mossues et Buchilles en fonction de leur fréquence de détection.

5.3 Comparaison de la qualité des deux sources d'eau : Thierrens / (Mossues et Buchilles)

Les sources des Mossues et des Buchilles sont plus chargées en matière organique et en métabolites du chlorothalonil que les sources de Thierrens (Figure 22). Les valeurs moyennes en UV 254 nm et en COT des sources des Mossues et des Buchilles sont de 50% et 30% plus élevées en comparaison des sources de Thierrens. Au réservoir de l'Orme, seuls les métabolites R471811 et R417888 sont quantifiés à des concentrations supérieures à 50 ng/L. Tandis qu'au réservoir de Châtaignier, ils sont cinq. La concentration moyenne en R471811 des deux réservoirs est assez similaire. Toutefois, les valeurs moyennes en métabolite R417888 sont bien différentes. Cette valeur est en dessous de la valeur réglementaire de 100 ng/L à l'Orme et dépasse deux fois la valeur limite au réservoir de Châtaignier.

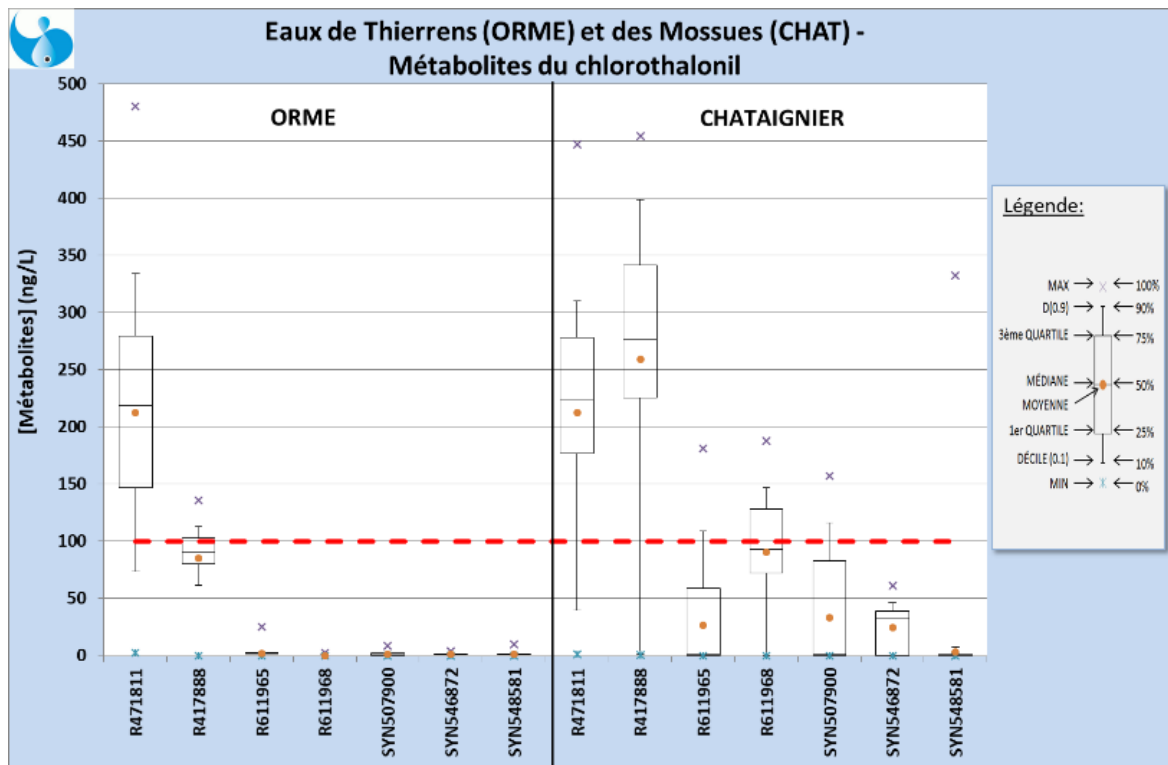
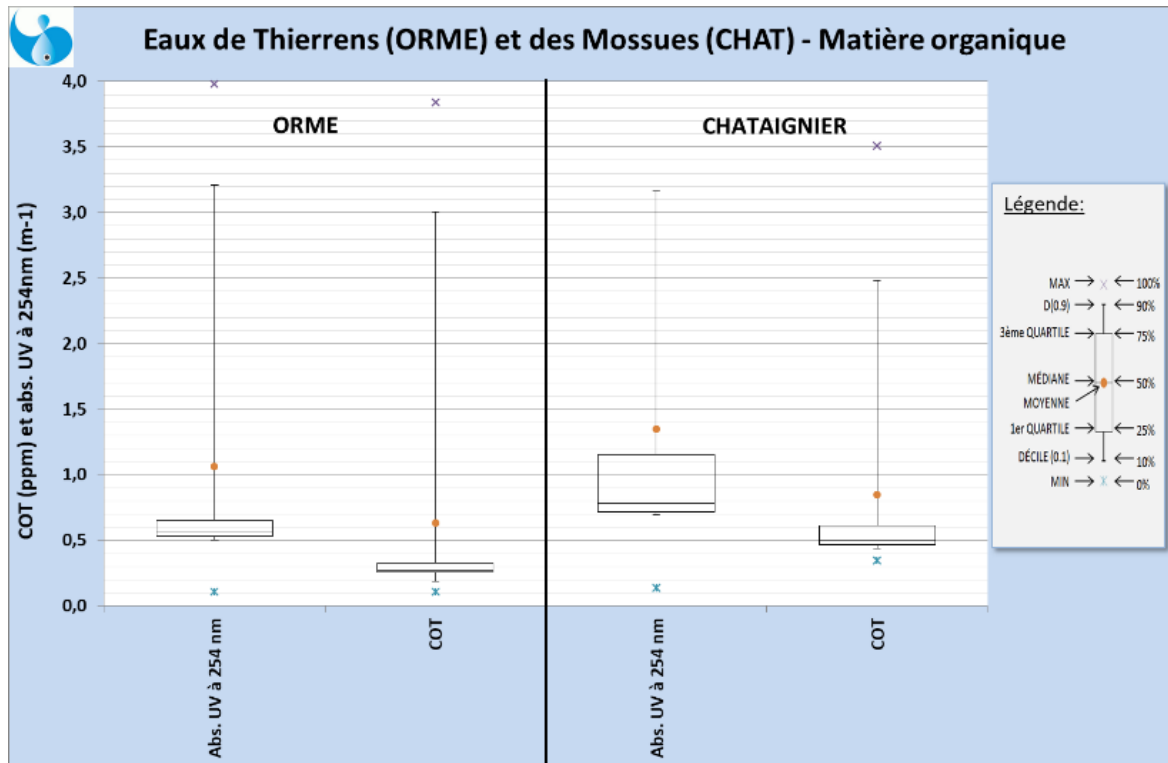


Figure 22 : Comparaison de la qualité des EB de l'Orme et de Châtaignier : boxplott de suivi de la matière organique et des métabolites du chlorothalonil.

7 Les essais préliminaires

7.1 Les batch tests de détermination des cinétiques d'adsorption sur charbon actif en micrograin

7.1.1 Description

Afin de créer un modèle de saturation du CA μ G, il est nécessaire de connaître les constantes de Freundlich. Pour ce faire, des tests en batch ont été réalisés.

Les tests ont été réalisés en deux temps. Premièrement, les tests sur les eaux de Thierrens du réservoir de l'Orme ont été réalisés avec du charbon actif Microsorb™ 400R de la marque Chemviron. Ces tests ont été réalisés dans des cuves de 15 litres avec une concentration de CA μ G variant de 1 à 50 grammes par litre d'eau. Afin que le CA μ G soit en contact de la manière la plus homogène possible avec l'eau, un agitateur réglé à environ 400 tour/min a été rajouté (**Figure 23**). Lors des premiers essais, un échantillon de 100 mL d'eau était prélevé après 0 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min, 2h et 6h pour l'analyse des métabolites. Le pH ainsi que la température étaient également relevés lors de chaque extraction.

Dans un second temps, les tests ont été faits sur les eaux du réservoir de l'Orme, des réservoirs de Bercher, du réservoir *sur le marais* d'Ogens et de l'Association de l'alimentation en eau des communes de la Broye et du Vully (ABV) afin d'avoir différentes concentrations en polluant. Les concentrations du métabolite R471811 dans ces eaux brutes sont présentées dans l'annexe 4.

Lors de ces expériences, une plus petite quantité de charbon a été utilisée afin de trouver des points de saturation de charbon et de pouvoir ainsi calculer les constantes de Freundlich. Ces expériences ont donc été réalisées dans un Erlenmeyer avec une concentration de CA μ G de 5 ou 15 mg/L. Un temps de contact un peu plus long a également été utilisé puisque les tests ont fonctionné durant 24 heures. Un échantillon pour analyse a été prélevé après 1, 6 et 24 heures.



Figure 23 : Batch tests réalisés lors de la première série de mesures.

7.1.2 Résultats des Batch tests pour déterminer la cinétique d'adsorption

7.1.2.1 Première campagne

Lors de ces tests, la cinétique d'adsorption a été mesurée. Le but est de connaître la vitesse de saturation du charbon actif pour une quantité de métabolites donnée. Pour réaliser cela, il est nécessaire de saturer du charbon actif afin de définir des ratios de saturation.

La première série de batch tests a été réalisée avec de trop grandes quantités de charbon pour arriver à trouver le point de saturation de ce dernier. Comme on peut le voir sur les courbes ci-dessous (Figure 24 et Figure 25), la concentration en métabolites du chlorothalonil atteint la limite de quantification rapidement même pour les essais avec la quantité la plus faible de charbon actif. On ne peut donc pas déterminer le point de saturation du CA μ G.

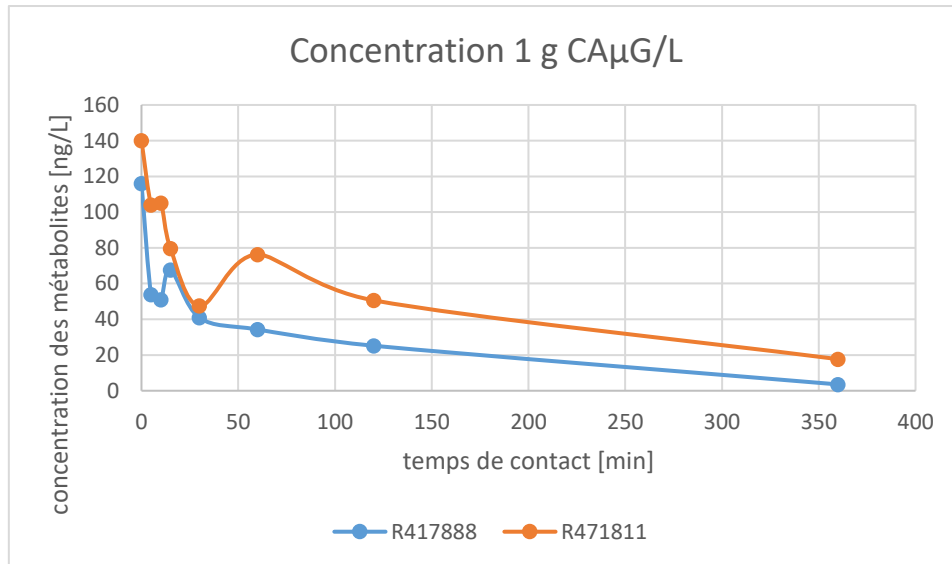


Figure 24 : Premiers essais en batch tests consistant à mesurer la concentration des métabolites R417888 et R471811 en fonction du temps de contact avec une quantité de 1 g de CAµG/L.

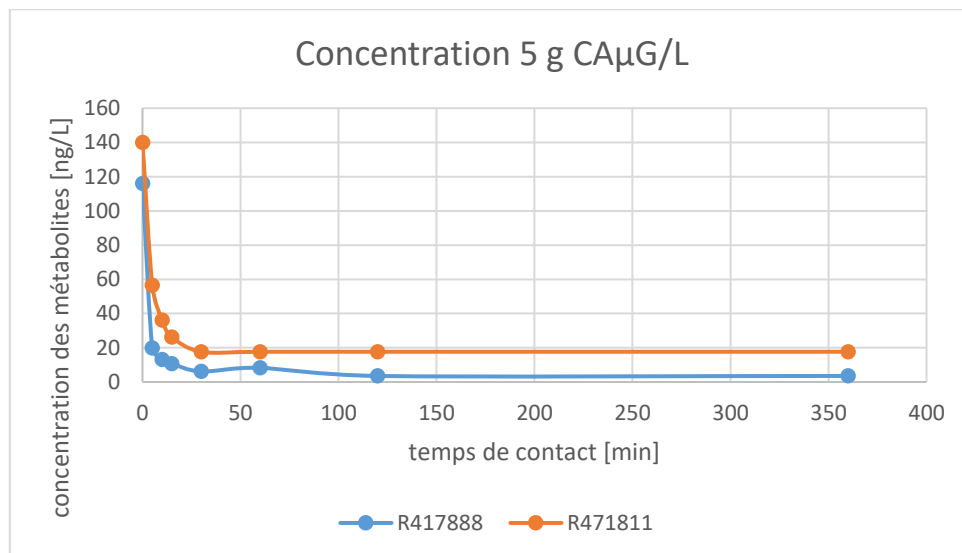


Figure 25 : Premiers essais en batch tests consistant à mesurer la concentration des métabolites R417888 et R471811 en fonction du temps de contact avec une quantité de 5 g de CAµG/L.

Les concentrations en charbon actif sont trop grandes pour pouvoir tirer des conclusions de ces essais car la quantité totale de métabolite est adsorbée. Les résultats pour des autres concentrations du charbon sont décrits dans l'annexe 5.

7.1.2.2 Deuxième campagne

Lors de ces tests, la cinétique d'adsorption a été mesurée dans le même but que les premiers essais en batch test. Les concentrations de CAµG utilisées pour ces essais sont bien plus faibles que pour les premiers essais et des eaux différentes ont été sélectionnées. Ces dernières possèdent toutes des concentrations différentes en métabolites. Grâce à ces changements, les tests ont atteint le point désiré de

saturation. Seul le métabolite R471811 est néanmoins en quantité suffisante pour avoir assez de points à l'équilibre pour en tirer des conclusions. La concentration du métabolite R417888 dans l'eau brute est faible et les résultats sont souvent sous le seuil de quantification empêchant que des conclusions puissent en être tirées.

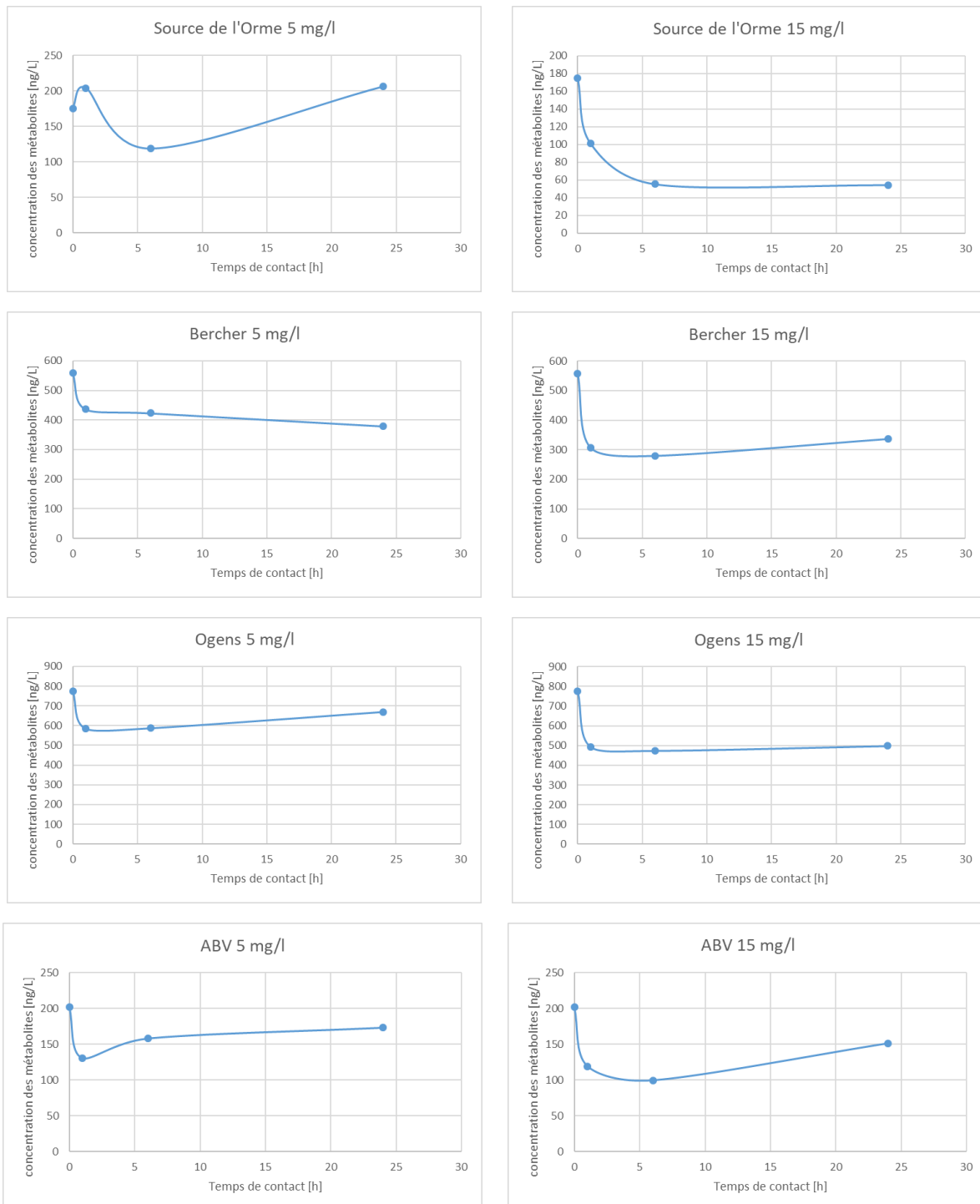


Figure 26 : Concentrations du métabolite R871811 dans les 4 eaux utilisées pour cette expérience après respectivement 0, 1, 6 et 24 heures de temps de contact pour une concentration de 5 ou 15 mg/L de CAµG.

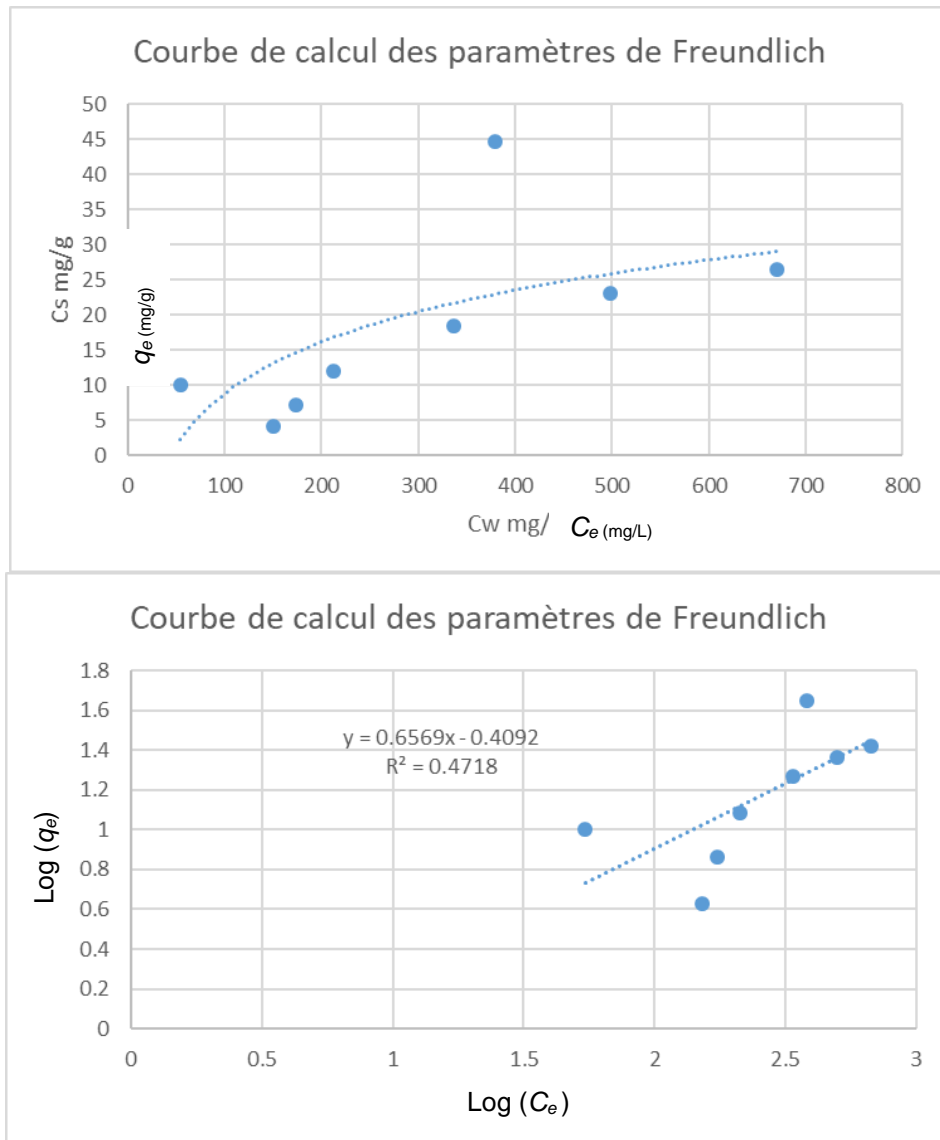


Figure 27 : Droite de calcul des paramètres de Freundlich. Les données de ces droites proviennent des résultats de la deuxième série de batch tests.

$$1/n = 0,66$$

$$K = 2,57$$

Grâce à ces résultats et en utilisant la méthode décrite dans les précédents chapitres, la capacité d'adsorption du charbon à l'équilibre q_e est trouvée (Annexe 6) et les résultats nécessaires au calcul des constantes des isothermes de Freundlich sont réunis.

Ces deux valeurs ci-dessus sont nécessaires pour utiliser le logiciel Adsorption Design Software. Néanmoins, le R^2 de la courbe de tendance obtenue (**Figure 26**) est faible et on constate facilement sur les graphiques que certains essais donnent des résultats peu probables, la concentration après 24 heures de contact avec le CA μ G ne pouvant

pas être plus élevée qu'initialement. Ces erreurs expérimentales peuvent provenir d'erreur de manipulation ou d'analyse. Ces résultats aberrants se retrouvent dans la **Figure 27**. En supprimant les deux points les plus extrêmes, de nouvelles constantes de Freundlich peuvent être calculées (**Figure 28**).

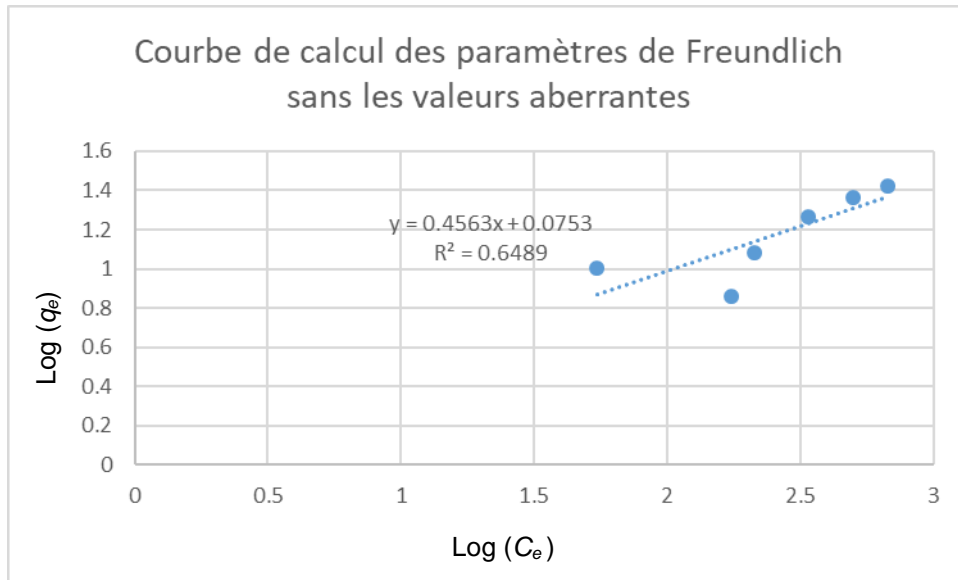


Figure 28 : Droite de calcul des paramètres de Freundlich sans les deux valeurs aberrantes trouvées lors de la deuxième série d'essais en batch tests.

$$1/n = 0,46$$

$$K = 1,19$$

Même si la droite de calibration est un peu meilleure, la corrélation entre ces données reste moyenne. Il est nécessaire de rester critique envers ces valeurs. En effet, un manque de points et de reproductibilité peut amener à un manque de fiabilité. Afin de déterminer ces constantes de manière optimale, il serait nécessaire de faire plus de tests sur une eau spécifique en faisant varier la concentration de charbon et de reproduire les tests afin de limiter les erreurs aléatoires.

Afin de déterminer quels paramètres de Freundlich utiliser pour la suite du rapport, une approximation du temps de saturation du charbon a été calculée, puis comparée aux données du pilote. La méthode de calcul suivante a été utilisée (48) :

$$\frac{Q \cdot EBCT \cdot \rho_f}{\frac{C_0}{k \cdot C_0^{1/n}}} = \alpha \quad [1.9]$$

$$\frac{\alpha}{Q} = \text{durée de vie du } \mu\text{GAC} \quad [1.10]$$

Où :

Q : débit (m^3/h)

EBCT : temps de contact avec le CA μ G (h)

ρ_f : densité du CA μ G (kg/m^3)

C_0 : concentration initiale du métabolite (mg/L)

Durée de vie théorique du CA μ G	Avant de dépasser la norme (100 ng/L)	Avant de dépasser le seuil de 75 ng/L
Durée de vie calculée avec l'ensemble des résultats de la deuxième série de batch tests.	50 jours	48 jours
Durée de vie calculée avec les résultats non aberrants de la deuxième série de batch tests de détection.	140 jours	128 jours

Tableau 11 : Durée de vie moyenne du CA μ G avant de dépasser la norme. Ce nombre de jour est calculé avec les données des deuxièmes batch tests avec et sans les valeurs corrigées. Le débit d'EB est considéré comme constant à $4 \text{ m}^3/\text{h}$.

Les données brutes estiment qu'il faudra environ 50 jours avant que les performances du charbon ne répondent plus aux objectifs fixés. Les données traitées estiment quant à elles qu'il faudra environ 140 jours avant que le CA μ G perce. Si, a priori, les données brutes se rapprochent plus de la réalité, il faut être conscient que les tests en volume réduit et en conditions non industrielles surestiment la capacité du CA μ G (49).

Il est également nécessaire de rappeler ici que les constantes K et $1/n$ sont dépendantes et donc spécifiques pour chaque matrice aqueuse et CA (11). Le fait d'avoir utilisé quatre eaux différentes, bien qu'elles possèdent des caractéristiques semblables, est donc certainement un facteur qui réduit la cohérence entre les données et explique pourquoi le R^2 est moyen.

7.2 Les batch tests de détermination de l'effet d'ozone

7.2.1 Description

Afin d'appréhender l'effet de l'ozone sur la capacité d'adsorption du charbon, des tests en batch ont été également réalisés avec du charbon actif Microsorb™ 400R et avec de l'eau brute de l'Orme.

Ces tests ont été réalisés dans des cuves de 15 litres avec une concentration de charbon de 1 gramme par litre d'eau. Afin que le charbon soit en contact de la manière la plus homogène possible avec l'eau, un agitateur réglé à environ 400 tour/min est rajouté.

De l'ozone a été injecté en continu dans les réacteurs à une dose de 1 g/h. Pour les tests blancs, un flux d'air a été injecté à la place de l'ozone (**Figure 29**). L'abattement des métabolites R471811 et R417888 a été suivi en fonction du temps d'injection de l'ozone.

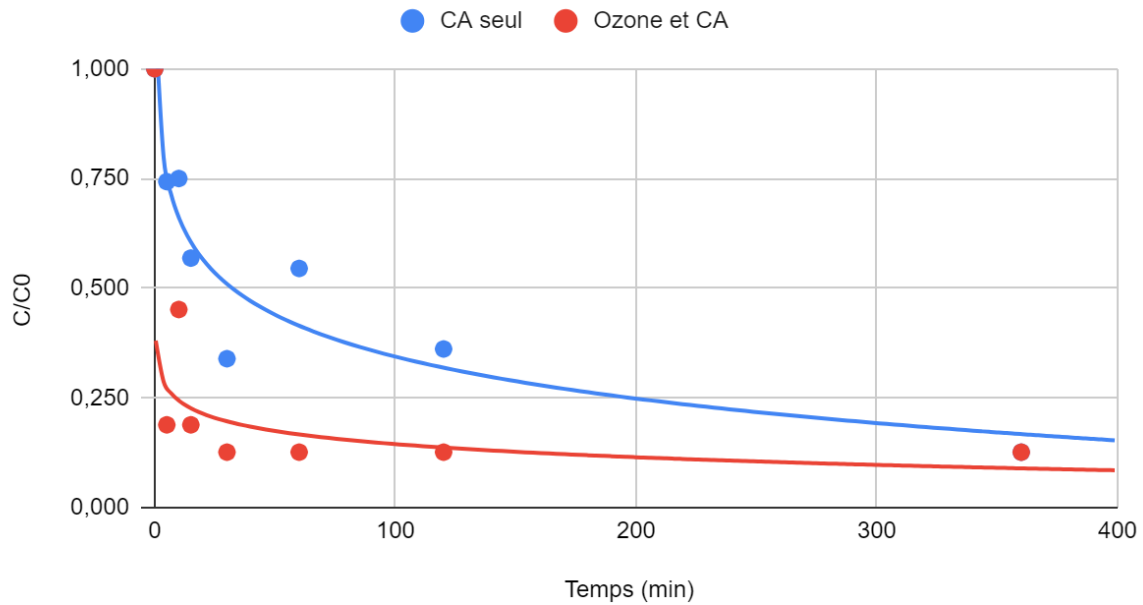


Figure 29 : Tests en batch avec ozone.

7.2.2 Résultats des batch tests avec ozone

Les résultats montrent que, avec une dose de charbon de 1 g/L, l'ozone a permis d'augmenter la capacité d'adsorption du charbon. Cette augmentation est environ 20% pour les deux métabolites R471811 et R417888 avec un temps de contact de 10 minutes.

Concentration du charbon 1 g/L - R471811



Concentration du charbon 1 g/L - R417888

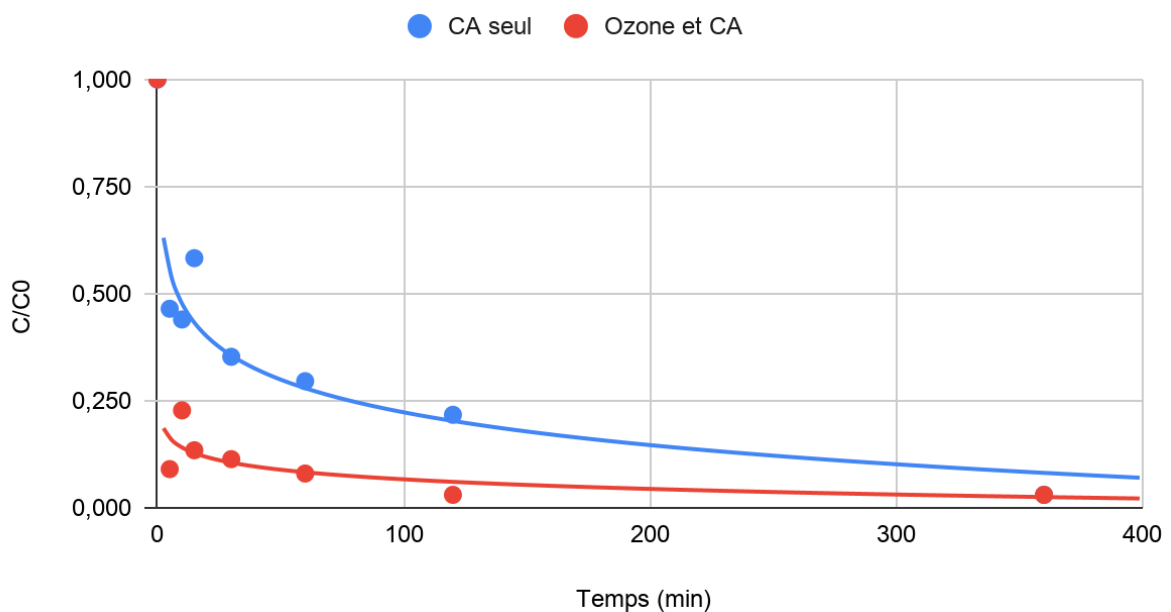


Figure 30 : Abattement des métabolites en fonction du temps.

7.3 Les essais Short Bed Adsorption (SBA)

7.3.1 Description des tests

Le test SBA est un test en laboratoire sur l'adsorption du charbon actif, développé en 1999 par T.E.T. Gillogly et al. (Journal de l'AWWA – Determining GAC bed life). Ce test a été adapté et simplifié par le CIRSEE, pour le rendre plus rapide et ainsi généraliser son utilisation. La procédure de ce test a ensuite été modifiée pour

reproduire le fonctionnement des réacteurs à charbon actif à renouvellement de media. Cette approche est brevetée sous la référence FR3114093A1, et a été présentée lors du Congrès de l'IWA en septembre 2022. Le test consiste à mettre en contact du charbon actif en grains à différents âges (différents BV) au sein de mini-colonnes avec de l'eau à tester. Les concentrations des composés R471811 et R417888 ont été mesurées à la sortie des colonnes afin de détecter les BV_p (BV au point de percée). Le test SBA tel qu'utilisé au CIRSEE est illustré sur la **Figure 31**.

Des charbons actifs CAG usagés sont utilisés pour ce procédé de test. Des quantités variées de charbon actif neuf sont ajoutées dans les colonnes de test contenant une certaine quantité de charbon actif usagé afin d'obtenir des colonnes de test de différents âges (BV).

Trois tests ont été réalisés. L'eau à traiter de chaque test passe à travers un jeu de 6 colonnes de CAG de différents âges (**Tableau 12**). Les métabolites sont quantifiés à la sortie de chaque colonne.

Colonne	Test 1 Eau brute de Châtaignier	Test 2 Eau de Châtaignier dopée en R471811	Test 3 Eau brute de Bret dopée en R471811
Colonne 1	22'000	22'000	10'000
Colonne 2	28'000	28'000	20'000
Colonne 3	34'000	34'000	30'000
Colonne 4	40'000	40'000	40'000
Colonne 5	46'000	46'000	50'000
Colonne 6	52'000	52'000	60'000

Tableau 12 : Jeux de 6 colonnes de CAG de différents âges.

La qualité des eaux à traiter des trois tests est présentée dans le **Tableau 13**. L'eau brute du réservoir de Châtaignier a été étudiée lors du test 1. Cette même eau est dopée en R471811 et cette préparation fait l'objet de l'eau à traiter du test 2. L'eau brute du lac de Bret dopée en métabolite R471811 a été utilisée lors du test 3. Cette eau est plus chargée en matière organique que l'eau de Châtaignier.

Les deux premiers tests utilisent le charbon actif Filtrasorb 400 usagé qui a été échantillonné sur la commune française de Ternay. Ce charbon actif a été utilisé pour traiter l'eau de Ternay dont la charge organique COT est similaire à celle de

Châtaignier et il a un âge de 52'000 BV. Le troisième test a été effectué avec du charbon qui a été utilisé pour l'usine de Bret (Service de l'eau de Lausanne), qui a un âge de 60'000 BV.



Figure 31 : Tests SBA réalisés au CIRSEE.

Paramètres	Test 1 Eau brute de Châtaignier	Test 2 Eau de Châtaignier dopée en R471811)	Test 3 Eau brute de Bret dopée en R471811
COD (mgC/L)	0,54	0,53	4,1
UV 254 (nm ⁻¹)	1,1	1,1	10,4
pH	7,71	7,77	7,87
TAC (°f)	22,7	22,5	12,7
Conductivité (µS/cm)	629	615	314
R471811 (ng/L)	460	1'490	1'280
R417888 (ng/L)	240	270	< 20
1H-Benzotriazole (ng/L)	94	83	76

Tableau 13 : Caractéristiques des eaux à traiter avec et sans dopage en R471811.

7.3.2 Résultats des tests SBA

Les résultats des tests SBA sont illustrés au travers des **Figure 32**, **Figure 33**, **Figure 34**.

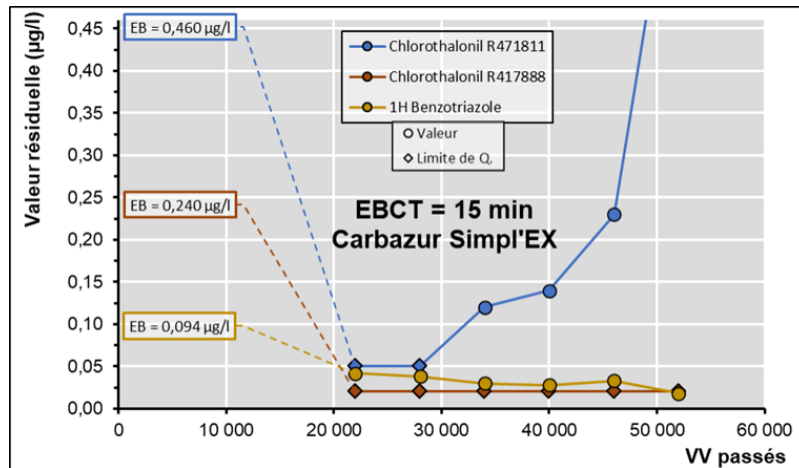


Figure 32 : Résultat du test 1 « Châtaignier sans dopage ».

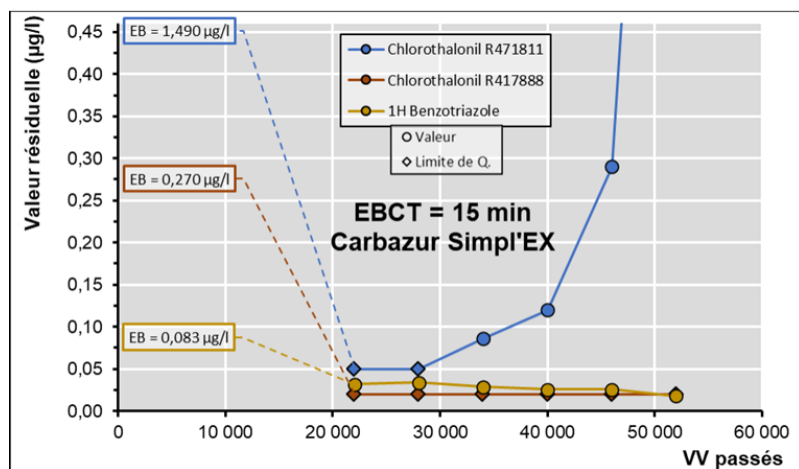


Figure 33 : Résultat du test 2 « Châtaignier avec dopage ».

La limite des 100 ng/L est atteinte après environ 35'000 et 37'000 BV pour les deux premiers tests avec et sans dopage en R471811 (Figure 32, Figure 33). Il ressort des deux premiers essais qu'avec une même matrice chimique, nous observons les mêmes comportements d'adsorption du métabolite R471811. Avec et sans dopage de 1'000 ng/L en R471811, le nombre de BV est similaire.

La concentration en R471811 dans l'eau à traiter est environ trois fois plus élevée pour le test avec dopage. Il en découle que la teneur de ce métabolite adsorbée par gramme de charbon actif doit donc être plus élevée pour le test avec dopage.

Le composé 1H-benzotriazole est détecté dans les eaux à traiter des deux tests. L'adsorption pour ce composé est satisfaisante (< 50 ng/l) pour les BV jusqu'aux 50'000 BV.

Pour le troisième test, la limite des 100 ng/L est atteinte après environ 42'000 BV. La capacité du charbon de Bret est légèrement supérieure que celle du charbon Filtrasorb

400 de Ternay. Le CAG de Bret a vu de l'eau déjà partiellement épurée de sa matière organique. En outre, la matière organique a subi une oxydation en amont et a peut-être laissé des sites d'absorption libres sur le charbon.

L'adsorption pour le composé 1H-benzotriazole lors du test 3 est satisfaisante (< 50 ng/l) pour les BV jusqu'aux 60'000 BV.

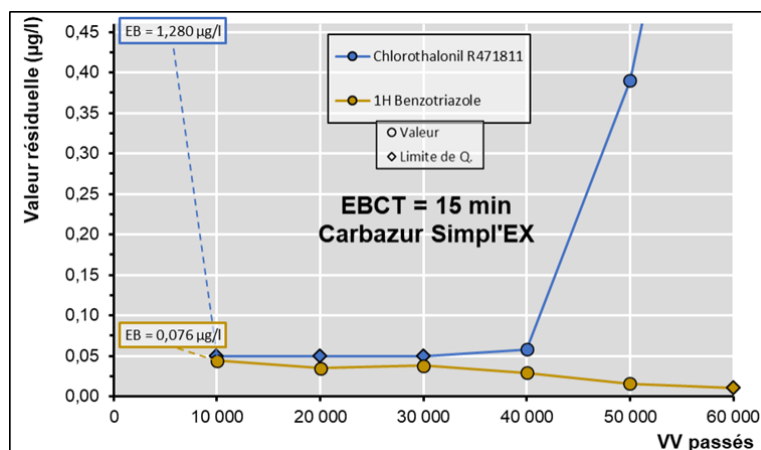


Figure 34 : Résultat du test 3 « Bret avec dopage ».

7.4 Les essais préliminaires de filtration sur nanofiltration à fibres creuses Mexplorer

7.4.1 Description

L'entreprise NX Filtration a développé et mis sur le marché une nouvelle technologie de filtration membranaire. Les membranes employées présentent des performances intermédiaires entre celles des membranes d'ultrafiltration et de nanofiltration conventionnelle.

Ces membranes à fibres creuses offrent un seuil de coupure de 400 Da (Figure 36) ou de 800 Da mais ce dernier seuil n'a pas été testé dans le cadre de nos essais. Elles permettent l'élimination de certaines substances micropolluantes selon leurs caractéristiques intrinsèques, mais dans une moindre mesure que des membranes de nanofiltration conventionnelle spiralée.

Evidemment, les seuils de coupure étant plus lâches sur ce type de membrane, la rétention des sels est plus faible, ce qui permet de limiter voire de s'affranchir de l'étape de reminéralisation en aval de la filtration par rapport à la nanofiltration conventionnelle.

Elle se distingue aussi d'une membrane conventionnelle spiralée par sa résistance au contre-lavage et à l'emploi de chlore/Javel régulier. Elle fonctionne également à une pression d'alimentation plus faible (de l'ordre de 4 à 6 bars, contre 7 à 12 bars pour une nanofiltration spiralée), ce qui réduit les consommations énergétiques. Enfin, la nanofiltration sur fibres creuses présente l'avantage de pouvoir être positionnée en direct sur l'eau brute après une étape de préfiltration garantissant la protection des membranes (sous réserve que la qualité d'eau brute permet un passage en direct sur les membranes). L'emploi de la nanofiltration directe peut permettre de simplifier une filière de traitement, car comparé à une nanofiltration conventionnelle spiralée, elle nécessitera des étapes de prétraitement ainsi que de post-traitement réduites.



Figure 35 : Essais préliminaires sur le pilote MExplorer (NX Filtration)

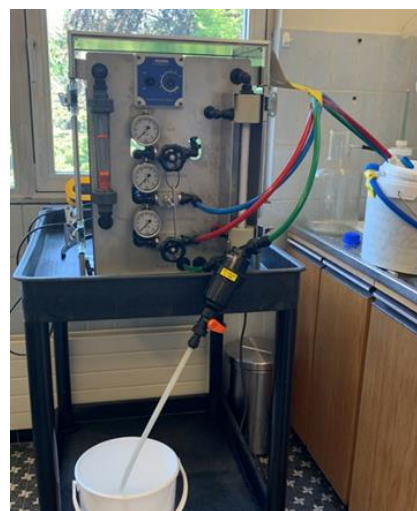


Figure 36 : Membrane 400 Da employée pour les tests préliminaires (MExplorer)

Afin de valider la pertinence de cette technologie novatrice, le Service de l'eau a fait le choix de mener des essais préliminaires sur une petite unité de laboratoire (MExplorer) (**Figure 35**) pour valider la pertinence de la mise en œuvre d'un pilote industriel. Cette unité miniature permet la filtration sur un étage de filtration via une membrane protégée par un préfiltre 100 microns.

Une première campagne d'essais a été effectuée sur l'unité laboratoire au regard de la problématique du chlorothalonil et de ses métabolites couplée à la problématique de réduction de la dureté de l'eau. Les essais ont été effectués sur les eaux en provenance de Thierrens, eaux identifiées comme pertinentes pour le suivi des

performances liées à la problématique. Les eaux ont été prélevées le 24 août et les essais ont été menés entre les 25 et 27 août 2020.

Les tests ont été réalisés à différentes pressions d'alimentation (P) (1 à 5 bar) et vitesses tangentielles (aussi appelées vitesses) (V) (0,4 à 0,9 m/s) ainsi qu'à différents taux de conversion (33 à 88%). Les taux de conversion ont été simulés en concentrant l'eau par évacuation du perméat et renvoi du concentrât dans le bac d'eau à traiter. La concentration de l'eau est représentée ici par le facteur de concentration (FC). L'objectif est ici de définir la configuration optimale : meilleures performances versus optimisation des coûts (CAPEX et OPEX).

Les différents paramètres d'exploitation expérimentés sont récapitulés dans le **Tableau 14**.

Nous avons tout d'abord fait varier la pression d'alimentation (P) de la membrane. La pression de filtration appliquée sur la membrane est liée au flux de filtration ($L/h/m^2$). En effet, plus cette pression est conséquente, plus le temps de filtration (pour un même débit d'alimentation et une même surface membranaire) sera réduit, et donc plus le débit d'eau filtrée sera conséquent. La technologie fonctionne industriellement à une pression de 5 bars environ. Cette première campagne de mesures a donc notamment permis de comparer indirectement différents flux d'exploitation. Ce dernier paramètre a pour objectif principal de réduire le nombre de membranes installées (et donc les coûts d'investissement). L'augmentation du flux pour une même pression d'alimentation tend à dégrader les performances de rétention de la membrane.

Nous avons ensuite fait varier la vitesse tangentielle / de recirculation dans le but d'optimiser le process en termes d'énergie consommée. L'augmentation de la vitesse tangentielle tend à faire augmenter les performances de rétention. Ce phénomène s'explique par l'effet de polarisation à la surface des fibres, c'est-à-dire par une augmentation des concentrations en solutés en surface et donc une augmentation de leur passage dans le perméat (soit une réduction des performances). La vitesse de recirculation va créer un effet de « balayage » des concentrations en surface de la membrane pour qu'elles ne s'y accumulent pas. Néanmoins, cette augmentation de la vitesse accroît la consommation énergétique.

Nous avons, dans une dernière campagne de tests, fait évoluer le taux de conversion (R). Ce dernier, aussi appelé taux de récupération, correspond à la part de perméat

produit (le restant étant du concentrât à évacuer sinon à traiter). Ainsi, plus le taux de conversion est élevé, plus le débit de perméat filtré est important et moins le débit de concentrât sera important. En revanche, l'augmentation du taux de conversion induit une diminution du pouvoir de rétention des membranes. Il conviendra ici de faire le bon compromis entre la qualité de l'eau traitée et la gestion du concentrât.

Le protocole d'essais est consultable en annexe 7 de ce rapport.

Essais MExplorer - 25 au 27 août 2020 – Matrice des paramètres d'exploitation									
Tests	Paramètres	Q _{EB} (L/h)	Q _{perméat} (L/h)	P (bar)	V (m/s)	FC	R (%)	T(°C) début / fin de manip.	Flux à 20°C (Lmh)
Variation de la pression d'alimentation (P)	P = 1 (bar)	83	0,23	1	0,5	1	0	13,8 / 13,9	6,0
	P = 2,5 (bar)	83	0,5	2,5	0,5	1	0	13,8 / 13,5	12,0
	P = 4 (bar)	83	1,2	4	0,5	1	0	10,5 / 14,5	31,5
	P = 5 (bar)	83	1,45	5	0,5	1	0	13,3 / 15,7	34,9
Variation du facteur de concentration (FC)	FC = 1	83		4	0,5	1	0	14,5 / 14,6	26,0
	FC = 1,5	83	1,14	4	0,5	1,5	33	14,7 / 14,7	26,2
	FC = 2	83	1,16	4	0,5	2	50	14,7 / 15,2	28,5
	FC = 4	83	1,29	4	0,5	4	75	15,4 / 16,0	24,4
	FC = 10	83	1,17	4	0,5	10	87,5	17,1 / 19,0	26,0
Variation de la vitesse (V)	V = 0,42 (m/s)	70	1,03	4	0,42	1	0	13,5 / 13,8	23,9
	V = 0,66 (m/s)	110	1,11	4	0,66	1	0	14,5 / 14,7	25,2
	V = 0,9 (m/s)	150	1,11	4	0,9	1	0	15,1 / 15,2	24,8

Tableau 14 : Essais MExplorer – Matrice des paramètres d'exploitation.

7.4.2 Résultats

7.4.2.1 Paramètres physico-chimiques

Les résultats de l'eau brute ainsi que des eaux traitées lors des différentes campagnes de mesures ont été reportés dans le **Tableau 15** et le **Tableau 16**.

L'eau brute en provenance des sources de Thierrens est une eau pauvre en matière organique (0,4 ppm de COT en moyenne), peu turbide (< 0,5 NTU) mais plutôt dure (23 °f de TAC et 28°f de dureté totale en moyenne).

Nous n'avons pas pu effectuer la mesure de l'eau brute pour comparaison des performances pour des raisons de stabilité de la mesure chimique dans le temps et

notamment pour des paramètres de type matière organique qui imposent un traitement dans les 24h. Nous avons reporté ici les statistiques relatives à l'eau sur laquelle les essais ont été réalisés. Les valeurs de concentrations moyennes ont été employées pour le calcul des rendements. Ces derniers sont donc à prendre avec précaution mais ils indiquent toutefois la tendance entre les différentes configurations de paramètres testées.

Les valeurs de COT des eaux traitées ne sont pas à prendre en compte dans la comparaison. Elles sont très élevées et suggèrent que le rinçage de la glycérine que contenait la membrane n'a pas été suffisant (le débit de filtration étant faible). La membrane aurait dû être rincée sur une durée plus longue avant démarrage des tests. La diminution progressive des concentrations en COT est d'ailleurs observable au fur et à mesure des essais.

Les mesures d'absorbance UV présentent des rendements qui oscillent entre 20 et 80% selon les configurations testées.

La dureté est éliminée entre 40 et 70-80% selon la configuration. Les concentrations importantes dans le concentrât sont visibles à l'œil nu (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).



Figure 37 : Photo du perméat et du concentrât - pilote MExplorer.

Il ressort de ces essais que la rétention est améliorée avec :

- l'augmentation de la pression ;
- l'augmentation de la vitesse tangentielle (ou de recirculation) ;
- la diminution du taux de conversion (ou facteur de concentration).

Essais MExplorer - 25 au 27 août 2020 – Concentrations chimie														
Essais 400 Da	UV 254 (nm/m)	COT (mg C/L)	Turbidité (NTU)	pH	Dureté carb. (°f)	Dureté totale (°f)	Hydrogéné-carbonate (mg/L)	Conductivité (µS/cm)	Calcium (mg/L)	Chlorures (mg/L)	Magnésium (mg/L)	Potassium (mg/L)	Sodium (mg/L)	Nitrates (mg/L)
EB min.	0	0,2	0,04	7,0	13,5	17,6	213,5	386	59	7,6	7	0,6	2,7	9,6
EB moy.	0,5	0,4	0,10	7,6	23,3	27,9	287,8	490	91,8	11,6	12,1	0,8	4,7	27,2
EB méd.	0,4	0,4	0,11	7,7	23,6	27,6	294,0	503	90,2	11,8	12,1	0,8	4,4	27,6
EB max.	2,8	0,8	0,41	8,2	25,8	39,1	311,7	573	130,7	23,7	16,3	1,7	7,8	51,6
P = 1 (bar)	0,4	11,2	0,12	7,6	12	11,7	143,4	248	40,2	3,7	4	1,1	6,8	11,1
P = 2,5 (bar)	0,1	6,8	0,06	7,0	7,9	6,3	93,3	150	21,6	2,2	2,1	1,3	6,5	7
P = 4 (bar)	0,1	8,6	0,11	6,9	6,3	5,1	73,8	125	17,5	1,9	1,8	1	5,9	5,8
P = 5 (bar)	0,1	5,5	0,07	6,8	6	4,6	69,5	114	16	1,8	1,6	0,9	5,2	5,3
FC = 1	0,1	4,8	0,11	6,8	5,9	4,5	68,3	110	15,5	1,7	1,5	0,9	5,6	5,5
FC = 1,5	0,1	3,9	0,14	6,9	7,2	5,8	84,2	140	19,8	2	2	0,7	4,7	6,6
FC = 2	0,1	3,6	0,16	7,0	8,4	7,6	99,4	163	26	2,3	2,6	0,7	4,7	7,5
FC = 4	0,2	3,5	0,14	6,8	9,9	9,6	117,1	206	32	3,3	3,8	0,5	3,9	10,3
FC = 10	0,3	3,5	0,14	6,9	13,6	16,4	162,3	317	49,3	8	9,9	0,3	2,6	24,5
V = 0,42 (m/s)	0,1	3,5	0,24	6,9	6,5	5,1	76,3	125	17,4	1,8	1,9	0,8	5,2	5,9
V = 0,66 (m/s)	0,1	3,5	0,10	6,9	6,8	5,6	79,3	135	18,7	2,2	2,3	0,8	5,2	7,1
V = 0,9 (m/s)	0,2	3,7	0,11	6,8	7	6,1	82,4	144	19,8	2,6	2,8	0,2	4,9	8,3

Tableau 15 : Bilan des essais MExplorer - paramètres chimiques.

Essais MExplorer – 25 au 27 août 2020 – Abattement des paramètres physico-chimiques														
Essais 400 Da	Abs. UV 254 nm/ m	COT mg C/l	Turbidité NTU	pH	Dureté carb.°f	Dureté totale°f	Hydrogéo-carbonate mg/l	Conductivité µS/cm	Calcium mg/l	Chlorures mg/l	Magnésium mg/l	Potassium mg/l	Sodium mg/l	Nitrates mg/l
P = 1 (bar)	18%	-2703%	-20%	0%	48%	58%	50%	49%	56%	68%	67%	-38%	-45%	59%
P = 2,5 (bar)	78%	-1588%	40%	8%	66%	77%	68%	69%	76%	81%	83%	-63%	-38%	74%
P = 4 (bar)	72%	-2060%	-10%	10%	73%	82%	74%	74%	81%	84%	85%	-25%	-26%	79%
P = 5 (bar)	82%	-1268%	30%	10%	74%	84%	76%	77%	83%	84%	87%	-13%	-11%	81%
FC = 1	72%	-1098%	-10%	11%	75%	84%	76%	78%	83%	85%	88%	-13%	-19%	80%
FC = 1,5	80%	-863%	-40%	9%	69%	79%	71%	71%	78%	83%	83%	13%	0%	76%
FC = 2	78%	-798%	-60%	8%	64%	73%	65%	67%	72%	80%	79%	13%	0%	72%
FC = 4	68%	-765%	-40%	10%	58%	66%	59%	58%	65%	72%	69%	38%	17%	62%
FC = 10	46%	-780%	-40%	10%	42%	41%	44%	35%	46%	31%	18%	63%	45%	10%
V = 0,42 (m/s)	76%	-773%	-140%	10%	72%	82%	74%	74%	81%	84%	84%	0%	-11%	78%
V = 0,66 (m/s)	72%	-778%	0%	10%	71%	80%	72%	72%	80%	81%	81%	0%	-11%	74%
V = 0,9 (m/s)	70%	-835%	-10%	10%	70%	78%	71%	71%	78%	78%	77%	75%	-4%	69%

Tableau 16 : Bilan des essais Mexplorer – paramètres chimiques – rendements.

7.4.2.2 Micropolluants

Le Service de l'eau a analysé 174 substances micropolluantes par LC-MS/MS et en a quantifié 7 au cours de la campagne de mesures. Parmi huit métabolites du chlorothalonil analysés par le laboratoire, deux ont été quantifiés : le R471811 et le R417888.

Le tableau ci-après détaille les concentrations en micropolluants mesurés.

Essais MExplorer - 25 au 27 août 2020 – Concentrations micropolluants							
	1H-Benzotriazole (ng/L)	Chloridazon desphenyl (ng/L)	Chloridazon methyl desphenyl (ng/L)	Naproxene (ng/L)	Methyl-1H-benzotriazole (ng/L)	R417888 (ng/L)	R471811 (ng/L)
LQ	5	5	5	10	5	25	25
EB	9	35	13	37	nd	100	365
P = 1 (bar)	20	18	nd	nd	5	Nd	28
P = 2,5 (bar)	25	20	nd	34	22	Nd	nd
P = 4 (bar)	45	20	nd	37	13	Nd	nd
P = 5 (bar)	nd	22	nd	46	12	Nd	nd
FC = 1	30	27	8	nd	12	Nd	nd
FC = 1.5	24	29	8	22	7	Nd	nd
FC = 2	45	31	9	nd	7	Nd	nd
FC = 4	25	33	11	nd	39	Nd	nd
FC = 10	29	37	13	15	11	15	83
V = 0,42 (m/s)	25	29	8	18	9	6	26
V = 0,66 (m/s)	36	31	10	29	18	10	44
V = 0,9 (m/s)	24	31	10	nd	20	10	56

*nd : non détecté

Tableau 17 : Bilan des essais MExplorer – micropolluants.

Peu de rétention est observée sur les micropolluants suivants : 1H-Benzotriazole, Chloridazon desphenyl, Chloridazon methyl desphenyl, Methyl-1H-benzotriazole. Les légères variations semblent plutôt liées à l'incertitude de mesure. En outre les concentrations relevées sont relativement proches de la limite de quantification.

Dans le cas des deux métabolites du chlorothalonil quantifiés, de bons rendements d'abattement sont obtenus avec plus de 75% de rétention sur la membrane. La rétention semble plus franche pour ces deux molécules que pour les autres substances quantifiées. Ceci peut s'expliquer notamment par la taille des molécules. En effet, les

deux métabolites présentent des masses molaires plus conséquentes et seraient alors mieux retenus sur les fibres de la membrane pour le seuil de coupure de 400 Da.

Les masses molaires des molécules quantifiées sont reportées dans le tableau suivant. Elles sont comprises entre 120 et 350 g/mol environ.

Essais MExplorer - 25 au 27 août 2020 – Caractéristiques des micropolluants quantifiés							
	1H-Benzo-triazole	Chloridazon desphenyl	Chloridazon methyl desphenyl	Naproxene	Methyl-1H-benzotriazole	R417888	R471811
Formule chimique	C ₆ H ₅ N ₃	C ₄ H ₄ ClN ₃ O	C ₅ H ₆ ClN ₃ O	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	C ₁₄ H ₁₄ N ₆	C ₈ Cl ₃ N ₂ O ₄ SH ₃	C ₈ H ₄ Cl ₃ N ₂ NaO ₅ S
Masse molaire (g/mol)	119,12	145,55	159,57	230,26	266,3	329,6	347,6

Tableau 18 : Caractéristiques des micropolluants quantifiés dans les eaux de Thierrens.

7.4.3 Conclusions

Ces essais préliminaires ont montré que les métabolites du chlorothalonil sont bien éliminés, avec plus de 75% de rétention, sur la membrane à fibres creuses dont le seuil de coupure est de 400 Da.

Les performances de la filtration sont améliorées dans les cas suivants :

- augmentation de la vitesse tangentielle (ou de recirculation) - au prix d'une augmentation des consommations en énergie (coûts d'opération) ;
- diminution du taux de conversion (ou facteur de concentration). - au prix d'une augmentation du nombre de membranes installées (coûts d'investissement).

Il paraît désormais pertinent de poursuivre les essais sur des installations de taille semi-industrielle dans des conditions réelles et sur du long terme.

Il conviendra au travers de ces prochains essais de déterminer la configuration de paramètres la plus adaptée du point de vue de la qualité du perméat mais aussi en termes de coût d'opération. Il sera également nécessaire d'approfondir les conditions et contraintes en termes de gestion des concentrats.

8 Les pilotes de traitement

8.1 Pilote charbon actif en grain

Le pilote a été conçu en collaboration avec le bureau SIMA-tec GmbH basé en Allemagne. Les essais ont été effectués de septembre 2021 à décembre 2022 au réservoir de l'Orme sur la commune de Morrens, avec les bureaux d'étude RWB et CSD Ingénieurs. L'unité pilote est composée de quatre séries de dix colonnes en verre fritté contenant 10 cm de charbon actif en grain Filtrasorb® 400 de Chemviron chacune. Chaque série de 10 colonnes simule donc la filtration sur 1m de hauteur de charbon (sur 2,4 cm de diamètre). Il est possible de mettre deux groupes de 10 mini-colonnes en série pour simuler jusqu'à 2m de charbon. La fiche technique du charbon est jointe en annexe 8.



Figure 38 : Pilote CAG à l'Orme.

L'installation permet d'échantillonner tous les 10 cm de charbon pour suivre les performances et évolutions au sein du lit, et ainsi tracer les courbes de percée au regard notamment de la problématique d'élimination des métabolites du chlorothalonil.

Une pompe alimente une bache d'alimentation commune aux quarante mini-colonnes. Chaque série de dix colonnes est alimentée par une pompe dédiée (sauf dans le cas de la mise en série de 2 x 10 colonnes où la deuxième série de dix colonnes est alimentée directement par l'eau traitée sortie de la première série).

Une étape de préfiltration à 100 μm est positionnée en amont des colonnes afin d'assurer la protection contre les divers éléments particulaires, en sachant que le pilote ne permet pas d'effectuer de rétrolavage sur ses colonnes.

Non employé à ce jour, le pilote bénéficie d'un système de dopage en amont.

Lors de ce pilote, seules les deux premières colonnes ont été exploitées, individuellement, à des vitesses de filtration de 7 et 4 m/h pour un temps de contact de 8 et 15 min au total respectivement.

Les analyses physico-chimiques et de micropolluants ont été réalisées de manière hebdomadaire.

8.2 Pilote charbon actif en micro-grain fluidisé

Le pilote de charbon actif en micro-grain repose sur la technologie Opacarb[®] FL, brevetée et proposée à la commercialisation par Veolia, repose sur la mise en contact de l'eau à traiter avec un lit de charbon actif fluidisé (**Figure 39**) au sein d'un ouvrage de traitement assurant d'une part l'élimination de micropolluants, et d'autre part, la séparation du charbon et de l'eau traitée. Il peut être couplé à un processus d'ozonation afin d'en améliorer les performances. Un pack lamellaire placé en sortie de pilote permet de retenir les éventuelles fines de CA μG qui pourraient s'échapper du système et ainsi de s'éviter tout autre traitement (**Figure 40**).

Ce procédé permet de travailler avec un temps contact de 5 à 20 minutes et une vitesse hydraulique comprise entre 20 et 40 m/h selon la granulométrie des charbons et les conditions de fonctionnement retenues.

Le changement de la température impacte le temps de contact sur le charbon. En effet, plus la température de l'eau baisse plus sa viscosité augmente. Lorsque la viscosité de l'eau augmente, le lit de CA μG s'expande et par conséquent, le temps de contact augmente.

Lors d'une utilisation industrielle, le charbon est remplacé petit à petit afin de maintenir un BV constant et donc de stabiliser les performances. Aucun ajout ou soustraction de charbon n'a été appliqué pendant la phase de tests afin de déterminer le nombre de BV, mesurer l'épuisement du charbon et obtenir des résultats le moins lentement possible.

Le procédé Opacarb® FL adsorbe les micropolluants et la matière organique grâce à du CAμG en lit fluidisé. Il peut fonctionner avec du CAμG seul ou avec ozonation en amont.



Figure 39 : Pilote Opacarb® FL, (1) coffret électrique, (2) bas de la colonne du pilote contenant le charbon, (3) moniteur permettant de consulter les données des sondes en temps réel.

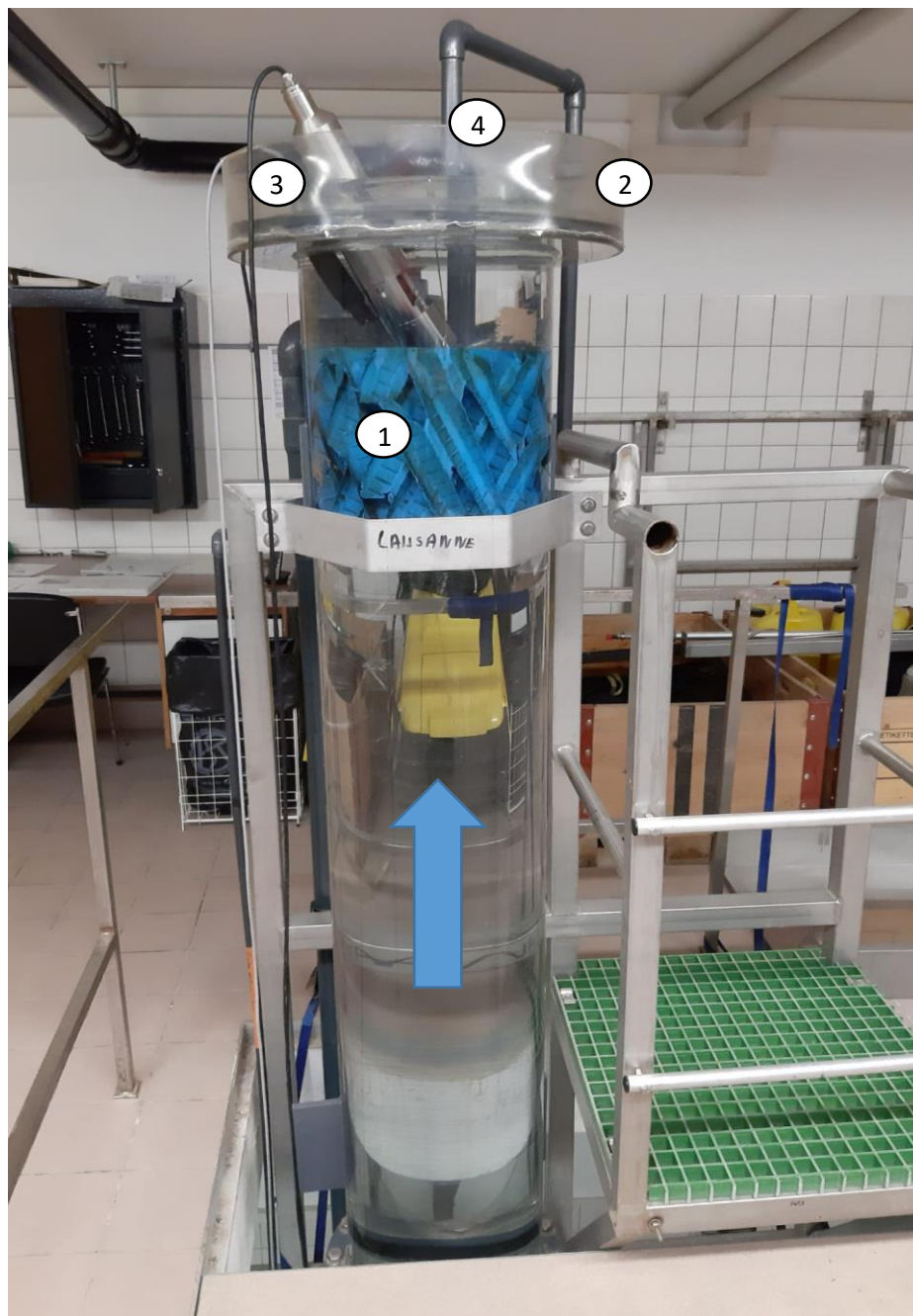


Figure 40 : Sommet du pilote Opacarb® FL, (1) pack lamellaire, (2) collerette de sortie de pilote, (3) sondes de sortie, (4) tuyauterie permettant de rajouter du charbon neuf dans le pilote.

8.2.1 Fonctionnement du réacteur à charbon fluidisé sans ozone

L'EB arrive dans une cuve tampon afin d'assurer un débit constant à la pompe qui injecte l'eau dans le pilote. Un débitmètre est installé à l'entrée du pilote afin d'avoir une supervision du volume d'eau ayant traversé le pilote ainsi que du débit instantané. L'eau est ensuite injectée dans le pilote à sa base grâce aux crépines qui empêchent le charbon de remonter en amont du pilote. L'EB remonte ensuite dans le lit de charbon fluidisé. En haut de la colonne se trouve un pack lamellaire qui empêche les particules

de charbon qui auraient pu remonter de sortir du pilote. L'eau est récupérée à la sortie dans une goulotte périphérique et peut être considérée comme traitée (Figure 41).

Afin de s'assurer de la bonne marche du pilote, des sondes fixes ont été installées en amont et en aval du pilote. Les données sont relevées toutes les minutes et sont stockées via un enregistreur de données. Ces sondes mesurent le pH, la température et la turbidité en entrée et le pH, la température, la turbidité et l'absorbance UV à 254 nm en sortie.

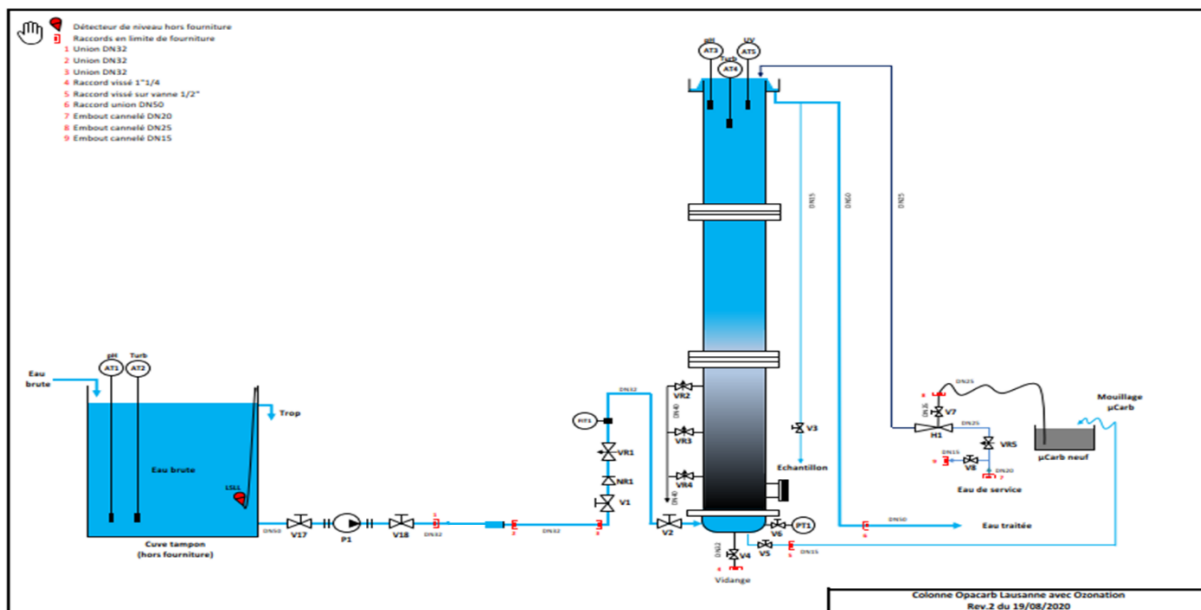


Figure 41 : Schéma de fonctionnement de l'Opacarb® FL.

8.2.2 Fonctionnement du réacteur à charbon fluidisé avec ozone

Lorsque l'ozoneur est activé, l'ozone est injecté dans l'eau brute via un injecteur Venturi puis entre dans une colonne de contact (temps de contact d'environ 30 s) puis la colonne en charbon actif CA μ G. L'eau traitée est récupérée à la sortie du lit de charbon. Le fonctionnement de ce procédé est décrit dans la Figure 42.

L'ozone est produit par décharge électrique, via un générateur de type CT 15 fourni par OZONE-SERVICE (Figure 43), qui utilise un flux d'oxygène fourni par un concentrateur d'oxygène qui utilise de l'air prélevé dans l'environnement. Le générateur peut produire de 2 à 16 g/h d'ozone.

satisfaisantes, un détecteur d'ozone portable et des masques de protection respiratoire sont à disposition en entrée de local.

Un évent est installé au sommet de la colonne de contact afin de collecter tout le gaz qui n'est pas dissous dans l'eau. Ce gaz est ensuite acheminé vers une colonne de destruction contenant du charbon actif mouillé.

Le bon fonctionnement de ce procédé est assuré par le maintien d'une fluidisation minimale du lit de charbon actif.

8.2.3 Paramètres de fonctionnement du réacteur à charbon fluidisé aux réservoirs de l'Orme et de Châtaignier

Le pilote Opacarb[®]FL est conçu pour fonctionner avec un débit allant de 2 à 4 m³/h avec une charge de 100 kg du charbon.

Les paramètres de fonctionnement des pilotes réalisés sur les réservoirs de l'Orme et de Châtaignier sont exposés dans le tableau ci-dessous.

Dans le cadre des essais au réservoir de l'Orme, seuls 50 kg de CA_μG ont été mis en œuvre afin de limiter la durée des essais. Pour la même raison, le pilote a fonctionné au débit maximum, 4 m³/h. Cela implique un temps de contact de 3,3 minutes (à 10°C) ce qui est plus faible que ce qui est recommandé par le fournisseur (5 à 20 minutes). Ce choix doit être pris en compte dans l'analyse des résultats, car le pilote ne peut pas exprimer son plein potentiel épuratoire.

Dans un deuxième temps, le pilote Opacarb[®] FL a été exploité sur le réservoir de Châtaignier avec des conditions plus standard : un temps de contact de l'ordre de 10 minutes et une vitesse de passage de 20 m/h.

Lors des campagnes d'ozonation en amont, une concentration en ozone dissous de 1 ppm a été visée.

Du charbon actif micro-grain Microsorb[™] 400R de Chemviron (Annexe 9) a été mis en œuvre lors de l'ensemble des campagnes d'essais avec le pilote. Ce media est un charbon régénéré. Il offrirait un bon compromis entre les performances et le prix (réduction de l'ordre de 30% du coût du renouvellement par rapport au charbon neuf).

Paramètres	Réservoir de l'Orme		Réservoir de Châtaignier	
	Opacarb® FL charbon actif seul	Opacarb® FL avec ozonation en amont	Opacarb® FL charbon actif seul	Opacarb® FL avec ozonation en amont
Débit (m3/h)	4	4	2	2
Vitesse (m/h)	40	40	20	20
Temps de contact (min)	3,3 (à 10°C)	3,3 (à 10°C)	9 (à 9°C)	8 (à 15°C)
Type de charbon actif	Microsorb™ 400R	Microsorb™ 400R	Microsorb™ 400R	Microsorb™ 400R
Quantité de charbon actif (kg)	50	50	100	100
Diamètre intérieur du réacteur (cm)	38	38	38	38
Longueur du réacteur (m)	6	6	4	4
Dosage d'ozone (ppm)	-	1	-	0,92

Tableau 19 : Conditions de fonctionnement des pilotes Opacarb® FL avec et sans ozonation en amont aux réservoirs de l'Orme et de Châtaignier.

8.3 Pilote nanofiltration / osmose inverse basse pression NF/OIBP



Le pilote OIBP/NF (Orme) (Figure 44) a été mis à disposition par l'Entreprise Wamax et a été exploité de janvier à décembre 2021 en collaboration avec le bureau d'étude CSD Ingénieurs. Il s'agit d'une installation sommaire où seule la vitesse de recirculation du concentrât final en tête de filière a pu être modifiée. Ainsi, le pilotage a été réalisé sans pouvoir influencer directement le taux de conversion, le débit d'alimentation et la répartition sur les étages, ni non plus la pression d'alimentation.

Figure 44 : Pilote NF/OIBP Wamax.

L'objectif principal de ces essais était d'appréhender les performances de rétention des métabolites du chlorothalonil et de comparer l'efficacité de différentes membranes spiralées sur le marché au regard de cette problématique.

En outre, des mesures ont été mises en œuvre (manomètres et rotamètres) en cours d'essai afin de mieux comprendre la répartition de l'hydraulique sur le pilote et donc d'interpréter les performances obtenues. Cet essai devrait faire l'objet d'une mise en application plus poussée pour affinement ultérieur des résultats et définition des paramètres avantageux à appliquer.

Plusieurs membranes de 4 pouces à différents seuils de coupure (Annexe 10) ont été mises en œuvre sur le pilote afin d'en comparer les performances : Ultra-low Pressure RO de Keensen, ESPA-4 de Hydranautics, FilmTec™ NF 90 et FilmTec™ NF 270 de DuPont (**Tableau 20**).

Membrane	Surface de la membrane [m ²]	Flux du perméat gpm [m ³ /j]	Rejet minimum de sel [%]
Keensen	7,9	2'200 (8,3)	99,5
ESPA-4	7,4	2'350 (8,9)	99,2 (99,0 minimum)
FilmTec™ NF90	7,6	2'000 (7,6)	98,7
FilmTec™ NF270	7,6	2'500 (9,5)	> 97,0

Tableau 20 : Caractéristiques des membranes de NF/OIBP testées.

La membrane Keensen a été fournie avec le pilote par le fournisseur. Les trois autres membranes ont été sélectionnées selon leur seuil de coupure et en prenant compte les caractéristiques physiques des substances à retenir, à savoir que les masses molaires des métabolites du chlorothalonil sont d'environ 330 et 348 g/mol pour le R417888 et le R471811 respectivement. En outre, ces trois dernières membranes sont, à ce jour, bénéficiaires de certifications pour l'emploi en production d'eau potable dans certains pays d'Europe voisine (telles que l'Attestation de Conformité Sanitaire (ACS) pour la France ou le Kiwa pour les Pays-Bas). Chaque membrane a été testée sur une durée d'environ deux à trois mois.

Le pilote met en œuvre trois membranes sur une configuration à deux étages (deux membranes sur le premier étage puis une sur le deuxième étage). Il est alimenté à une dizaine de bars par une pompe de gavage haute pression permettant de produire environ 900 L/h de perméat. La pression résiduelle sur le réseau remplace une éventuelle pompe basse pression en amont de la pompe haute pression.

Les installations de filtration haute pression (environ 10 bars) ont été mises en œuvre sur les eaux à traiter, après un simple préfiltre à cartouche de 5 µm, l'unité n'étant pas employée sur du long terme (essais brefs de deux à trois mois).

Le pilote effectue automatiquement toutes les 6 heures un flush, mais aucune lessive chimique ne peut être réalisée sur cette installation.

Dans le cadre de nos essais, une injection d'anti-scalant a été mise en œuvre en amont du pilote membranaire afin de limiter la précipitation des sels qui pourraient dégrader et réduire les performances hydrauliques des membranes employées.

Les prélèvements ont été effectués sur l'eau à traiter, le perméat final aux deux étages ainsi que le concentrât du deuxième étage. Aucune analyse n'a pu être réalisée sur les étages intermédiaires.

Les concentrâts sont chargés en métabolites et nécessitent une gestion particulière comme par exemple un rejet vers une STEP ou un traitement in situ adapté. Le rejet du concentrât dans le milieu naturel doit être examiné par les autorités locales.

8.4 Pilote membranaire de nanofiltration à fibres creuses

Le pilote membranaire de nanofiltration à fibres creuses est développé par l'entreprise NX Filtration et est en exploitation à partir de février 2022. Cette unité pilote permet de travailler dans des conditions de fonctionnement industrielles. Les résultats obtenus lors des essais pourront ainsi être utilisés afin de dimensionner une installation à l'échelle réelle.

Ce pilote met en œuvre une membrane dnF40 (**Figure 45**) qui est une membrane de nanofiltration directe, à fibres creuses, à base de polyéthersulfone modifié, avec un seuil de coupure de 400 Da.

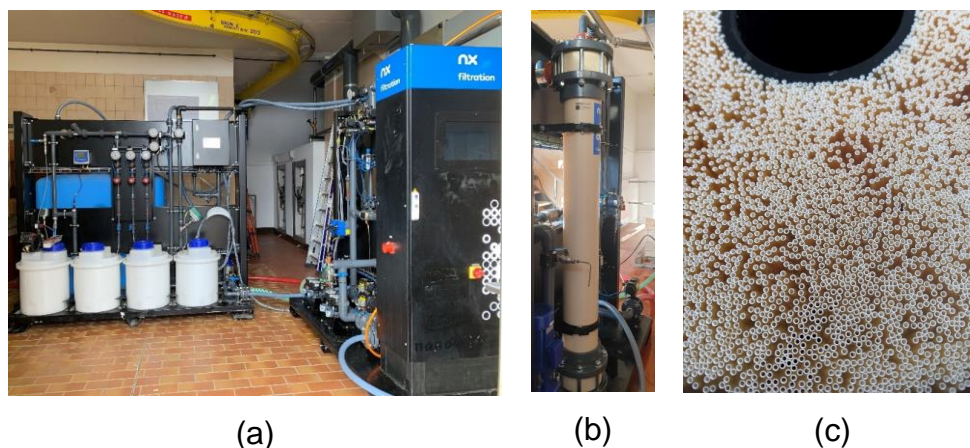


Figure 45 : (a) Le pilote NX Filtration à Châtaignier, (b) Le module dnF40, (c) Les fibres creuses.

La membrane fonctionne avec le mode 'inside-out' (**Figure 46**). La pression transmembranaire est de 6 bars maximum. Un préfiltre à 200 μm en amont protège la membrane. Afin de limiter le colmatage de la membrane, les sens de filtration 'Top-Bottom' et 'Bottom-Top' sont alternés automatiquement. Après chaque cycle de filtration (2h ou 4h) les lavages hydrauliques et à air sont enclenchés automatiquement. A chaque changement de teste, un lavage basique à l'eau de Javel suivi par un lavage acide est réalisé automatiquement après enclenchement manuel de l'opérateur.

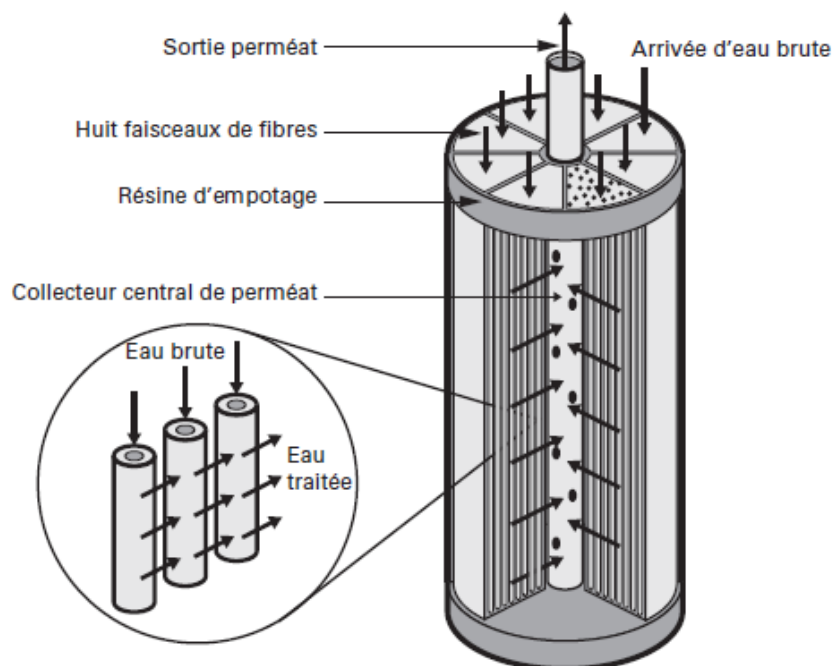


Figure 46 : Fonctionnement 'inside-out'.

Le Tableau 21 ci-dessous résume les caractéristiques du module membranaire mis en œuvre. Le pilote est automatisé et peut être contrôlé à distance.

dNF40	
Matière	PES modifié
Seuil de coupure	400 Da
Surface membranaire	43 m ²
Charge	Négative à pH=7
Diamètre intérieur des fibres	0.7 mm
Mode de filtration	Inside-Out, mode tangentiel
Abattement des bactéries	> 6 log
PTM Maximum	6 bars
pH de fonctionnement	2 à 12

Tableau 21 : Caractéristiques du module membranaire WMC200 dNF40.

Différents paramètres de travail ont été examinés afin de trouver la meilleure configuration du système. Jusqu'à décembre 2022, douze tests ont été réalisés selon le plan exposé dans le Tableau 22. Les tests se déroulent en trois phases. Les tests n°1 à 5 (Phase 1) comparent l'effet du taux de conversion de la membrane sur l'abattement des métabolites du chlorothalonil et d'autres micropolluants. Les tests n°4 et n°6 examinent l'effet du flux. Les tests n°4 et n°7 sont les tests de vitesse tangentielle. Les tests n°4 et n°8 étudient l'effet de la durée du cycle de filtration. Les tests n°9 à 12 (Phase 3) permettent l'optimisation des paramètres précédemment testés et de trouver le besoin de lavage chimique de la membrane. Ces derniers ont permis de valider la

réétention avec des concentrations en métabolites plus conséquentes. En effet, ils ont été réalisés lors de la période d'augmentation de la charge organique et en micropolluants après la sécheresse.

Les métabolites du chlorothalonil ont été analysés dans l'eau brute, le filtrat, le concentrât et dans la boucle de circulation du système, à raison de deux fois par semaine. Les paramètres physicochimiques et microbiologiques ont été analysés hebdomadairement. Une analyse complète des micropolluants et des paramètres physico chimiques a été réalisée pour chaque test.

En fin de pilotage, la membrane a été autopsiée afin d'observer son état après un an d'exploitation et de valider la fréquence et le type de chimie appliquée. Aucun dépôt ou colmatage n'a été observé sur la membrane au cours de l'autopsie.

Paramètres	Phase 1					Phase 2			Phase 3			
	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7	Test 8	Test 9	Test 10	Test 11	Test 12
Flux (l/m ² h)	20	20	20	20	20	20	25	20	20	20	20	20
Vélocité (m/s)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Rendement (%)	50	70	80	85	90	85	85	85	85	80	70	90
Cycle de filtration (h)	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4	4	4
Fréquence de lavage chimique (toutes les X semaines)	2	2	2	2	2	2	2	2	0	0	0	0
Durée de test (semaine)	2	2	2	2	2	2	2	2	6	2	2	1
Débit d'alimentation (m ³ /h)	1,70	1,20	1,05	0,98	0,92	1,00	1,24	1,00	1,0	1,10	1,20	0,92
Débit du filtrat (m ³ /h)	0,84	0,84	0,84	0,83	0,86	0,84	1,05	0,84	0,85	0,83	0,83	0,86
TMP (bar)	3-6	3-6	3-6	3-6	3-6	3-6	3-6	3-6	3-6	3-6	3-6	3-6
Perméabilité (l/m ² hbar)	6,70	6,80	7,10	7,60	7,00	7,90	8,05	8,02	7,5	7,6	7,45	7,4


 Paramètres de changement

Tableau 22 : Plan des tests du pilote de nanofiltration à fibres creuses (NX Filtration).

9 Résultats des pilotes

9.1 Pilote charbon actif en grain

9.1.1 Abatement des paramètres physico-chimiques

Les mesures physico-chimiques de l'eau réalisées montrent que le charbon actif ne retient pas les différents sels présents dans l'eau.

Les mesures en UV et en COT ont été effectuées pour chaque colonne de charbon actif sur chacune des lignes de test. Pour simplifier, les valeurs obtenues sont groupées lors de l'interprétation de résultats (Figure 47). Comme le métabolite R471811 perce avant le métabolite R471888, nous présentons dans le graphique l'évolution de l'UV et du COT en fonction de la percée du métabolite R471811.

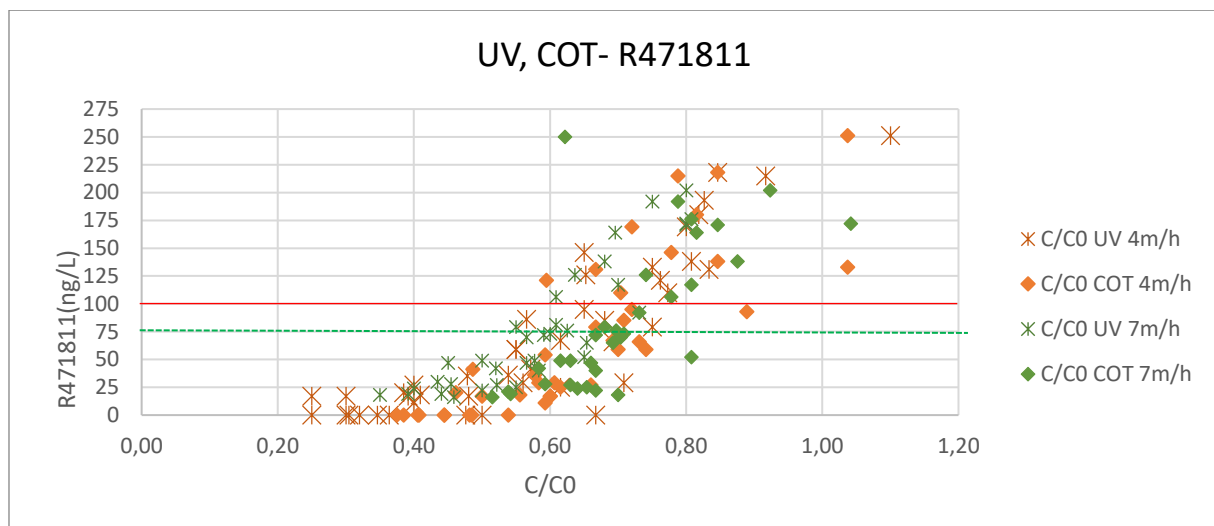


Figure 47 : Evolution UV et COT des deux lignes de test.

Les rapports C/C_0 en UV et en COT des eaux traitées augmentent au fil du temps. De faibles valeurs en UV dans l'eau brute ne permettent pas des mesures de grande précision.

Pour la ligne 1, lorsque le rapport C/C_0 en UV atteint une valeur de 0,58 environ et le rapport C/C_0 en COT atteint une valeur de 0,70 environ, la concentration en R471811 dans l'eau traitée atteint l'objectif du traitement de 75 ng/L. Lorsque le rapport C/C_0 en UV dépasse la valeur de 0,60 environ et le rapport C/C_0 en COT dépasse la valeur de 0,75 environ, la concentration en R471811 dans l'eau traitée dépasse la valeur limite de la norme de 100 ng/L.

Pour la ligne 2, lorsque le rapport C/C_0 en UV atteint une valeur de 0,65 environ et le rapport C/C_0 en COT atteint une valeur de 0,70 environ, la concentration en R471811 dans l'eau traitée atteint l'objectif du traitement de 75 ng/L. Lorsque le rapport C/C_0 en UV dépasse la valeur de 0,75 environ et le rapport C/C_0 en COT dépasse la valeur de 0,8 environ, la concentration en R471811 dans l'eau traitée dépasse les 100 ng/L.

Comme les sondes UV sont souvent installées en amont et en aval des systèmes de traitement de l'eau, le rapport C/C_0 en UV semble être un indicateur rapide et pratique de l'état de la percée des métabolites.

9.1.2 Abatement des métabolites du chlorothalonil et d'autres micropolluants

Les métabolites du chlorothalonil sont bien adsorbés par le charbon actif en grain Filtrasorb® 400. Deux lignes de test avec deux vitesses de passage différentes ont été examinées, la ligne 1 avec 7 m/h et la ligne 2 avec 4 m/h.

La Figure 47 montre les courbes de percée des deux métabolites R471811 et R417888 pour chaque ligne de test. Sur le graphique, on peut voir que le métabolite R471811 perce bien avant que le métabolite R417888.

Le métabolite R417888 reste en dessous du seuil réglementaire de 100 ng/L à 365'000 BV pour la ligne 1 et à 415'000 BV pour la ligne 2. A ces BV, la capacité d'abattement du charbon actif pour le métabolite R417888 est à 50% environ pour les deux lignes. La quantité de ce métabolite dans l'eau brute des sources de Thierrens est assez faible, aux alentours de 100 ng/L. Avec des sources d'eau plus chargées en R417888 (à Châtaignier par exemple), les capacités en BV_p au point de percée pour ce métabolite devraient être plus faibles.

L'abattement des métabolites sur différentes longueurs du lit de charbon (différents temps de contacts) a été examiné pour les deux lignes. Pour chaque ligne, lorsque le temps de contact change, la capacité d'adsorption du charbon est influencée, c'est pour cette raison que les points de données sur les courbes de percée sont assez dispersés (Figure 48).

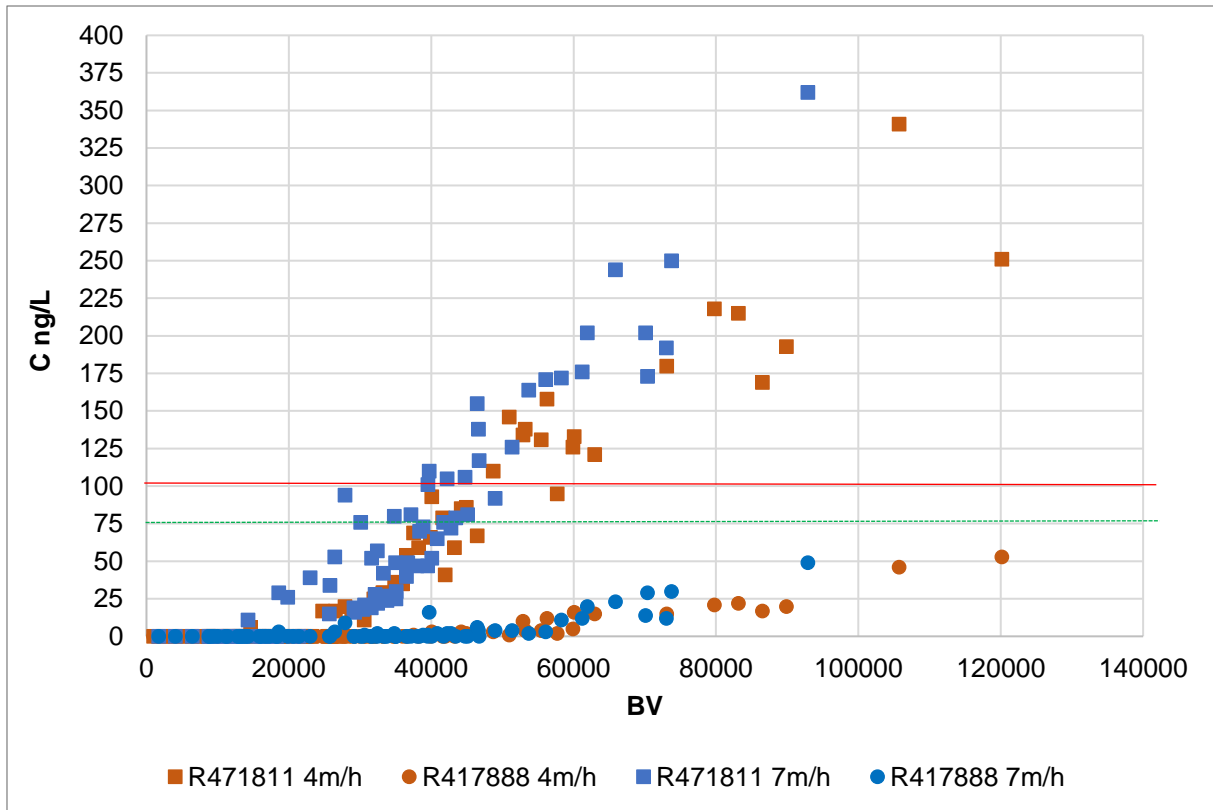


Figure 48 : Coubes de percée des lignes 1 et 2.

L'abattement du métabolite R471811 dépend du temps de contact et de la vitesse de passage.

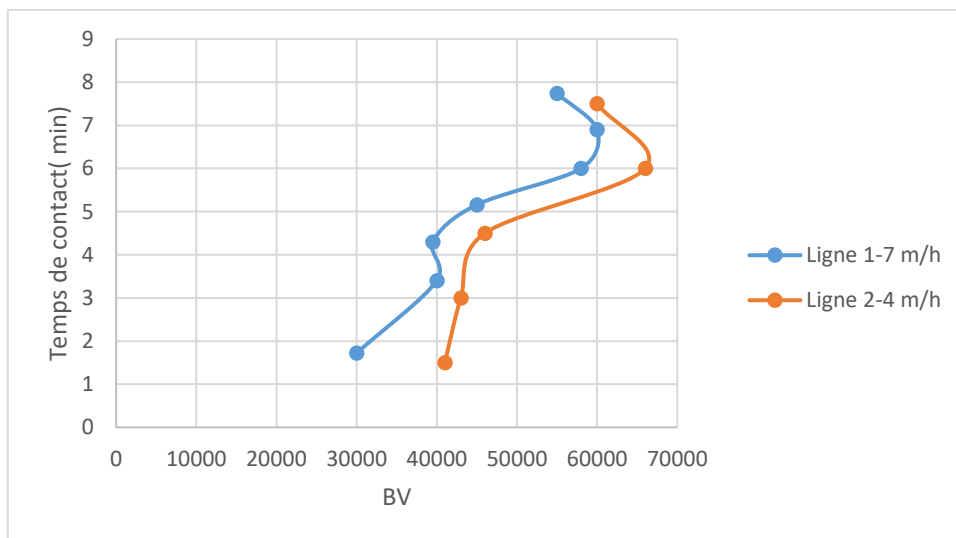


Figure 49 : BV_p pour le métabolite R471811 en fonction du temps de contact Ligne 1 et Ligne 2.

Les résultats montrent que, pour une même vitesse de passage et avec des temps de contact jusqu'à 6 minutes, la capacité d'adsorption du charbon en BV au point de percée du métabolite R471811 augmente en fonction du temps de contact. Dans cette plage, lorsque le temps de contact est doublé, la capacité d'adsorption du charbon

augmente d'environ 45% pour les deux lignes. Après 6 minutes de temps de contact, il n'y a plus d'augmentation du BV_p (Figure 49). Le pilote SIMA-tec a été arrêté pendant environ 4 mois pendant la sécheresse de l'année 2022. Un relargage des colonnes de charbon déjà percées pourrait avoir influencé la capacité d'adsorption des colonnes pas encore percées sur la même ligne de test. Ceci peut donc influencer notre interprétation de résultats pour les temps de contact supérieurs à 6 minutes.

La vitesse de passage n'influence que légèrement la capacité du charbon. La ligne 2 dont la vitesse de passage est environ deux fois plus petite a des capacités BV_p et q pour le métabolite R471811 environ 10 % supérieure uniquement (Figure 49 et Figure 50).

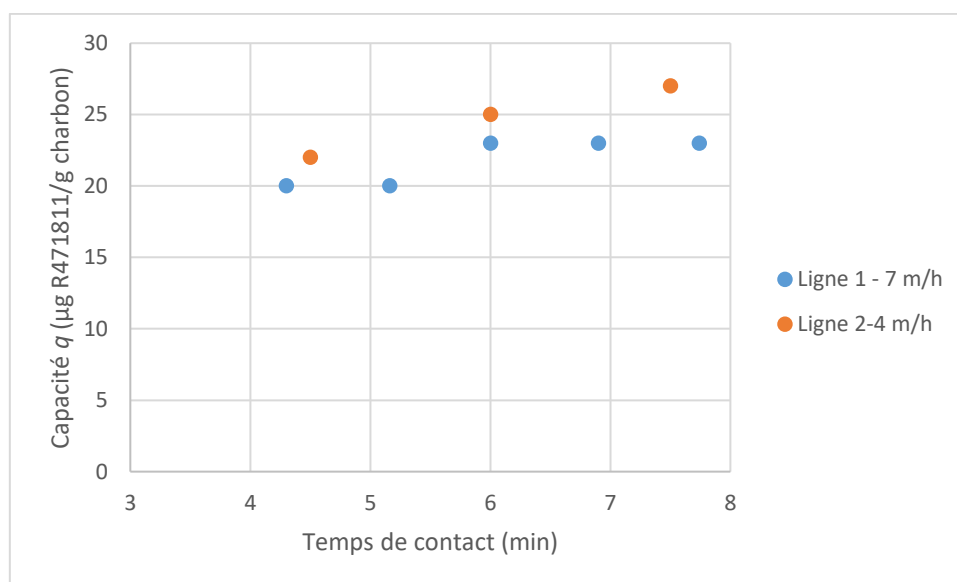


Figure 50 : Capacité q au point de percée pour le métabolite R471811 des deux lignes de tests.

9.2 Pilote charbon actif en micrograin fluidisé avec et sans ozonation au réservoir de l'Orme

9.2.1 Abattement des paramètres physico-chimiques et microbiologiques

La charge organique relativement faible dans l'eau brute et l'eau traitée ne permet pas des mesures d'absorbance UV à 254 nm et de COT de grande précision. Les résultats nous permettent tout de même de mettre en rapport ces mesures avec l'abattement des métabolites. Comme le métabolite R471811 perce avant le métabolite R417888, nous présentons dans la figure 50 l'évolution de l'UV et du COT en fonction de la percée du métabolite R471811.

Quant à la charge minérale, le charbon actif ne modifie pas la composition en sels minéraux de l'eau.

9.2.2 Abatement des métabolites du chlorothalonil et d'autres micropolluants

Les résultats montrent que les métabolites du chlorothalonil sont éliminés efficacement par le charbon actif en micrograin Microsorb™ 400R en lit fluidisé, seul et avec de l'ozone (Figure 52).

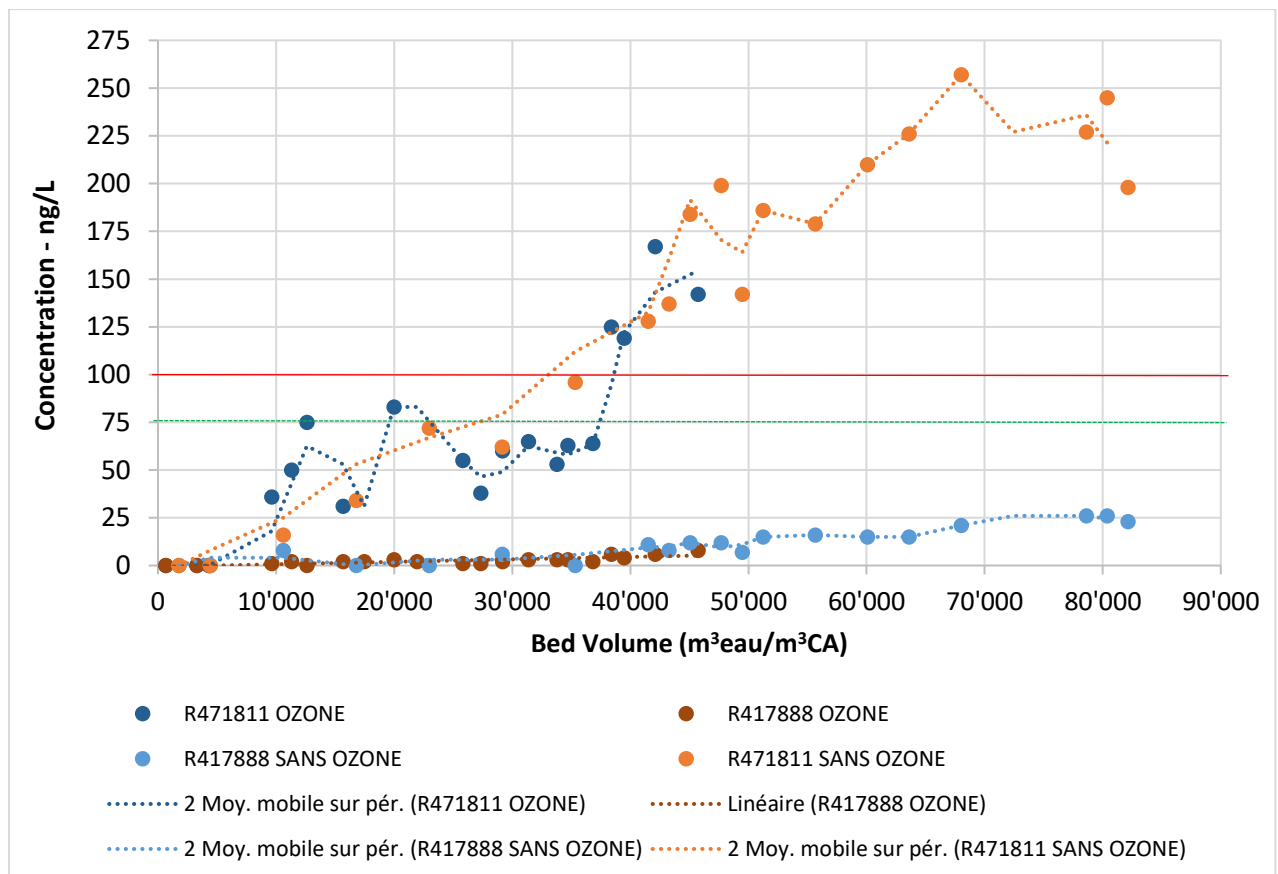


Figure 52 : Courbe de percée des métabolites du chlorothalonil sur le pilote Opacarb®FL.

Les données analytiques du métabolite R471811 sont assez dispersées. Ceci est probablement dû au temps de contact court de 3,3 minutes du charbon actif. L'adsorption de ce métabolite sur le charbon actif était instable avec ce temps de contact.

Sans l'ozonation, après environ 28'000 BV, la concentration du métabolite R471811 dans l'eau traitée dépasse l'objectif du traitement de 75 ng/L (ligne en vert sur la figure ci-avant) et après environ 32'000 BV, elle dépasse la norme de 100 ng/L (ligne en rouge sur la figure ci-avant).

Avec l'ozonation, le R471811 dans l'eau traitée arrive au premier seuil de 75 ng/L aux alentours de 37'000 BV et franchit la limite de 100 ng/l après 38'000 BV environ.

Selon nos calculs, la capacité d'abattement du charbon actif seul pour le métabolite R471811 jusqu'au seuil de 100 ng/L est d'environ 11 µg/g charbon en moyenne. Avec l'ozonation, cette capacité est d'environ 14 µg/g en moyenne. Ainsi, jusqu'au seuil de 100 ng/L, l'ozonation a permis d'augmenter la capacité d'adsorption du charbon actif pour le métabolite R471811 d'environ 30%. Toutefois, ce résultat est à prendre avec précaution car la concentration du métabolite R471811 dans l'eau brute (C_0) était inférieure à 100 ng/L pendant environ une semaine avant la percée du lit de charbon du pilote avec ozonation en amont (**Figure 53**). La prolongation du BV_p pour ce pilote n'est pas nécessairement liée à la capacité d'adsorption du charbon mais peut-être à la qualité de l'eau brute.

Le métabolite R417888, quant à lui, est présent dans l'eau brute occasionnellement en concentration légèrement supérieure à la norme en vigueur. Les résultats ont montré qu'il est bien adsorbé par les deux traitements, charbon actif seul et avec ozonation en amont. La concentration de ce métabolite dans l'eau traitée reste en dessous de l'objectif du traitement de 75 ng/L sur la durée totale des essais. Le métabolite R417888 perce donc bien plus tard que le métabolite R471811. Ceci est probablement dû à la différence de la polarité des métabolites dans l'eau brute et au mécanisme d'adsorption qui est différent pour chaque métabolite. La concentration en R471811 dans l'eau brute est d'environ trois fois plus élevée que celle du R417888 pour les deux essais. Avec les deux pilotes, lorsque l'adsorption pour le métabolite R471811 est saturée, l'adsorption pour le métabolite R417888 continue. Les sites d'adsorption du charbon actif semblent donc différents pour ces deux métabolites R471811 et R417888.

Une large gamme d'autres micropolluants (1H-Benzotriazole, Chloridazon desphenyl, Chloridazon methyl desphenyl, 5-Methyl-1H-benzotriazole, Naproxen) a également été testée mensuellement dans l'eau brute et l'eau traitée. Leurs concentrations dans l'eau brute sont faibles. Dans l'eau traitée, les analyses effectuées ont montré que le charbon actif seul avec un temps de contact de 3 minutes et une vitesse ascensionnelle de 40 m/h n'adsorbe pas les composés 1H-Benzotriazole et 5-Methyl-1H-benzotriazole. L'abattement de ces micropolluants par le charbon actif avec de l'ozonation en amont est de l'ordre de 50%.

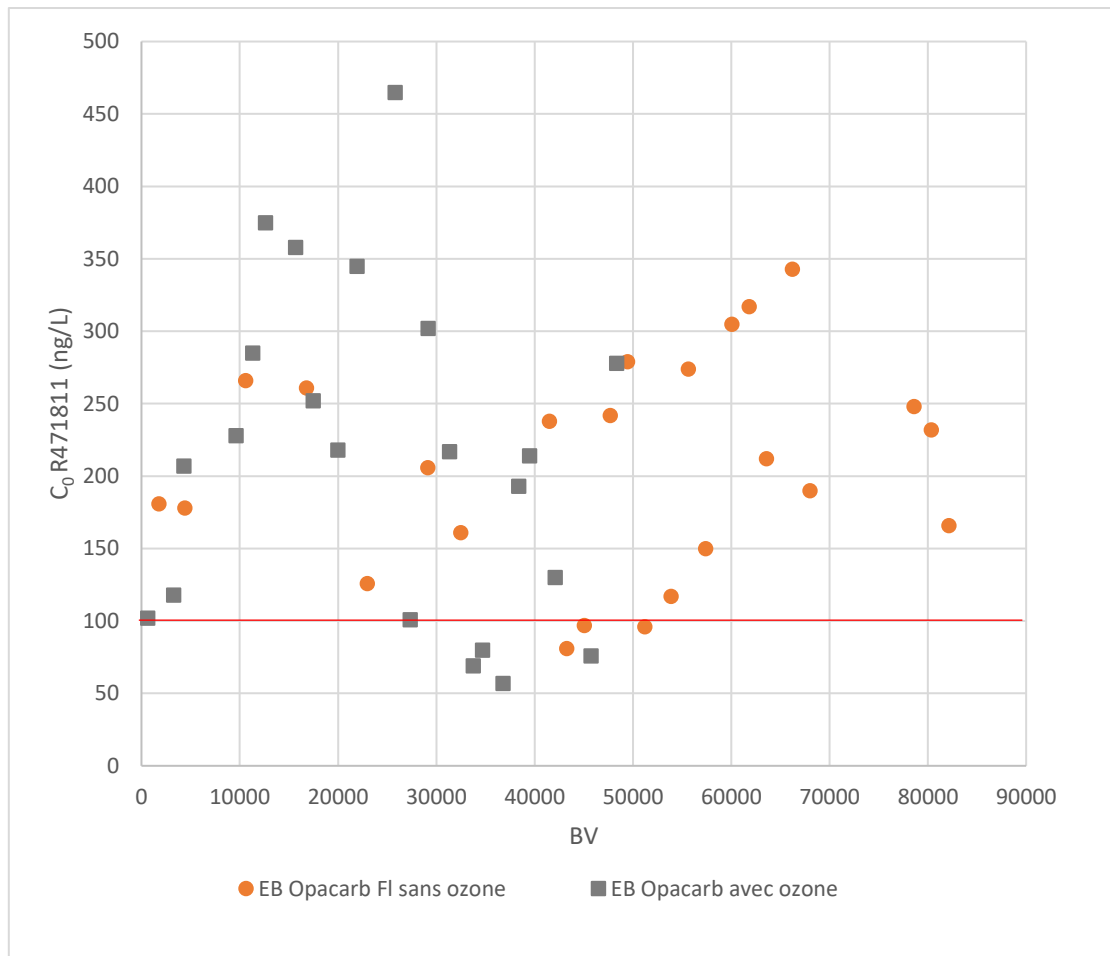


Figure 53 : Concentration du métabolite R471811 dans l'eau brute en fonction du BV lors du pilote Opacarb® FL avec ozonation en amont au réservoir de l'Orme.

9.2.3 Logiciel et modèles

Lors de l'analyse des batch tests (Chapitre 6.1), deux paires de paramètres de Freundlich ont été mises en avant. Une simulation a été effectuée sur le logiciel ADS avec ces derniers paramètres. Les résultats sont exposés dans la **Figure 54**. Les autres paramètres utilisés pour la modélisation sont listés en annexe 11. Ces différents paramètres ont été calculés sur la base des résultats obtenus lors de ces essais en batch test, tirés des données du pilote Opacarb® FL avec du charbon actif seul réalisé au réservoir de l'Orme ou de la littérature (Annexe 2).

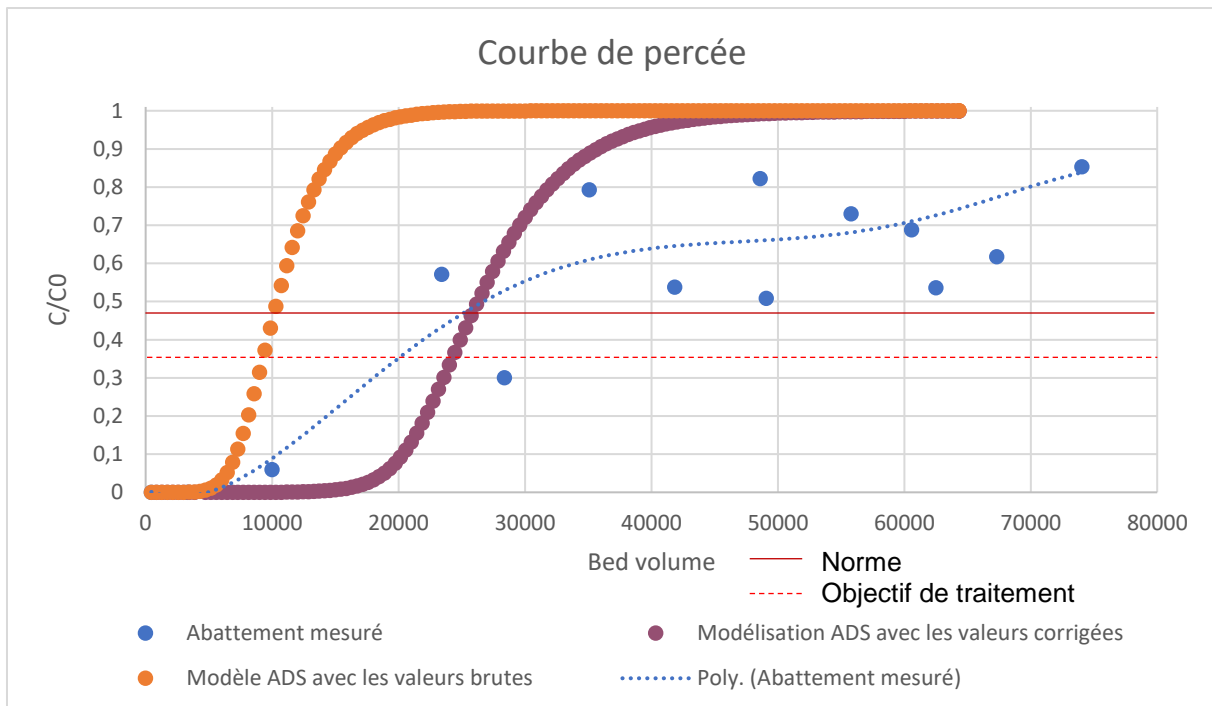


Figure 54 : Comparaison des courbes de percée calculées grâce aux constantes trouvées lors des batch tests et les valeurs mesurées sur le pilote Opacarb® FL à l'Orme. Les différentes modélisations proviennent de valeur de constante de Freundlich déduites grâce à ces tests et sont faites grâce au logiciel ADS.

La première conclusion que l'on peut tirer de ce graphique est que les données corrigées des paramètres de Freundlich qui semblaient a priori surestimer la durée de vie du CA paraissent correspondre mieux à la réalité que celles tirées des valeurs brutes. L'explication de ce phénomène vient très probablement de deux valeurs aberrantes qui faussaient totalement les données de base et qui ont été corrigées par la suite.

Si on analyse maintenant la **Figure 55**, on constate que le logiciel arrive environ à la même quantité d'eau avant la norme que les données mesurées sur le pilote. La droite de calibration utilisée dans ce graphique pour interpoler les résultats du pilote est une droite polynomiale de degré 5. Si la droite de calibration semble plus plane pour les données mesurées, il faut néanmoins rester prudent dans l'analyse de cette droite car on constate que seuls 3 points permettent réellement de déterminer le virage. Toutefois, la modélisation semble répondre aux attentes fixées, c'est-à-dire donner une indication sur l'ordre de grandeur avant d'atteindre les limites fixées afin de pouvoir prédire les besoins en charbon et en renouvellement.

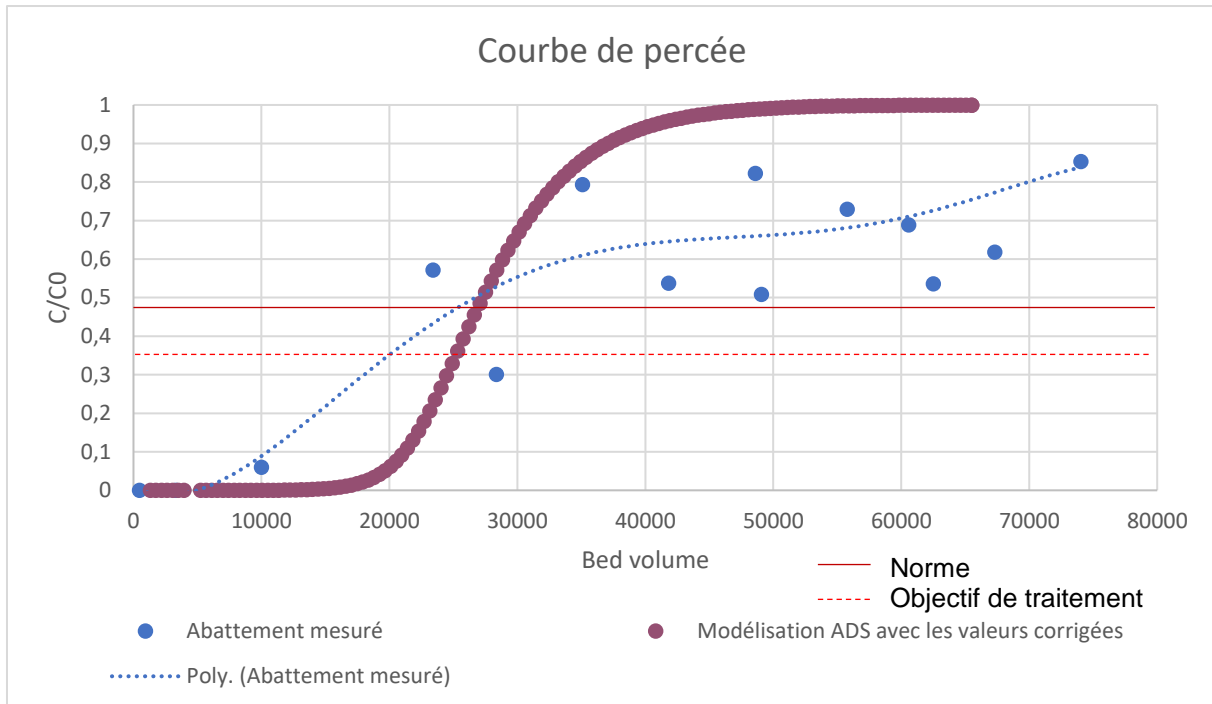


Figure 55 : Comparaison de la courbe de percée modélisée par le logiciel ADS et les valeurs des deuxièmes batch tests et mesurée sur le pilote Opacarb® FL réalisé à l'Orme.

La majorité des paramètres utilisés dans cette modélisation sont des données facilement calculables (taille du pilote, débit, etc...). Néanmoins, certains paramètres évoluent au cours du temps (température, concentration en EB de métabolite, etc...). Le logiciel ADS ne permet pas d'insérer des valeurs dynamiques. Une seule valeur a donc été prise pour tous ces paramètres.

La matrice utilisée pour modéliser les résultats étant exempte de toute matière organique, cette dernière peut expliquer la petite différence entre la réalité et le modèle, même si les métabolites et le COT ne semblent que peu ou pas être en compétition dans le cas présent. Plusieurs caractéristiques d'eaux types sont disponibles dans le logiciel ADS (11). La différence de résultats avec ces différentes matrices ne permet pas de conclure à un réel impact de la matière organique sur la durée d'adsorption avant saturation, bien qu'elles possèdent des caractéristiques bien distinctes. Néanmoins, les valeurs des constantes de Freundlich étant influencées par la concentration en COT (11), de nouveaux batch tests sur des eaux différentes sont nécessaires afin de pouvoir tirer des conclusions sur la précision de cette méthode dans d'autres cas de figure.

La température moyenne a été choisie pour cette modélisation, afin de connaître l'influence de ce paramètre et de s'assurer de ne pas avoir un biais potentiel dans

l'analyse, des modélisations ont été réalisées sur la base des extrema et des minima de température mesurées. Ils montrent des résultats proches. Ce paramètre, et donc la viscosité de l'eau ainsi que la longueur du lit, ne varient donc que trop peu pour avoir une influence notoire dans ce cas de figure. Néanmoins, pour une plus grande quantité de charbon et un delta de température plus élevé, ce qui peut arriver pour de multiples raisons (plus grande amplitude de saison, EB de surface), une simple moyenne de température ne sera peut-être plus suffisante pour modéliser correctement le fonctionnement du pilote. La modélisation ADS en fonction de la température est présentée en annexe 12.

Le fait qu'un seul métabolite soit en quantité suffisante pour espérer tirer des parallèles avec d'autres polluants avec des caractéristiques similaires est problématique. En effet, aucun élément de comparaison ne peut être déduit des résultats obtenus entre les métabolites lors de ce rapport. Si le métabolite présent en quantité suffisante a bien, comme prévu, été difficile à capturer et se sature rapidement par rapport à d'autres molécules plus hydrophobes, la comparaison reste complexe sans plus de point de repère. De plus, aucun autre polluant n'a été mesuré en quantité significative dans toutes les eaux pour permettre des comparaisons.

L'objectif principal de cet essai, qui consistait à réussir à prédire le comportement des métabolites du chlorothalonil dans un milieu donné ainsi que la réaction et la saturation de CA μ G, est partiellement atteint. La comparaison avec un pilote à échelle semi-industrielle permet également de s'assurer de la cohérence entre les données calculées en laboratoire, modélisées grâce au logiciel ADS et celles que l'on peut retrouver dans la réalité. La similarité entre tous ces résultats est excellente. Il est clair qu'il n'est question que d'ordre de grandeur et non pas de valeurs précises, mais il faut garder à l'esprit que cette valeur a pour objectif de cibler la quantité de CA μ G à remplacer lors d'une utilisation en continu de l'Opacarb[®]FL. Il est également important de mettre en avant le peu de données présentes, ce qui ne permet pas de tirer des conclusions, même si les premiers résultats sont intéressants. Un plus grand nombre d'analyses lors du virage de saturation semble également être nécessaire pour mieux appréhender la réalité. Par conséquent, les résultats décrits ci-dessus peuvent être considérés comme un travail en cours, et davantage de comparaisons de données sont nécessaires pour développer un modèle fiable afin de décrire la performance du CA μ G dans la réalité.

9.3 Pilote charbon actif en micrograin fluidisé – avec et sans ozonation au réservoir de Châtaignier

9.3.1 Abattement des paramètres physico-chimiques et biologiques

Les rapports C/C_0 en absorbance UV 254 nm et en COT des eaux traitées augmentent au fil du temps (Figure 56). Pour les trois campagnes d'essais réalisées, lorsque les rapports C/C_0 en UV 254 nm et en COT atteignent une valeur de 0,6 et 0,75 environ respectivement, la concentration en R471811 dans l'eau traitée atteint la valeur limite réglementaire de 100 ng/L. Ces mêmes rapports sont d'environ 0,55 et 0,6 respectivement pour atteindre le seuil de 75 ng/L.

Lors de toute les durées des essais, aucune trace d'E.Coli ou d'entérocoque n'a été décelée dans l'eau brute ou dans les eaux traitées avec et sans ozonation en amont. Les GMA ont été détectés à de très faibles concentrations dans l'eau brute, néanmoins, le charbon actif étant un excellent support pour ces germes, ils se sont développés sur notre media.

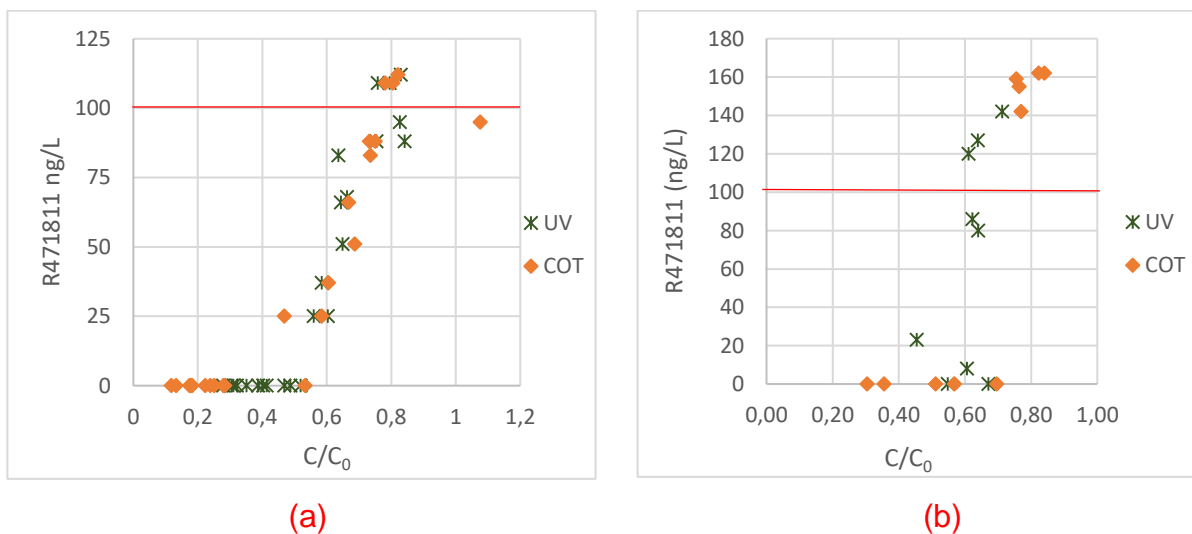


Figure 56 : Evolution des rapports C/C_0 en COT et UV 254 nm⁻¹ pour les pilotes réalisés au réservoir de Châtaignier : (a) Opacarb® FL avec du charbon actif seul, (b) Opacarb® FL avec ozonation en amont.

9.3.2 Abattement des métabolites du chlorothalonil et d'autres micropolluants

Les résultats montrent que les métabolites du chlorothalonil sont bien adsorbés par le charbon actif en micro-grain Microsorb™ 400R pour les deux pilotes avec et sans ozonation au réservoir de Châtaignier (Figure 57). Le charbon actif adsorbe, dans les deux cas, 100% des métabolites jusqu'à 22'000 BV environ (concentration des métabolites dans l'eau traitée en dessous de la limite de quantification de la méthode d'analyse).

Lors de ces pilotes au réservoir de Châtaignier, le métabolite R417888 est aussi mieux adsorbé par rapport au métabolite R471811.

Les quantités des métabolites R471811 et R417888 quantifiées à la sortie de la colonne de contact (CT), avant le réacteur en CA μ G ont mis en évidence que ces métabolites ne sont quasiment pas oxydés par l'ozonation (**Tableau 23**). Les petites différences entre les concentrations dans l'eau brute et après la colonne de contact obtenues pourraient être liées à l'incertitude de la mesure.

Date	R471811			R417888		
	EB	ET	CT	EB	ET	CT
19.12.2023	232	18	203	273	1	278
12.12.2023	256	0	243	370	2	388
08.12.2023	243	0	245	261	2	297
10.11.2023	276	108	259	318	19	314
24.10.2023	290	127	272	378	14	366

Tableau 23 : Concentrations des métabolites R471811 et R417888 dans l'EB, l'ET et à la sortie de la colonne de contact.

Le métabolite R471811 dans l'eau traitée dépasse le seuil de 100 ng/l à (**Figure 57**) :

- 33'000 – 38'000 BV (15-18 μ g du R471811 adsorbé par 1g de charbon actif) pour le pilote Opacarb[®] FL avec du charbon actif seul ;
- 25'500 BV (12 μ g du R471811 adsorbé par 1g de charbon) pour le pilote avec ozonation en amont.

Le pilote avec du charbon actif seul montre une capacité en BV à la percée environ 50% supérieure par rapport au pilote avec ozonation.

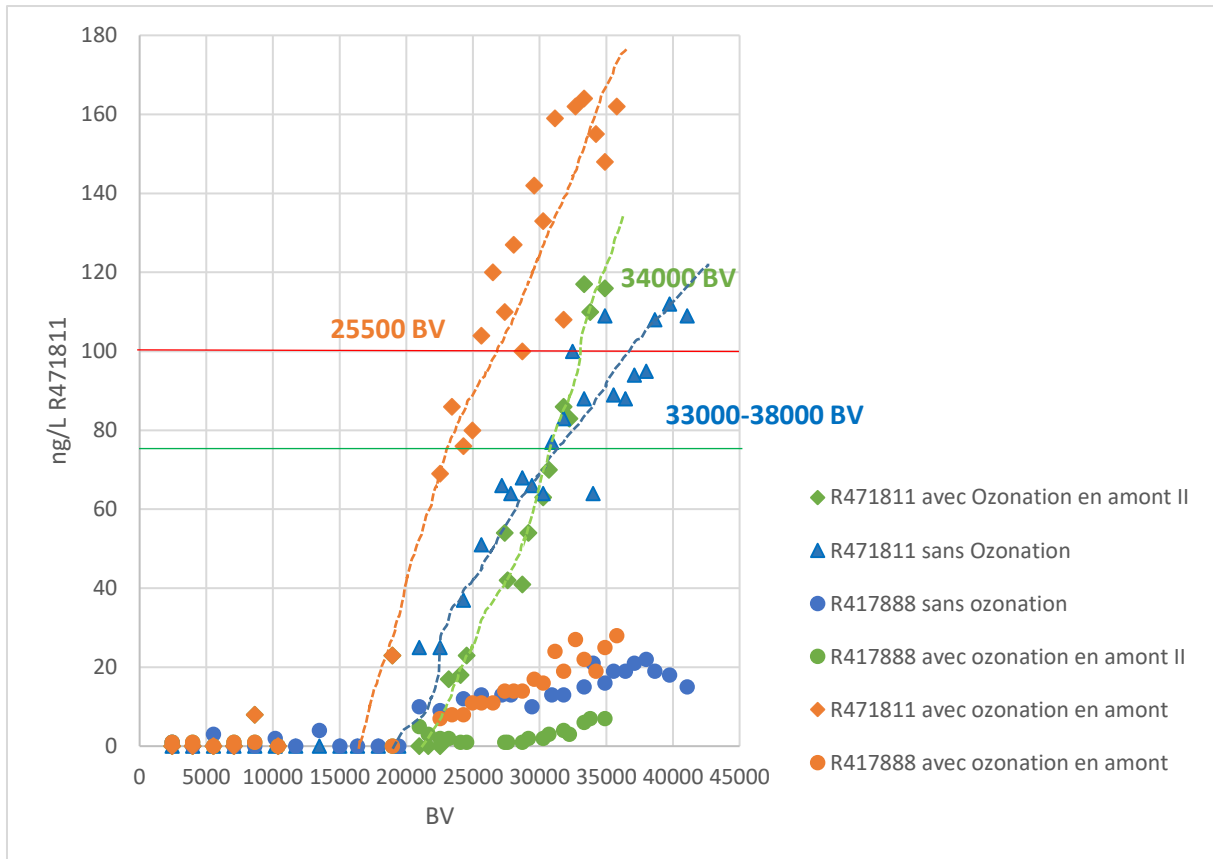


Figure 57 : Courbe de percée Opacarb® FL avec et sans ozonation en amont, réservoir de Châtaignier.

L'adsorption du charbon a une tendance à diminuer lorsque la charge en matière organique et la température de l'eau brute augmentent. Selon l'étude réalisée par Kovalova et al, la matière organique dans la matrice d'eau diminue la capacité d'adsorption du charbon actif dans une plus grande mesure par rapport au pH, à la force ionique et à la température (50). Le pilote avec ozone à Châtaignier a fonctionné pendant l'été, la température d'opération est supérieure à celle du pilote sans ozone. De plus, le pilote avec ozone a aussi traversé la sécheresse de 2022, une période où l'eau brute était plus chargée en matière organique et en métabolite du chlorothalonil (**Figure 58**). Ces augmentations dans l'eau brute sont d'environ 40% (**Tableau 24**).

Les compétitions entre le métabolite R471811 avec la matrice organique et les autres métabolites du chlorothalonil pourraient être la raison pour laquelle le pilote avec ozone offre une capacité inférieure.

Variation des charges dans l'EB	R471811	R417888	R611968	R611965	SYN507900	SYN546872	UV 254 nm	COT
Augmentation (%)	40	44	61	43	40	17	32	38
Concentration moyenne après la sécheresse (ng/L)	295	391	137	122	122	43	0,92	0,70
Concentration moyenne avant la sécheresse (ng/L)	211	271	85	85	87	36	0,7	0,51

Tableau 24 : Changements dans l'EB après la sécheresse de 2022.

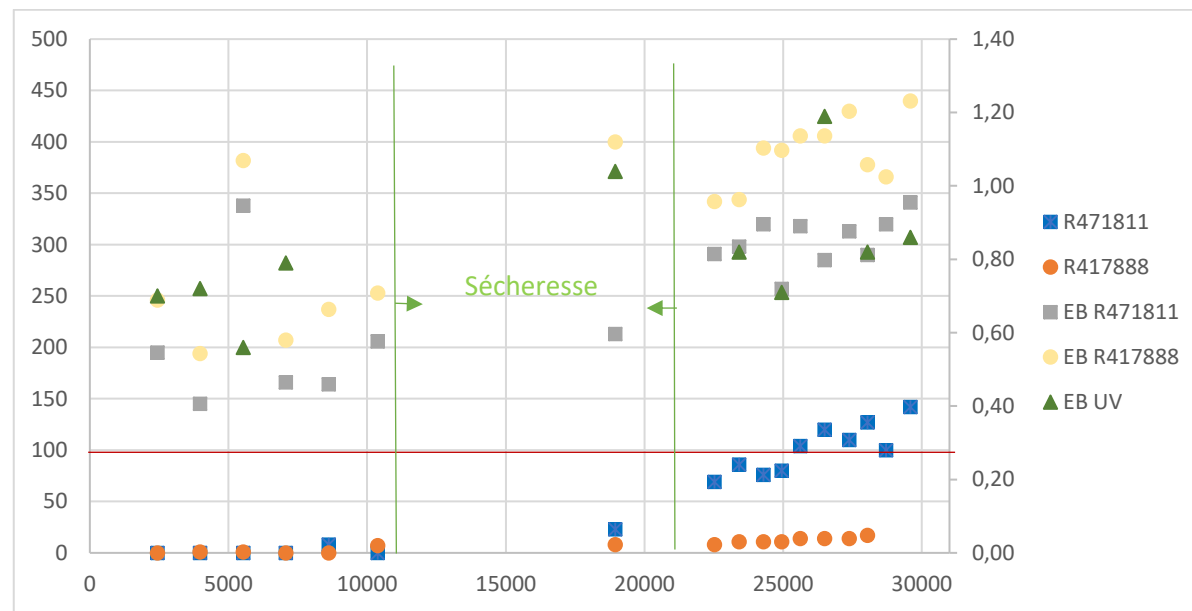


Figure 58 : Courbe de percée Opacarb® FL avec ozonation en amont et qualité d'eau brute de Châtaignier avant et après la sécheresse.

Afin de mieux mesurer l'effet de l'ozone, nous avons renouvelé le test en remplaçant un tiers du charbon actif du réacteur dans le but de rajeunir le charbon jusqu'à 22'000 BV. À cet âge, le charbon adsorbe encore 100% les métabolites. Les tests sont alors poursuivis dans les conditions (qualité de l'EB et température d'opération) similaires à celles du pilote avec du charbon actif seul. Ainsi, pour ce nouveau pilote Opacarb® FL avec ozonation en amont II, un BV_p de 34'000 a été obtenu pour le métabolite R471811 (*Figure 57*).

La concentration en ozone dissous a été relevée à 7 cm du fond du réacteur à charbon de ce nouveau pilote via un point d'échantillonnage existant. Cette concentration est inférieure à 0,05 ppm d'ozone. Comme la concentration de l'ozone dissous entrante est assez faible, aux alentours de 1 ppm, avec la densité élevée du charbon dans le réacteur (environ 330 g/L), l'ozone dissous a été détruit par les premières couches du charbon actif. Par conséquent, les couches supérieures du réacteur n'ont pas été exposées à l'ozone et l'action de l'ozone sur la surface du charbon actif n'a pas été effective sur l'ensemble du lit. Ce phénomène peut expliquer que les capacités mesurées avec et sans ozone sont similaires.

Même lorsque le lit de charbon est percé par le métabolite R471811, l'abattement pour l'ensemble des pesticides reste efficace pour les pilotes Opacarb® FL avec et sans ozonation en amont. Les concentrations cumulées des métabolites restent inférieures au seuil de 500 ng/L jusqu'à la fin des tests. A l'exception du R471811 et du R417888, les concentrations des autres métabolites restent en dessous du seuil de quantification durant la durée des tests.

9.4 Pilote nanofiltration / osmose inverse basse pression NF/OIBP

9.4.1 Abattement des paramètres physico-chimiques et biologiques

Le taux de rétention de sels est de plus de 90% pour des membranes Keensen, Hydranautics et DuPont NF90 et d'environ 47% pour la membrane DuPont NF270.

La conductivité moyenne du perméat des membranes Keensen, Hydranautics et DuPont NF90 (DOW NF90) est aux alentours de 30 µs/cm. Cette valeur est de 294 µs/cm avec la membrane DuPont NF270 (DOW NF270) (*Tableau 25*).

Le pH du filtrat est plus faible que celui de l'eau brute. Pour un pH moyen de l'eau brute à 7,4, celui des membranes avoisine 7 (*Tableau 25*).

La dureté totale moyenne du perméat des membranes Keensen, Hydranautics et DuPont NF90 est inférieure à 2°. Cette valeur est de 14,9°f pour la membrane DuPont NF270 (*Tableau 25*).

Pour les membranes Keensen, Hydranautics, DuPont NF90 et DuPont NF270 les taux d'abattement en UV à 254 nm sont respectivement de 88%, 92%, 76% et 68% et en COT sont respectivement de 87%, 89%, 78%, 76%.

Lors de toutes les durées des essais, aucune trace d'E.Coli ou d'entérocoque n'a été décelée dans l'eau brute ou dans les perméats. Les GMA sont présents à de très faibles concentrations dans l'eau des sources de l'Orme et ils sont absents dans les perméats.

Type d'eau	Paramètres	Moyenne			
		DOW NF270	DOW NF90	ESPA-4	Keensen
Perméat	R471811 (ng/L)	0	0	0	0
	R417888 (ng/L)	1	0	1	0
	pH	7,26	6,84	7,15	6,68
	Conductivité (µS/cm)	294	39	31	32
	UV 254 (nm/m)	0,17	0,12	0,06	0,07
	COT (mgC/L)	0,06	0,06	0,03	0,05
	Température (°C)	11	14,8	14,8	9,9
	Dureté totale (°f)	14,9	1,8	0,9	0,93
Concentrât	R471811 (ng/L)	675	597	620	552
	R417888 (ng/L)	375	332	297	294
	pH	7,53	7,87	7,85	7,87
	Conductivité (µS/cm)	1326	1937	1621	1497
	UV 254 nm (m ⁻¹)	1,82	2,05	1,84	1,66
	COT (mgC/L)	3,3	4,53	2,11	7,37
	Température (°C)	11	15,10	14,8	9,9
	Dureté totale (°f)	81,6	15,10	116,5	86,2
Eau Brute	R471811 (ng/L)	232	183	223	222
	R417888 (ng/L)	76	89	97	99
	pH	7,29	7,15	7,49	7,55
	Conductivité (µS/cm)	554	557	564	554
	UV 254 (nm/m)	0,54	0,51	0,75	0,56
	COT (mgC/L)	0,25	0,28	0,24	0,39
	Température (°C)	10,36	14,90	14,60	9,80
	Dureté totale (°f)	29,9	29,80	29,50	28,90

Tableau 25 : Concentrations des métabolites du chlorothalonil et les paramètres physico-chimiques dans les perméats, concentrâts et eaux brutes.

9.4.2 Abattement des métabolites du chlorothalonil et d'autres micropolluants

Toutes les membranes testées présentent de bonnes performances d'enlèvement des métabolites. La teneur des métabolites R471811 et R417888 reste en dessous de la limite de quantification pendant toutes les durées des tests (Tableau 25).

L'abattement d'une large gamme d'autres micropolluants est également examiné. Les micropolluants 5-Methyl-1H-benzotriazole, 1H-benzotriazole et l'atrazine ont été détectés dans l'eau brute à des concentrations inférieures à 50 ng/L. L'atrazine (215,68 g/mol) est totalement retenue par les membranes alors que le 5-Methyl-1H-benzotriazole (133,15 g/mol) et le 1H-Benzotriazole (119,12 g/mol) passent dans le perméat. Ceci peut être expliqué par la taille de ces benzotriazoles qui est inférieure au seuil de coupure des membranes.

9.5 Pilote membranaire de nanofiltration à fibres creuses

9.5.1 Dans le perméat

9.5.1.1 Abattement des paramètres physico-chimiques et biologiques

Selon les paramètres d'exploitation appliqués, les abattements des paramètres physico-chimiques sont groupés dans la figure 58. L'abattement d'absorbance UV 254 nm varie entre 77% à 93%, les faibles valeurs d'absorbance dans l'eau traitée ne permettent pas des mesures de grande précision. L'abattement en COT est de 60% à 76%. La membrane rejette bien les ions sulfates, la réjection est de 72% à 88%. La réduction de la dureté est de 8% à 40%. La réjection est de 8% à 55% pour le magnésium et de 9% à 38% pour le calcium. La réjection des ions monovalents est faible, inférieure à 20% : $K^+ < 15\%$, $Na^+ \leq 5\%$, $Br \leq 5\%$, $Cl^- \leq 16\%$, $NO_3^- \leq 10\%$. La turbidité de l'eau brute est déjà faible (inférieure à 0,15 NTU en moyenne), l'abattement est inférieur à 40%. La réduction de la conductivité est de 8 à 30%.

La membrane offre un bon abattement pour l'absorbance UV, le COT et les ions sulfates. Comme pour les métabolites, les meilleurs abattements sont obtenus pour le test n°1 avec un taux de conversion de 50%.

La réjection des ions bivalents comme le calcium et le magnésium est meilleure que celle pour des monovalents, ceci est en accord avec d'autres études réalisées sur le même type de membrane (51). L'adoucissement partiel a eu lieu pour tous les tests. Comme la dureté moyenne de l'eau brute est d'environ 27°F, une légère réduction sur la dureté est favorable pour rendre l'eau moins dure.

En théorie, la membrane a une capacité de réduction de bactérie de log 6, toutefois les GMA se présentent dans le perméat. Il s'agit d'une contamination externe. La tuyauterie du pilote est en PVC, un développement bactérien dans la tuyauterie est donc possible.

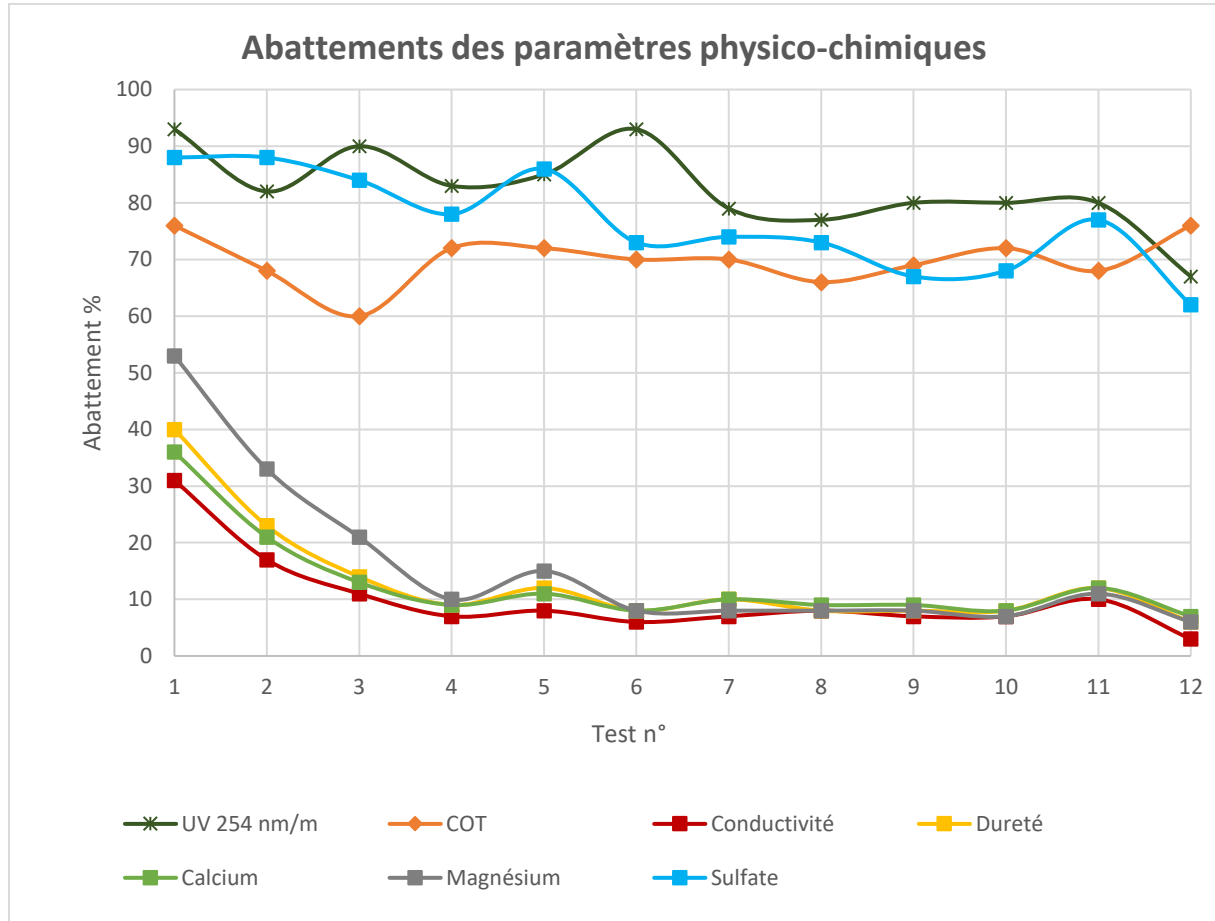


Figure 59 : Abattements des paramètres physico-chimiques.

9.5.1.2 Abattement des métabolites du chlorothalonil et d'autres micropolluants

Hydrauliquement, la membrane dnF40 a fonctionné de manière stable pendant toute la durée des tests. La stabilité de la perméabilité (avec compensation de température) de la membrane en fonction du test est exposée dans l'annexe 13.

Douze tests ont été réalisés en trois phases. La pression d'opération de ces tests est de 3 à 4,5 bars (Annexe 13). L'abattement des métabolites et de l'ensemble des pesticides selon les tests est exposé dans la Figure 59.

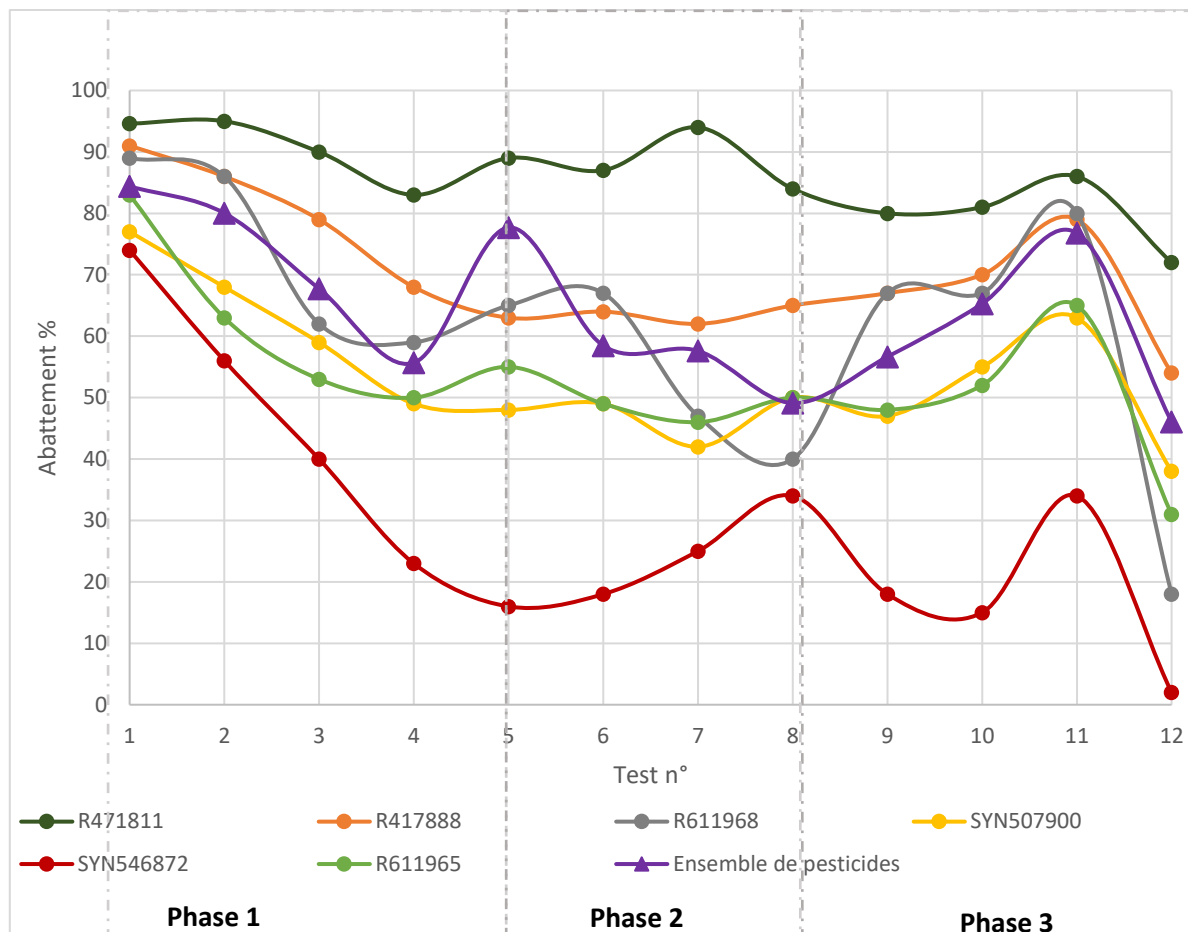


Figure 60 : Abatement des métabolites du chlorothalonil et de l'ensemble de pesticides.

La capacité de réjection de la membrane dépend de la taille, la polarité et la charge des molécules à éliminer et aussi des paramètres de fonctionnement de la membrane. Les résultats montrent que la capacité d'abattement de la membrane est meilleure pour le métabolite R471811 qui est de masse molaire la plus élevée parmi les métabolites examinés. Les deux phénols R611968 et SYN507900 sont de même formule moléculaire ($C_8H_3Cl_3N_2O_2$) et donc de masse molaire (265,5 g/mol). Le métabolite R611968 est plus hydrophobe que le SYN507900 (52), la capacité d'abattement est meilleure pour le métabolite R611968 à exception du test n°8 et test n°12.

La concentration de l'ensemble des pesticides quantifiés dans les perméats reste inférieure au seuil de 500 ng/L pour tous les tests, l'abattement minimum est de 45% lors du test n°12.

L'inhibiteur de corrosion 1H-benzotriazole se trouve dans l'eau brute uniquement une fois lors du test n°2, à une concentration de 36 ng/L, l'abattement est de 47% pour cette substance. L'aténolol (266,34 g/mol) se présente dans l'eau brute uniquement

lors du test n°5 avec une concentration de 33 ng/L. Il n'y a pas d'abattement pour cette molécule avec la configuration du test n°5. Étant donné que ces composés ne sont détectés qu'une seule fois lors de ces essais, la précision de ces résultats doit être confirmée par d'autres essais/mesures.

Le taux de conversion, le flux, la vitesse et la durée du cycle de filtration ont été examinés. Les résultats détaillés des tests sont les suivants :

I- Phase 1

Etude du taux de conversion, test n°1 à 5 : 50%, 70%, 80%, 85%, 90% respectivement.

Le taux de conversion de 50% (test n°1) offre la meilleure capacité d'abattement des métabolites du chlorothalonil et de l'ensemble des pesticides.

Pour tous les taux de conversion examinés, l'abattement des métabolites SYN507900, SYN546872, et R417888 diminue lorsque le taux de conversion augmente.

Pour les métabolites R471811, R611968, R611965 et l'ensemble des pesticides, l'abattement diminue lorsque le rendement augmente de 50% à 85%. A 90% de taux de conversion, les abattements sont légèrement plus élevés par rapport à ceux du taux de conversion de 85%.

La concentration des métabolites dans le perméat reste en dessous du seuil de 100 ng/L pour les tests n°1 à n°4. Le métabolite R417888 dépasse légèrement ce seuil pour le test n°5 dont le taux de conversion est de 90%. Pour cette raison, après ces cinq premiers tests, afin de pouvoir récupérer un maximum d'eau, nous avons choisi le rendement de 85 % pour les tests de la phase 2.

II- Phase 2

Dans cette phase, les tests sont de même taux de conversion de 85%, le flux, la vitesse et la durée du cycle de filtration changent afin de comparer avec les tests de la phase 1.

- **Comparaison du flux, test n°4 (20 l/m²h) et test n°7 (25 l/m²h)**

Pour les métabolites R471811, SYN546872 et l'ensemble des pesticides, l'abattement est légèrement meilleur pour le test n°7 dont le flux est à 25 l/m²h. Pour les autres métabolites, l'abattement est légèrement meilleur pour le test n°4 dont le flux est à 20 l/m²h.

- **Comparaison de la vitesse, test n°4 (0,3 m/s) et test n°6 (0,2 m/s)**

L'abattement des métabolites et de l'ensemble des pesticides sont assez similaires pour ces deux tests.

- **Comparaison de la durée du cycle de filtration, test n°4 (2h) et test n° 8 (4h)**

Il n'y a pas de grande différence dans l'abattement de l'ensemble des pesticides et des métabolites, à l'exception du métabolite R611968, pour lequel une augmentation de 16% de l'abattement a été observée sur un cycle de filtration de 2 h (test n°4). Lorsque le cycle de filtration est plus long, le nombre de lavage à air et hydraulique diminue, la consommation en énergie et en eau est en conséquence plus faible.

L'abattement des métabolites est satisfait pour tous les tests dont le rendement est de 85%. Nous avons constaté qu'avec un même rendement de 85%, le changement d'autres paramètres comme le flux, la vitesse, la durée de cycle de filtration n'apporte pas de grand changement dans l'abattement des métabolites et de l'ensemble des pesticides.

III- Phase 3

Toujours dans l'esprit de réduire la consommation en énergie, eau et produits chimiques, dans la phase 3 du pilotage, la configuration du test n°9 a été choisie afin de confirmer la capacité de la membrane sur l'abattement des micropolluants et de définir la fréquence du lavage chimique adaptée : rendement 85%, flux 20 l/m²h, vitesse 0,2 m/s, durée de cycle de filtration 4h. Le pilote a fonctionné de manière stable durant les cinq semaines lors du test n°9 sans lavage chimique. Les capacités d'abattement de la membrane pour les métabolites pendant les deux tests n°8 (vitesse 0,3 m/s) et n° 9 (vitesse 0,2 m/s) sont assez similaires avec moins de 4 % d'abattement de différence, à l'exception pour le métabolite R611968 dont l'abattement est de 27% plus élevé pour le test n°9.

L'abattement des métabolites du chlorothalonil et de l'ensemble des pesticides est satisfaisant avec la configuration du test n°9 à l'exception du métabolite R417888.

La concentration de ce dernier dans le perméat dépasse la limite réglementaire de 100 ng/L durant ce test. La réjection moyenne est de 65% pour le test n°8 et de 67% pour le test n°9. L'abattement de ce métabolite est satisfait avec le test n°8. Le dépassement de ce métabolite dans le perméat lors du test n°9 est donc dû à l'augmentation de la concentration du métabolite R417888 dans l'eau brute après la période de sécheresse de 2022 (voir le chapitre 8.3.2).

Suite à l'augmentation de la charge des métabolites dans l'eau brute de Châtaignier après la sécheresse et afin d'examiner l'effet de la concentration des micropolluants sur la rétention de la membrane en fonction des taux de conversion, les tests n°10 à 12 ont été réalisés suite au test n°9. La perméabilité de la membrane reste stable, aucun lavage chimique n'a été réalisé après 66 jours de fonctionnement de la phase 3.

9.5.2 Dans le Concentrât

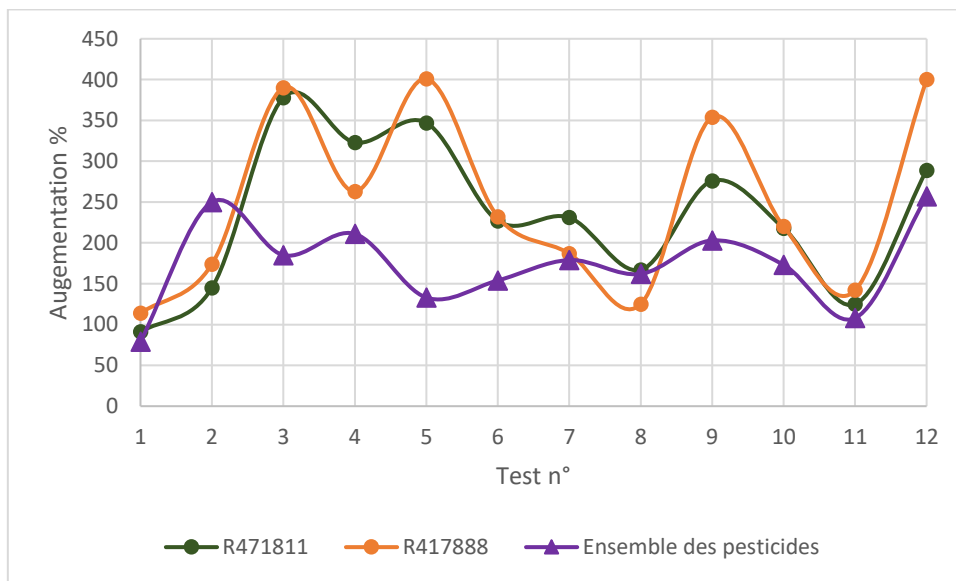


Figure 61 : Augmentation de la charge des micropolluants dans le concentrât (en comparaison à l'EB).

La charge des micropolluants augmente dans le concentrât. La Figure 61 affiche le pourcentage d'augmentation de la charge des métabolites R471811, R417888 et de l'ensemble des pesticides dans le concentrât en comparaison à l'eau brute. Dans le cadre de nos essais, avec les prélèvements réalisés, les concentrations du R471811 et du R417888 dans le concentrât peuvent être jusqu'à cinq fois plus élevées que dans l'eau brute (Figure 61).

9.5.3 Autopsie de la membrane usagée

Le test d'intégrité de la membrane usagée après le test n°12 a été effectué à 1 bar et à 3 bars de pression. L'air sous pression est alimenté par une extrémité du canal de perméat pendant que l'autre extrémité est scellée (**Figure 62**). Si des fuites sont présentes, un flux continu de grosses bulles peut être vu depuis l'emplacement de la fuite.



Figure 62 : Test d'intégrité de la membrane usagée à la fin de la période de pilotage.

Aucune fuite n'a été détectée dans ce module. Aucun encrassement n'a été observé à l'extérieur (côté du perméat) de la membrane.

Une couche d'encrassement inférieure à $0,5 \mu\text{m}$ se trouve sur la face interne de la membrane (**Figure 63**). L'analyse élémentaire d'un point d'encrassement sélectionné sur la surface intérieure de la membrane a montré des niveaux élevés en calcium et en oxygène (**Tableau 26**). Comme l'eau brute de Châtaignier est moyennement dure, la couche d'encrassement est potentiellement à base de carbonate de calcium. Un encrassement à cause du calcaire peut normalement être éliminé par un lavage acide, à l'acide citrique par exemple.

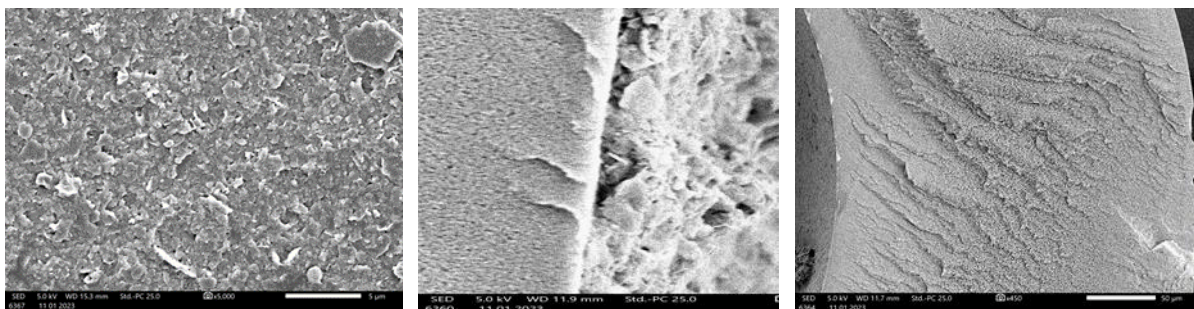


Figure 63 : Images de Microscopie électronique à balayage (SEM) de la couche d'encrassement.

Elément	Surface Intérieure	Echantillon d'encrassement de la surface intérieure	Surface extérieure
Atome %			
C*	39,98	16,33	77,25
O*	37,01	60,45	15,66
S*	9,11	0,65	6,67
Au*	0,74	0,62	0,42
Ca	0,8	18,01	-
Mg	0,3	0,24	-
Fe	4,18	0,47	-
Al	2,43	1,14	-
Si	4,54	1,75	-
K	0,73	0,17	-

Tableau 26 : Analyses élémentaires.

*C, O, S proviennent de la composition de la membrane et Au du revêtement utilisé pour l'analyse

SEM.

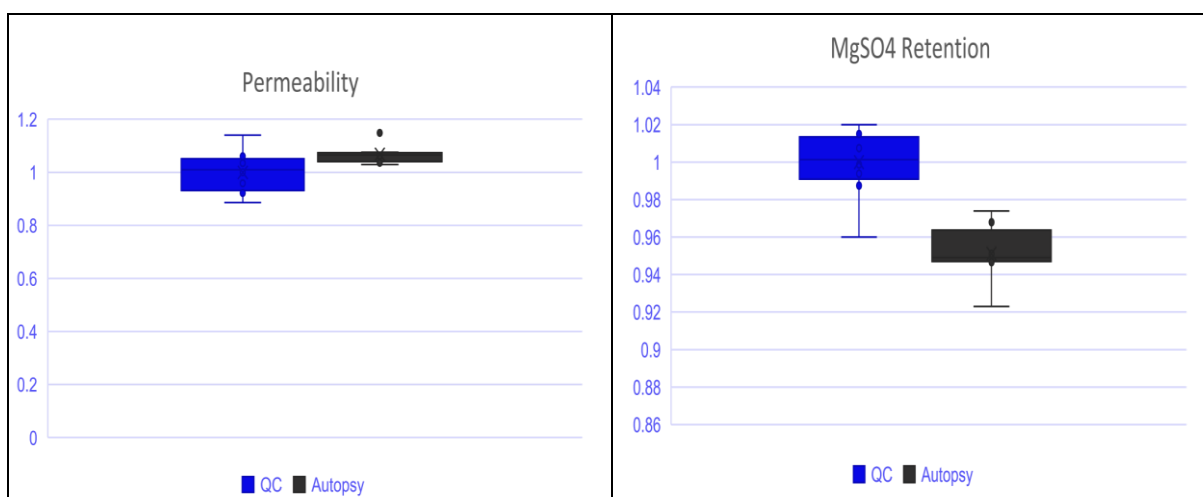


Figure 64 : Caractéristiques de la membrane lors du contrôle de qualité (QC) (état neuf) et lors de l'autopsie.

La rétention membranaire avait chuté d'env. 2 % par rapport aux données lors du contrôle de qualité (QC). Cependant, la rétention était toujours dans les spécifications (Figure 64).

Aucun changement significatif de la perméabilité membranaire n'a été observé. Dans l'ensemble, les résultats de l'autopsie ne montrent aucun signe d'inquiétude. L'intégrité de la membrane était intacte.

10 Synthèse et conclusions sur les techniques de traitement des métabolites du chlorothalonil

Les essais réalisés ont montré que les métabolites du chlorothalonil dans l'eau potable peuvent être traités par différentes méthodes: adsorption sur charbon actif en grain et en micrograin, adsorption sur charbon actif combiné avec l'oxydation à l'ozone, nanofiltration conventionnelle aux membranes spiralées et nanofiltration directe à fibres creuses.

Les charbons actifs en grain et en micrograin adsorbent mieux le métabolite R417888 par rapport au métabolite R471811. L'adsorption de ce dernier est complexe et dépend de plusieurs facteurs : la matrice organique, la température, et sa concentration dans l'eau à traiter, le temps de contact et la vitesse de passage. Le tableau ci-dessous résume BV_p et les masses du métabolite R471811 au point de percée adsorbées par 1 gramme du charbon (q) obtenus. Lors de nos essais, nous avons trouvé les percés entre 25'000 et 62'000 BV et entre 11 et 23 μg du R471811 adsorbé par gramme de charbon.

Réservoir	Pilote	Temps de contact	BV_p	q $\mu\text{gR471811/gCharbon}$
Orme	SIMA-tec Ligne 1	1,7	30'000	
		3,4	35'000	
		4,3	39'500	20
		5,2	44'000	20
		6	61'000	23
		6,9	60'000	23
		7,7	55'000	23
	SIMA-tec Ligne 2	1,5	41'000	-
		3	43'000	-
		4,5	46'000	22
		6	62'000	25
		7,5	60'000	27
Opacarb® FL	3,3 (10°C)	32'000	11	
Opacarb® FL avec ozone	3,3 (10°C)	38'000	14	
Châtaignier	Opacarb® FL	9	38'000	18
	Opacarb® FL avec ozone	8	25'500	12

Tableau 27 : Résumé des capacités des pilotes au charbon actif.

Le logiciel ADS a permis de prédire la saturation du charbon actif CA μ G Microsorb™ 400R. Les données calculées en laboratoire, modélisées au logiciel ADS et celles de l'essai pilote à échelle semi-industrielle réalisé sur le réservoir de l'Orme sont assez équivalentes.

Les pilotes au charbon actif réalisés par le bureau d'étude RWB avec l'eau brute de la Vernaz à Corcelle-près-Payerne ont montré les capacités en BV au point de percée pour le métabolite R471811 entre 14'000 à 25'000 BV. La concentration de ce métabolite dans l'eau brute de la Vernaz est assez élevée, environ 760 ng/L en moyenne (16).

Avec le test de dopage sur l'eau brute de Châtaignier, on peut dire que lorsque la quantité du métabolite R471811 dans l'eau à traiter augmente, la quantité de ce métabolite adsorbée par le charbon actif augmente aussi.

Les métabolites R471811 et R417888 ne sont pas oxydés par l'ozone dissous à 1 ppm. L'ozonation a une tendance à augmenter la capacité d'adsorption du charbon actif pour les pilotes à l'Orme. Toutefois, cette tendance n'a pas été confirmée avec les pilotes à Châtaignier. A une concentration aux alentours de 1 ppm, l'ozone est détruit par les couches de charbon actif qui sont à 7 cm du fond du réacteur au charbon actif en micrograin.

Les composés 1H-benzotriazole et 5-méthyl-1H-benzotriazole ne sont pas adsorbés par le charbon actif en micrograin seul avec un temps de contact de l'ordre de 3 minutes et une vitesse ascensionnelle de 40 m/h. Ceci est probablement dû au temps de contact court car ces composés sont connus pour être bien adsorbés avec des temps de contact de l'ordre de 10 minutes (44). En revanche, l'ozonation en amont du charbon actif a permis d'abattre 50% de ces substances.

La filtration membranaire conventionnelle sur membrane spiralée a permis une rétention totale de ces métabolites. Toutefois, les eaux traitées (perméats) sont dépourvues de sels minéraux, il sera donc nécessaire de les reminéraliser avant la distribution. En ce qui concerne les autres micropolluants, l'atrazine était totalement retenue par les membranes. Cependant, avec des masses moléculaires qui sont en dessous du seuil de coupure, les composés 5-méthyl-1H-benzotriazole (133,15 g/mol) et le 1H-benzotriazole (119,12 g/mol) n'ont pas été retenus par les membranes.

La nanofiltration à fibre creuse avec un seuil de coupure de 400 D a permis de mieux réduire le métabolite R471811 par comparaison avec le métabolite R417888. L'abattement des micropolluants 1H- benzotriazole et aténolol n'a pas été confirmé lors de cette étude en raison de leur faible fréquence de présence dans l'eau brute de Châtaignier. Les ions multivalents sont mieux rejetés par comparaison avec les ions monovalents. La performance de la membrane demeure constante après 66 jours de fonctionnement continu sans nettoyage chimique. Seul un encrassement à base calcaire a été décelé après cette période d'essai, et qui est lavable à l'acide.

La partie du concentrât généré par les deux méthodes membranaires est chargée en métabolites. Le rejet ou la gestion de celle-ci est une problématique qu'il reste encore à étudier.

L'ensemble des pesticides et métabolites est réduit efficacement par les deux technologies charbon actif et filtration membranaire.

11 Comparaison économique des techniques de traitement

11.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer les avantages/inconvénients de chacune des méthodes de traitement présentées dans les chapitres précédents d'un point de vue technico-économique afin de proposer dans les grandes lignes la solution la plus appropriée sur les sites concernés par la problématique.

Les filières de traitement suivantes ont donc été comparées :

- adsorption sur charbon actif (employé sous forme de grain ou de micrograin expansé) ;
- adsorption sur charbon actif avec ozonation en amont ;
- nanofiltration / osmose inverse basse pression (membranes spiralées conventionnelles (NF_s)) ;
- nanofiltration sur fibres creuses (NF_c).

11.2 Synthèse technique

Il ressort des essais de pilotage menés sur les différentes ressources les avantages et inconvénients listés ci-après :

	CAG	CAμG	O3 +CAμG	NF / OIBP	NF fibres creuses
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de transformation des substances à éliminer. - Simplicité d'exploitation. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de transformation des substances à éliminer. - Amélioration des cinétiques d'adsorption en comparaison à un charbon en grain. - Renouvellement progressif du media : stabilisation des résultats obtenus. - Possibilité d'adaptation du taux de traitement (dans une certaine mesure, inertie du traitement). 	<ul style="list-style-type: none"> - Amélioration des capacités d'adsorption en raison de l'oxydation en amont. - Amélioration des cinétiques d'adsorption en comparaison à un charbon en grain. 	<ul style="list-style-type: none"> - 100% d'élimination des métabolites du chlorothalonil. - Pas de transformation des substances à éliminer et pas de risque de relargage. - Favorable en cas de concentrations des métabolites supérieures à 500 ng/L. - Stabilité des rendements. 	<ul style="list-style-type: none"> - Bonnes performances (selon taux de conversion et configuration de l'installation). - Diminution des pressions de filtration par comparaison avec une filtration de nanofiltration conventionnelle (4-6 bars). - Stabilité des rendements. - Possibilité d'effectuer des rétro-lavages (RL) et d'employer de la Javel (a contrario des membranes de NF conventionnelle). - Diminution des besoins de reminéralisation (élimination moindre de la minéralité). - Possibilité de positionner le traitement en direct sur l'EB (selon la qualité de la ressource) et donc de réduire la complexité de la filière complète de traitement.
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - Diminution des rendements au fil de la saturation du media (irrégularité du traitement). - Pas de possibilité d'adaptabilité des taux de traitement : si saturation, remplacement complet du media. 	<ul style="list-style-type: none"> - Augmentation du coût du media au m³. - Diminution des rendements au fil de la saturation du media. 	<ul style="list-style-type: none"> - Gestion des produits de transformation issus de la réaction d'oxydation. - Diminution des rendements au fil de la saturation du media. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pressions conséquentes (6 – 15 bars selon matrice à traiter) responsables de coûts conséquents en énergie. - Gestion des réactifs (lessives basiques et acidiqes) + acidification et/ou injection d'antiscalant. - Besoins de reminéralisation de l'eau traitée. - Gestion des concentrats. - Gestion plus conséquente de la métrologie. - Etape de traitement consistant en un affinage (préfiltration impérative). 	<ul style="list-style-type: none"> - Pressions conséquentes (4-6 bars selon matrice à traiter) responsables de coûts conséquents en énergie. - Gestion des réactifs (lessives basiques/chlorées et acidiqes) + acidification et/ou injection d'antiscalant. - Besoins de reminéralisation de l'eau traitée (selon matrice initiale). - Gestion des concentrats. - Gestion plus conséquente de la métrologie.

Figure 65 : Synthèse des avantages et inconvénients des différentes techniques de traitement proposées dans le cadre de la problématique de traitement des métabolites du chlorothalonil.

11.3 Comparaison économique

La présente comparaison cible particulièrement les petites installations de traitement, pour des capacités de 10, 25, 50 et 100 m³/h.

L'ensemble des valeurs ici renseignées sont issues de consultations de différents bureaux et industriels du secteur du traitement de l'eau au cours du 1^{er} semestre 2022. Ces coûts peuvent varier, les contraintes à prendre en compte étant propres à chaque site, et les technologies de traitement existantes multiples. Ils doivent être considérés avec une précision de +/-25%. L'objectif est ici de donner les grands axes de tendance selon le type de technologie mise en œuvre,

Les bilans d'investissement et d'opérations (CAPEX / OPEX) ont été calculés sur 30 ans d'exploitation des installations.

En termes de charge salariale, nous avons considéré que les différentes installations sont exploitées par un nombre d'EPT équivalent et de même qualification. Ces coûts n'ont donc pas été introduits dans cette estimation financière.

11.3.1 Coûts d'investissement (CAPEX)

Le graphique ci-après reporte les coûts d'investissements impliqués par les techniques de traitement ici comparées :

- **charbon actif** : des filières d'adsorption sur charbon actif (sous forme de grain (CAG) ou de micro-grain fluidisé (et avec/sans étape d'oxydation à l'ozone en amont) ;
- **nanofiltration (NF)** : des filières membranaires seules (avec fibres spiralées conventionnelles (NFs) ou fibres creuses (NFc)) ;
- **post-traitement (Post-ttmt)**: des étapes de post-traitement seules (reminéralisation (Ré.) pour remise à l'équilibre du perméat NF et évapoconcentration (Evap.) pour traitement des concentrâts de nanofiltration) ;
- **combinaison des filières** : des filières membranaires couplées aux étapes de reminéralisation et de traitement des concentrâts. (soit NF et Post-traitements).

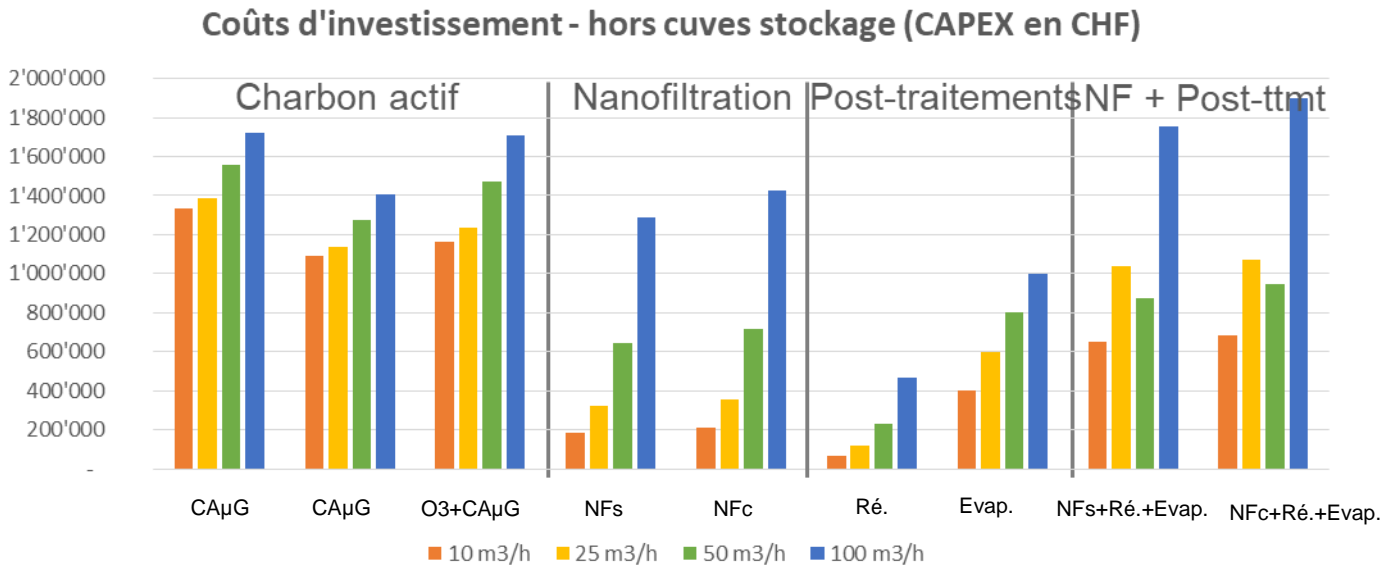


Figure 66 : Coûts d'investissements estimés (CAPEX à +/-25%) des techniques de traitement testées.

Nous avons considéré les répartitions suivantes entre équipements et génie civil (GC) pour effectuer ces comparaisons financières (base des prix en 2022) :

- CAG : 55% GC et 45% équipements (pompage, instrumentation, goulottes, réseau d'air comprimé, charge, automatisme...) ;
- CAμG : 45% GC et 55% équipements (pompage, instrumentation, goulottes, système de stockage et dosage du CAμG, réseau d'air comprimé, ½ charge, automatisme...). Nous avons considéré un coût des équipements similaire à celui d'un réacteur à charbon actif fluidisé. Nous avons par contre pris en compte une répartition différente des coûts des équipements et du GC ;
- NF (conventionnelle et fibres creuses) : 30% GC et 70% équipements (membranes, skids sur 2-3 étages de filtration et 85% de recovery, tuyauteries, systèmes de stockage et dosage des réactifs, ainsi que l'automatisme et l'instrumentation). Nous avons considéré un coût d'investissement similaire (équipements et génie civil) pour la mise en œuvre des deux types de membranes de nanofiltration étudiés (fibres creuses et spiralées). Les membranes spiralées sont globalement moins chères à ce jour mais fournissent une surface de filtration plus faible. Les skids supportant les membranes peuvent également être plus onéreux (tubes de pression en inox).

Les coûts ici reportés ne prennent pas en compte la construction des cuves amont/aval des traitements, ni des installations liées à des traitements complémentaires (autres problématiques de traitement, prétraitement...).

Les coûts d'investissement reportés par mètre cube d'eau traitée sur 30 ans ont été retranscrits dans le graphique ci-dessous.

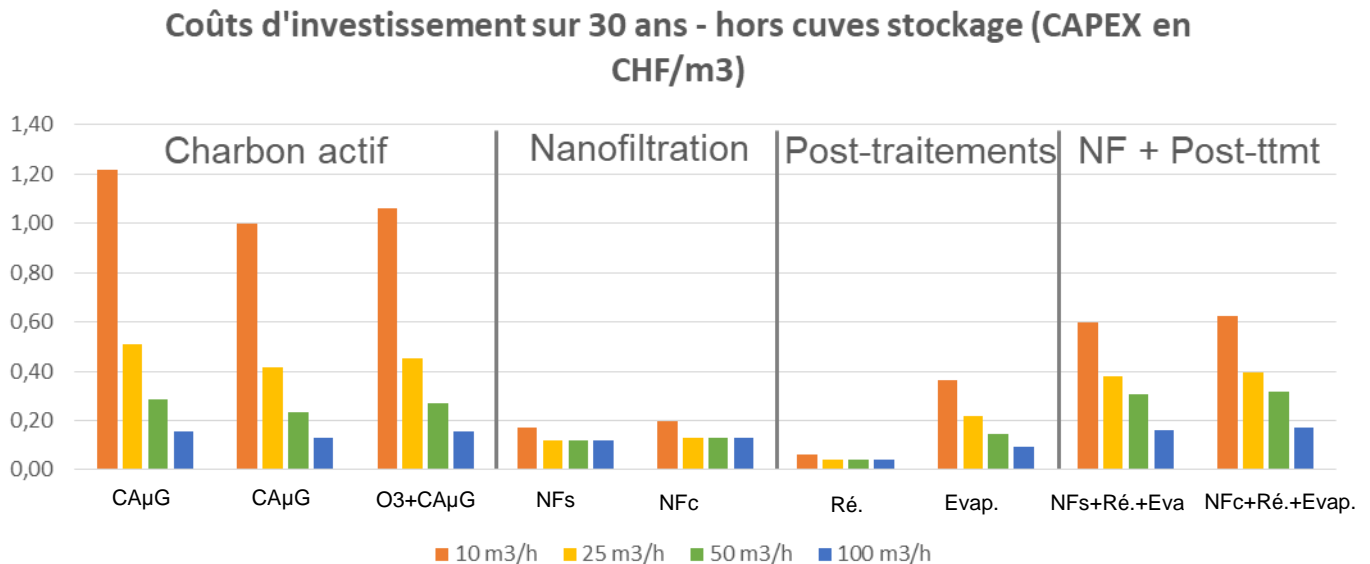


Figure 67 : Représentation des coûts d'investissement estimés (CAPEX en CHF/m³ à +/- 25%), hors cuves EB/ET et traitement complémentaire (dont prétraitement).

Le traitement par CAG s'avère être celui impliquant les coûts d'investissement les plus conséquents. Ceci s'explique notamment par les besoins en génie civil pour la construction de filtres.

Les technologies mettant en œuvre du charbon actif fluidisé sont moins onéreuses à la construction puisqu'elles permettent un gain d'emprise au sol. Elles nécessitent également un système de stockage, dosage, extraction et séchage du charbon actif.

L'ajout d'une étape d'oxydation à l'ozone implique un système de contact et l'appareillage nécessaire à la production et à l'injection d'ozone.

Les investissements induits par les techniques de filtration membranaire sont plus contenus que ceux induits par une filière d'adsorption avec des besoins en génie civil moins conséquents.

Les techniques de filtration membranaire requièrent l'installation des blocs membranaires (membranes et supportage), des équipements de pompage, de

l'instrumentation et des installations dédiées à l'emploi de réactifs chimiques et à la préparation et gestion/neutralisation des lessives.

La mise à l'équilibre du perméat produit doit également être prévue, selon la configuration de filtration mise en œuvre, les membranes employées (seuil de coupure), la qualité de l'eau brute et l'objectif de traitement.

Aussi, la gestion ou le traitement des concentrâts a été estimé, intégré au calcul puis reporté dans les tableaux de comparaison financière.

Nous rappelons que le rejet de l'effluent dans le milieu naturel ou dans les réseaux d'eaux usées est régi par l'ordonnance sur la protection des eaux (9) :

- rejet au milieu naturel : annexe 2 de l'OEaux avec une concentration de 100 ng/L par substance (sauf spécification particulière), ce qui paraît difficilement respectable (sauf dérogation) ;
- rejet à une station d'épuration : annexe 3 de l'OEaux (sous réserve de consultation et accord avec les autorités locales et l'exploitant de la STEP concernée).

Les concentrâts devront être gérés des manières suivantes, selon les contraintes locales :

- rejet au milieu naturel (selon les débits du concentrât et du point d'eau concerné par le rejet, et en fonction de la concentration du rejet dans le but de respecter les normes de qualité au milieu naturel). Le procédé de nanofiltration entraîne une accumulation des concentrations qui seront rejetées via le concentrât. Ces concentrations sont généralement supérieures aux réglementations en vigueur permettant le rejet au milieu naturel. Cette dernière solution sera donc rarement retenue ;
- rejet à une station d'épuration (dans le cas d'un réseau existant bénéficiant d'une capacité d'écoulement suffisante – ou dans le cas de la mise en place d'un nouveau réseau selon la proximité avec les installations) ;
- Traitement in situ via des méthodes de traitement thermique ou membranaire :
 - traitement du concentrât via une autre file membranaire (par exemple via un rejet du concentrât à la STEP et réinjection du perméat dans la 1^{ère} file de NF) dans l'optique de réduire les eaux sales à traiter ;

- distillation membranaire ;
- électrodialyse ;
- échange d'ions ;
- évapoconcentration.

Dans le cas de la présente étude comparative, nous nous sommes basés sur un traitement des concentrats membranaires par évapoconcentration, traitement déjà développé et disponible sur le marché et jugé ici comme étant le moins défavorable d'un point de vue énergétique et donc financier.

Il faut rappeler que chaque installation est particulière et dépendante de la situation locale. Ainsi, le contexte géographique de la station de traitement influence en grande partie les contraintes techniques et donc les coûts liés. Dans tous les cas, une caractérisation de l'effluent à traiter / éliminer est impérative afin de déterminer la solution la plus viable possible.

En outre, ces derniers traitements impliquent une concentration et réduction des concentrats. Il sera donc ensuite nécessaire de traiter le rejet de ces concentrats. Nous avons ici pris en considération l'évacuation vers un centre de traitement spécialisé pour un montant estimé à 150 CHF/m³ d'eaux sales concentrées à traiter (intégrant le transport vers le centre et le traitement).

Non intégré dans cette comparaison, un prétraitement doit également être considéré dans le cadre du traitement membranaire - et notamment pour la nanofiltration spiralée conventionnelle - qui consiste plutôt en un traitement d'affinage, et qui doit donc être préservé de toute éventuelle particule via un prétraitement complet.

La nanofiltration sur fibres creuses présente l'avantage de pouvoir être positionnée en direct sur l'eau brute après une étape de préfiltration garantissant la protection des membranes (selon la qualité de l'eau à traiter). L'emploi de cette dernière permet de réduire la longueur de la file de traitement mise en œuvre et donc des coûts associés.

L'étape de prétraitement étant spécifique à chaque cas de figure et qualité de la ressource à traiter, nous avons fait le choix de ne pas l'intégrer dans la présente étude comparative.

11.3.2 Coûts d'opération (OPEX)

Nous avons compris dans les coûts d'opération : les consommations en énergie, en réactifs chimiques, les renouvellements de membranes, et les maintenances.

Suite à la réalisation de nos essais de traitement sur les réservoirs de l'Orme et de Châtaignier, nous avons considéré pour ce calcul les paramètres suivants en ciblant plus particulièrement le R471811, ce dernier métabolite semblant être le plus contraignant à éliminer et celui usuellement mesuré avec les plus fortes concentrations :

- le bed volume est d'environ 40'000 avant dépassement du seuil réglementaire de 100 ng/L avec une concentration initiale moyenne de 225 ng/L de R471811 et des paramètres d'exploitation classiques sur filtres charbon en grain (8-10 min de temps de contact (tc) pour 6-7 m/h de $V_{\text{filtration}}$) ;
- afin d'estimer les coûts opérationnels sur les filières charbon, nous avons défini de manière simplifiée que le double de concentration en R471811 impliquerait une réduction par 2 du nombre de BV. Nous avons donc considéré que 500 et 1'000 ng/L de R471811 imposent l'application de BV de respectivement 20'000 et 10'000 BV pour le respect de la limite à 100 g/L dans l'eau distribuée ;
- l'apport de l'étape d'ozonation en amont de l'adsorption a été évalué à 25% de performances complémentaires (avec 1 ppm d'ozone injecté) ;
- une amélioration de 20% des cinétiques d'adsorption et donc des rendements d'élimination a été prise en compte lors de l'emploi de charbon de type micrograins fluidisé par rapport à un filtre CAG classique ;
- l'emploi de charbon actif neuf uniquement a été pris en considération ici (sans tenir compte du potentiel d'économie dû à la régénération du média) ;
- le dimensionnement sur NF (conventionnelle et fibres creuses) a été effectué sur la base d'un taux de recouvrement de 85% associé à un flux de filtration de 20 Lmh ;
- un renouvellement des membranes de NF tous les 7 ans a été considéré ;
- la maintenance a été fixée à 1% de l'investissement (GC et équipements compris) ;

- s'agissant de petites installations (pour des capacités de 10, 25, 50 et 100 m³/h), nous avons défini un temps de fonctionnement quotidien équivalent à 10h / jour.

Afin d'effectuer la présente comparaison, nous avons fixé les données d'exploitation suivantes (base des prix en juin 2022) :

- coûts énergie : 0,15 CHF/kWh dans un premier cas de figure, ou 0,30 CHF/kWh dans l'hypothèse d'un doublement du tarif de l'électricité ;
- coûts CAG : 1'500 CHF/m³ ;
- coûts CA_μG : 3'600 CHF/T ;
- coûts réactifs chimiques : 350 - 400 CHF/m³ selon le type de réactif et la concentration ;
- coûts membranes (bénéficiant de certifications en eau potable type ACS, Kiwa...) : CHF 2'500 environ par membrane spiralee classique de 37 m² et CHF 4'800 par membrane fibres creuses de 50 m² en considérant un renouvellement des membranes tous les 7 ans d'exploitation ;
- consommation en énergie du traitement par évapoconcentration : consommation non défavorable considérée pour le calcul : 50 kWh/m³ de concentrât traité ;
- consommation en énergie de la filtration membranaire : 0,3 kWh/m³ et 0,5 kWh/m³ respectivement pour la NF fibres creuses et la NF spiralee conventionnelle. Afin de simplifier cette comparaison, nous avons retenu la même consommation électrique due au pompage par mètre cube traité quel que soit le débit, ce qui n'est évidemment pas le cas en pratique puisque péjorée avec les plus petits débits.

Les graphiques ci-après représentent les coûts d'exploitation impliqués par chacune des techniques de traitement exploitées au cours de nos essais sur 30 ans d'opération. Nous y avons fait figurer l'impact de la concentration en métabolite R471811 sur les coûts d'opération. Nous y avons également fait apparaître l'influence des fréquences de renouvellements membranaires, qui semble être, avec la consommation en énergie, l'un des postes les plus conséquents en ce qui concerne la filtration membranaire. Le premier se base sur un coût de l'électricité de 0,15 CHF/kWh. Le second considère un coût de l'électricité augmenté d'un facteur deux.

Coûts d'opération sur 30 ans (OPEX en CHF/m³) avec une énergie à 0,15 CHF/kWh

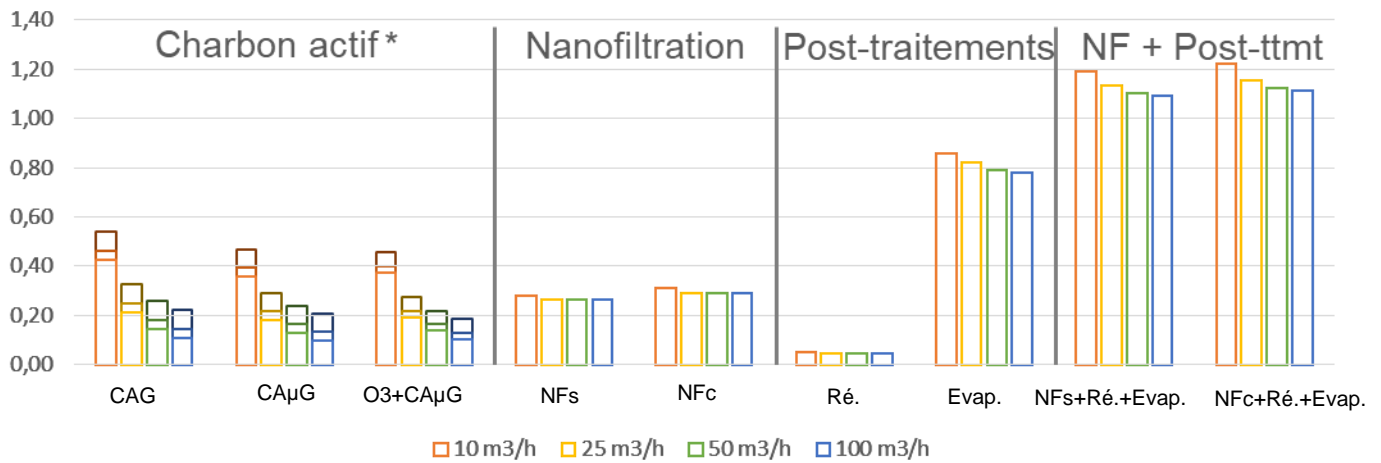


Figure 68 : Coûts d'exploitation sur 30 ans (OPEX en CHF/m³) avec un renouvellement des membranes tous les 7 ans et un coût énergétique à 0,15 CHF/kWh - *Avec prise en compte de l'impact de la concentration en R471811 sur les filières d'adsorption.

Coûts d'opération sur 30 ans (OPEX en CHF/m³) avec une énergie à 0,30 CHF/kWh

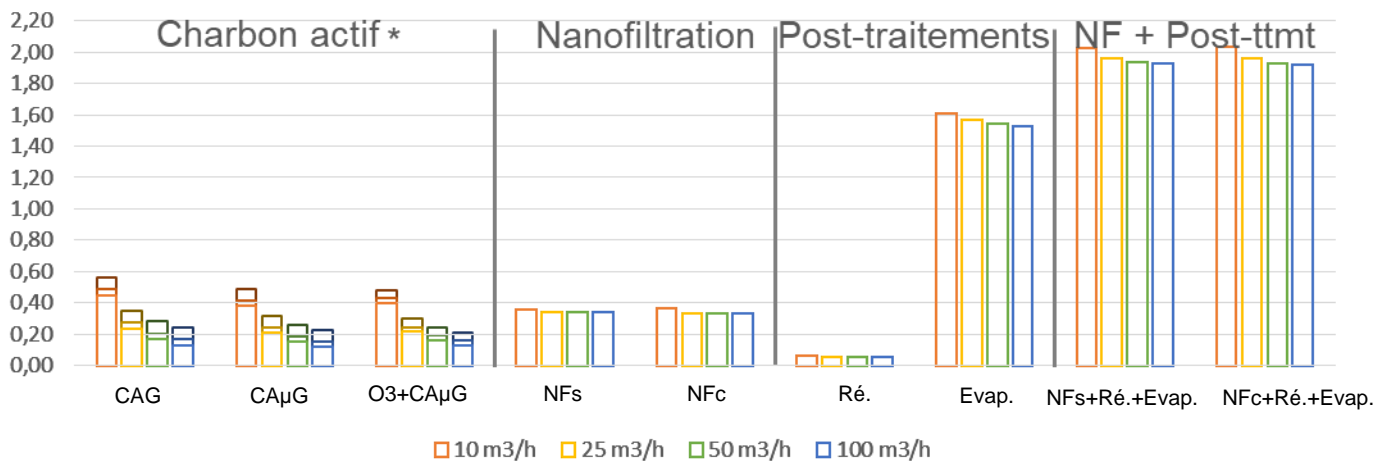


Figure 69 : Coûts d'exploitation sur 30 ans (OPEX en CHF/m³) avec un renouvellement des membranes tous les 7 ans et un coût énergétique à 0,30 CHF/kWh - *Avec prise en compte de l'impact de la concentration en R471811 sur les filières d'adsorption.

Les montants d'exploitation des filières d'adsorption au charbon sont dus au pompage au travers l'ouvrage, mais surtout au renouvellement du charbon actif en grain. Le charbon permet une capacité d'adsorption en mètre cube d'eau par mètre cube de charbon. Ainsi, plus la concentration de la ressource à traiter est importante, plus les besoins en charbon sont accrus (augmentation de la consommation en charbon). C'est

pourquoi, il ressort du graphique ci-dessus que les coûts d'exploitation évoluent selon les concentrations à éliminer.

En ce qui concerne la mise en œuvre de charbon actif fluidisé, les coûts d'exploitation sont plutôt similaires à ceux impliqués par la filtration sur CAG.

Le prix du charbon sous forme de micrograin est en général supérieur à celui en grain les fournisseurs encore moins nombreux et les pertes à la régénération plus conséquentes. Toutefois, il est d'usage de consommer moins de charbon sous cette forme de micrograin en raison de l'amélioration des cinétiques d'adsorption et de la disponibilité des pores. Les capacités d'adsorption (et donc le bed volume) sont alors augmentées. Aussi, l'expansion occasionne une tendance à l'amélioration du temps de contact.

Lorsque cette mise en œuvre du charbon est précédée d'une ozonation, les molécules à éliminer sont généralement plus facilement adsorbables sur charbon, ce qui tend à prolonger la durée de vie du charbon. Les coûts sont plutôt équivalents à ceux impliqués par la mise en œuvre de charbon en grain, malgré l'ajout de réactifs complémentaires (O₂ liquide, si fabrication de l'ozone depuis de l'oxygène liquide et non de l'air ambiant) et de l'énergie nécessaire à la production d'ozone.

En ce qui concerne les filières membranaires, les coûts d'exploitation sont majoritairement dus à la consommation énergétique et au renouvellement des membranes, mais également à l'emploi des réactifs chimiques nécessaires au process (antiscalant et/ou acide et lessives).

Ici, contrairement aux process à base de charbon, les mécanismes d'adsorption et les rendements d'élimination des substances à traiter sont similaires quelle que soit la concentration initiale à traiter (pour une même configuration donnée). Cela en fait donc une solution adaptée dans le cas de fortes concentrations : les coûts d'opération ne varient pas selon les concentrations à traiter.

Au regard des coûts d'opération, l'emploi de filières mettant en œuvre du charbon actif sont moins onéreuses dans le cas où les concentrations en métabolites restent en deçà du microgramme par litre. En conséquence, les concentrations en métabolites à éliminer sont déterminantes dans le choix du traitement.

Il faut toutefois rappeler que le R417888 est moins bien retenu par filtration membranaire pour des seuils de coupure de 400 Da, ce dernier métabolite étant plus petit que le R471811. Dans le cas de concentrations plus importantes en R417888 par rapport au R471811, il peut être pertinent de favoriser l'emploi d'une filière à base de charbon actif.

11.3.3 Synthèse CAPEX / OPEX

Le bilan d'opération et d'investissement a été calculé en CHF/m³ d'eau traitée pour chacune des filières étudiées dans les graphiques ci-après. Afin d'effectuer ce bilan financier, les coûts ont été calculés sur une durée de vie des ouvrages de 30 ans. Et comme précédemment, les deux graphiques prennent en compte un coût énergétique de 0,15 et 0,30 CHF/kWh.

Si l'on compare les filières d'adsorption avec les filières membranaires complètes (reminéralisation et traitement des concentrats compris) dans le cas d'un coût énergétique de 0,15 CHF/kWh, on observe que les deux types de filières semblent fournir un bilan CAPEX/OPEX plutôt comparable dans le cas des très petites installations. Dans ce dernier cas, la mise en œuvre d'une technique membranaire devient très pertinente pour des concentrations importantes en R471811 (au-delà du microgramme par litre). Nous rappelons que les rendements d'élimination sur filtration membranaire ne sont que peu influencés par la concentration en métabolites contrairement aux filières d'adsorption : le bed volume est influencé par les concentrations, impactant ainsi les quantités de charbon employé. En outre, ces dernières filières sont également sujettes à l'influence du phénomène de compétition entre substances contenues dans l'eau (dont l'influence de la matière organique), ce qui n'est pas le cas des filières membranaires.

En ce qui concerne les installations de capacité plus importante, les filières d'adsorption semblent plus optimales du point de vue financier (avec les inputs que nous avons défini dans cette étude). Aussi, dans le cas de présence plus conséquente de R417888 par rapport au R471811, il peut être pertinent de favoriser l'emploi d'une filière à base charbon.

Dans le cas cette fois d'un coût de l'électricité à 0,30 CHF/kWh, l'écart se creuse entre les deux types de filières (adsorption et filtration membranaire).

Néanmoins, dans le contexte actuel d'augmentation des prix de l'énergie, nous pouvons nous attendre à une augmentation globale du prix des équipements et réactifs. Nous pouvons donc nous attendre à une hausse généralisée des prix qui concernerait également les filières d'adsorption (notamment la fourniture du charbon actif dont la fabrication est hautement énergétique), décalant ainsi l'ensemble des prix reportés vers le haut.

Coûts d'investissement et d'opération sur 30 ans (OPEX/CAPEX) en CHF/m³) avec une énergie à 0,15 CHF/kWh

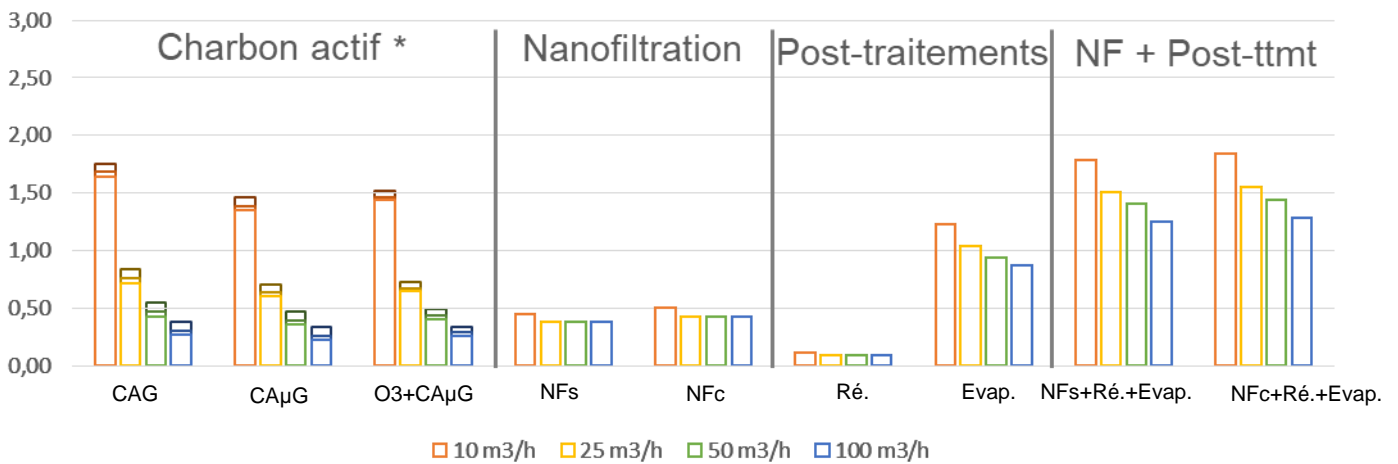


Figure 70 : Coûts d'investissement et d'opération sur 30 ans (OPEX en CHF/m³) avec un renouvellement des membranes tous les 7 ans et un coût énergétique à 0.15 CHF/kWh - *Avec prise en compte de l'impact de la concentration en R471811 sur les filières d'adsorption.

Coûts d'investissement et d'opération sur 30 ans (OPEX/CAPEX) en CHF/m³) avec une énergie à 0,30 CHF/kWh

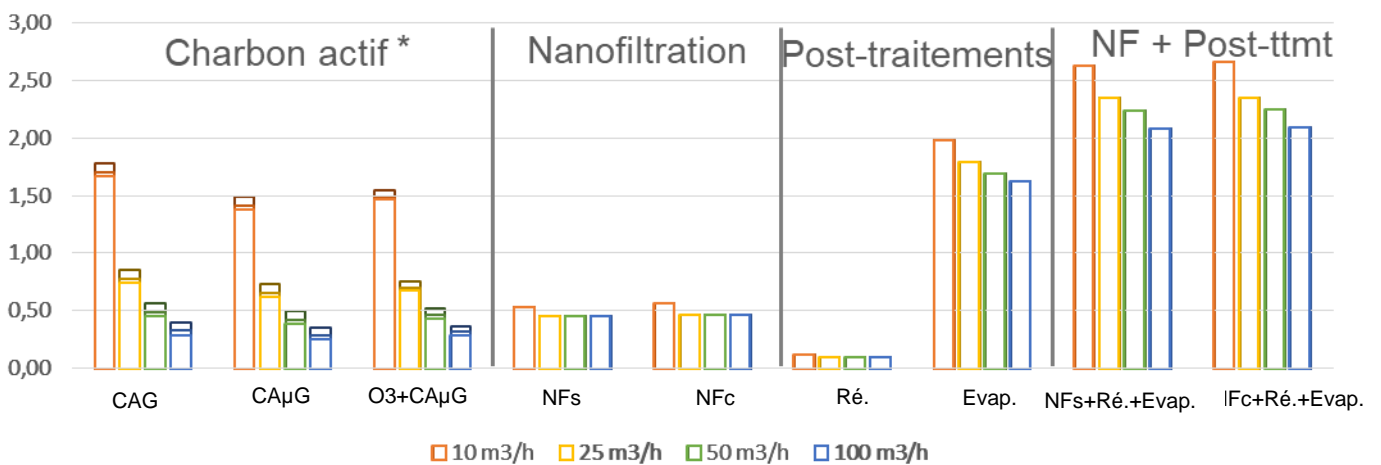


Figure 71 : Coûts d'investissement et d'opération sur 30 ans (OPEX en CHF/m³) avec un renouvellement des membranes tous les 7 ans et un coût énergétique à 0.30 CHF/kWh - *Avec prise en compte de l'impact de la concentration en R471811 sur les filières d'adsorption.

11.4 Conclusions

Cette étude comparative non exhaustive a permis de dégager de grands axes de comparaison selon les traitements pouvant être mise en œuvre.

Le choix de la filière de traitement est donc largement influencé par :

- les concentrations en métabolites à éliminer, ainsi que la qualité de la ressource à traiter plus généralement ;
- le contexte géographique.

Les techniques membranaires sont intéressantes dans le cas des plus petites installations, surtout dans le cas de concentrations en R417811 supérieures au microgramme par litre. La filière membranaire reste une garantie de qualité dont l'une des contraintes majeures est celle de la gestion des concentrâts.

Pour des capacités de production plus conséquentes, les filières employant du charbon actif restent moins onéreuses à exploiter que les filières membranaires.

Des solutions mixtes (compromis) peuvent également être envisagées afin de réduire les concentrations dans les concentrâts et donc d'en faciliter la gestion, mais également afin de mitiger le besoin de remise à l'équilibre du perméat produit.

Dans tous les cas, il sera impératif de qualifier la ressource afin d'ajuster et d'optimiser le choix de la filière selon les problématiques locales (dureté, eaux riches en fer ou en manganèse, autres micropolluants...) et les contraintes de localisation géographique (proximité avec une installation de traitement des eaux usées, réseau existant...).

Annexe 2 : Liste des paramètres nécessaires pour ADS avec les valeurs utilisées dans le cas d'espèce (essai Opacarb® FL charbon au réservoir de l'Orme)

Propriétés de l'eau :

- Température moyenne : 10,4°C
- Pression : 1 atm

Propriétés du lit du charbon :

- Longueur moyenne du lit fluidisé : 2,16 m
- Diamètre du pilote : 0,36 m
- Masse de CA μ G : 50 kg
- Débit : 4 m³/h

Propriétés du CA μ G :

- Densité apparente : 1,1 g/mL
- Rayon moyen : 0,25 mm
- Porosité : 0,45
- Facteur de forme : 1

Propriétés du chlorothalonil :




- Poids moléculaire : 266 g/mol
- Volume molaire : 155 mL/gmol
- Point d'ébullition : 350°C
- Concentration initiale : 212 ng/L
- Densité du liquide : 1,55 g/mL
- Solubilité : 0,81 mg/l

Paramètres isothermes de Freundlich :

- $K = 1,19$
- $1/n = 0,45$

Annexe 3 : Fiches techniques des différentes membranes utilisées pour le pilote NF/OIBP au reservoir de l'Orme



Ultra-low Pressure RO Membrane Element-ULP-4040-2

Product Category:
Industrial Membrane Element

Main Feature:
High rejection rate and low working pressure

E-mail: sales@keensen.com

[Enquiry Now](#)

USAGE

It is applicable to the desalination of municipal water, groundwater with salt concentration less than 1500ppm. It can be widely used in municipal water supply system, pure water preparation plant, industry, food production and other fields etc.

SPECIFICATIONS & PARAMETERS

Model	Active Membrane Area ft ² (m ²)	Concentrate Channel Spacer (mil)	Permeate Flow GPD(m ³ /d)	Stable Rejection Rate (%)	Minir
ULP-4040-2	85(7.9)	34	2500(9.8)	99.3	

STANDARD TEST CONDITION

Concentration of Solution (NaCl)	Temperature (°C)	pH Value	Operating Pressure psi(MPa)	Recovery
1500mg/L	25	7.5-8	150(1.03)	

Notes: The permeate flow of single membrane element may vary with in ±15%.

Operating Limits and Conditions of Membrane Element:

Max. Working Pressure	600 psi(4.14)
Max. Feed Water Temperature	45
Max. Feed Water SDI15	5
Max. Feed Water Flow	3.6
Free Chlorine Concentration of Feed Water	0.1
pH Range of Feed Water During Continuous Operation	2-11
pH Range of Feed Water During Chemical Cleaning	1-12
Max. Pressure Drop of Single Membrane Element	15psi(1.03)

Figure 73 : Fiche technique de la membrane Keensen.

ESPA4-LD-4040

Specified Performance*

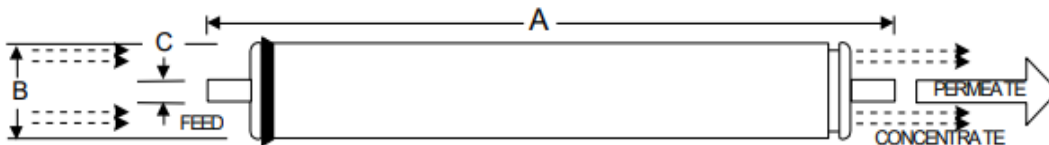
Permeate Flow:	2,350 gpd (8.90 m ³ /d)
Salt Rejection:	99.2% (99.0% minimum)
Test Conditions:	500 ppm NaCl solution
	100 psig (0.7 MPa) Applied Pressure
	77 °F (25 °C) Operating Temperature
	15% Permeate Recovery
	6.5 - 7.0 pH Range

*The Specified Performance is based on data taken after a minimum of 10 minutes of operation. Actual testing of elements may be done at conditions which vary from these exact values; in which case, the performance is normalized back to these standard conditions. Permeate flow for individual elements may vary + or -15 percent from the value specified.

General Product Description**

Configuration:	Low Fouling Spiral Wound
Membrane Polymer:	Composite Polyamide
Membrane Active Area**:	80 ft ² (7.43 m ²)
Feed Spacer:	34 mil (0.86 mm)

Packaging: All membrane elements are supplied with a brine seal, interconnector, and O-rings. Elements are enclosed in a sealed polyethylene bag containing less than 1.0% sodium meta-bisulfite solution, and then packaged in a cardboard box.



Element Details**

A, inches (mm)	B, inches (mm)	C, inches (mm)
40.0 (1016)	3.95 (100.3)	0.75 (19.1)

Core tube extension = 1.05" (26.7 mm)

**Values listed are indicative, not specified. For more detailed specifications, see our Technical Service Bulletin documents or contact Hydranautics Technical Department.

Product Use and Restrictions^

Maximum Applied Pressure:	600 psig (4.14 MPa)
Maximum Chlorine Concentration:	< 0.1 ppm
Maximum Operating Temperature:	113 °F (45 °C)
pH Range, Continuous (Cleaning):	2-10 (1-12)
Maximum Feedwater Turbidity:	1.0 NTU
Maximum Feedwater SDI (15 mins):	5.0
Maximum Feed Flow:	16 gpm (3.6 m ³ /h)
Minimum Brine Flow:	3 gpm (0.7 m ³ /h)
Maximum Pressure Drop for Each Element:	15 psi (0.10 MPa)

^ The limitations shown here are for general use. For specified projects, operation at more conservative values may ensure the best performance and longest life of the membrane. See Hydranautics Technical Bulletins for more details.

Figure 74 : Fiche technique de la membrane ESPA 4.



Product Data Sheet

FilmTec™ Membranes

FilmTec™ NF90 Nanofiltration Elements for Commercial Systems

Description

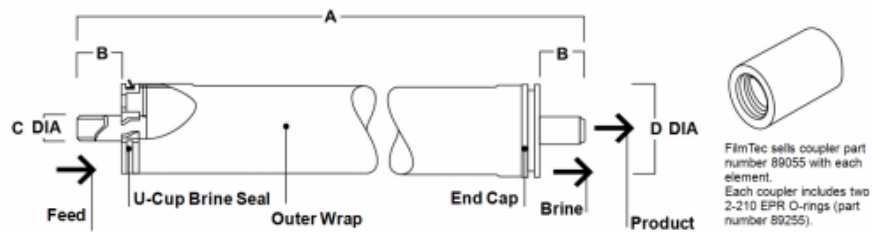
The FilmTec™ NF90 Membrane Elements provide high productivity performance while removing a high percentage of salts, nitrate, iron and organic compounds such as pesticides, herbicides and THM precursors. The low net driving pressure of the NF90 membrane allows the removal of these compounds at low operating pressures.

Typical Properties

Product	Part Number	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m ³ /d)	Minimum Salt Rejection (%)
NF90-2540	149982	70 (4.8)	680 (2.6)	97.0
NF90-4040	149983	70 (4.8)	2,000 (7.6)	98.7

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm MgSO₄, 77°F (25°C) and 15% recovery at the pressure specified above.
2. Permeate flows for individual NF90-2540 Elements may vary by -20% / +30%. NF90-4040 individual elements may vary -15% / +50%.
3. Developmental products available for sale.

Element Dimensions



Product	Dimensions – Inches (mm)			
	A	B	C	D
NF90-2540	40.0 (1,016)	1.19 (30)	0.75 (19)	2.4 (61)
NF90-4040	40.0 (1,016)	1.05 (27)	0.75 (19)	3.9 (99)

1 inch = 25.4 mm

1. Refer to [FilmTec™ Design Guidelines for multiple-element systems of midsize elements](#) (Form No. 45-D01588-en).
2. NF90-2540 has a tape outer wrap. NF90-4040 has a fiberglass outer wrap.

Figure 75 : Fiche technique de la membrane Dow90.



Product Data Sheet

FilmTec™ Membranes

FilmTec™ NF270 Nanofiltration Elements for Commercial Systems

Description

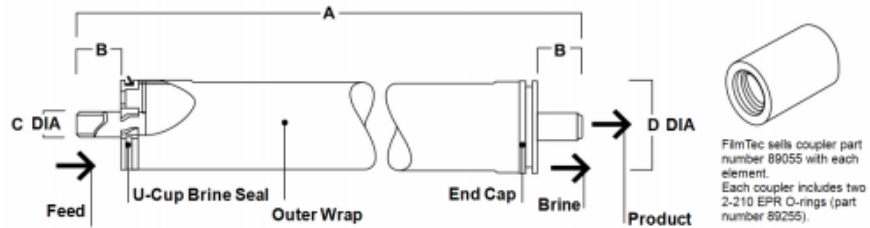
The FilmTec™ NF270 Nanofiltration Elements are ideal for removing a high percentage of TOC and THM precursors with medium to high salt passage and medium hardness passage. The FilmTec™ NF270 Membrane is an ideal choice for surface water and ground water where good organic removal is desired with partial softening.

Typical Properties

Product	Part Number	Active Area ft ² (m ²)	Applied Pressure psig (bar)	Permeate Flow Rate gpd (m ³ /d)	Stabilized Salt Rejection (%)
NF270-2540	149986	28 (2.6)	70 (4.8)	850 (3.2)	>97.0
NF270-4040	149987	82 (7.6)	70 (4.8)	2,500 (9.5)	>97.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm MgSO₄, 77°F (25°C) and 15% recovery at the pressure specified above.
2. Permeate flows for individual NF270-2540 elements may vary by -20% / +30%. NF270-4040 individual elements may vary -15% / +50%.
3. Developmental products available for sale.

Element Dimensions



Product	Dimensions – Inches (mm)			
	A	B	C	D
NF270-2540	40.0 (1,016)	1.19 (30)	0.75 (19)	2.4 (61)
NF270-4040	40.0 (1,016)	1.05 (27)	0.75 (19)	3.9 (99)

1 inch = 25.4 mm

1. Refer to [FilmTec™ Design Guidelines for multiple-element systems of midsize elements](#) (Form No. 45-D01588-en).
2. NF270-2540 has a tape outer wrap. NF270-4040 has a fiberglass outer wrap.

Figure 76 : Fiche technique de la membrane Dow 270.

Annexe 4 : Concentration des différents métabolites du chlorothalonil dans les eaux brutes de Bercher, Ogens et ABV

Source	R417888 (ng/L)	R471811 (ng/L)	SYN507900 (ng/L)	SYN546872 (ng/L)	SYN548581 (ng/L)	R611553 (ng/L)	R611965 (ng/L)
Orme	88,8	175	< 25	< 25	< 5	< 5	< 25
Bercher	312	558	< 25	34,3	< 5	< 5	< 25
Ogens	393	776	32,7	89,3	< 5	28,4	< 25
ABV	< 25	202	< 25	< 25	< 5	< 5	< 25

Tableau 29 : Concentration des différents métabolites du chlorothalonil dans les eaux brutes de Bercher, Ogens et ABV.

Annexe 5 : Protocole d'essais effectués et suivi des paramètres pour l'essai préliminaire de filtration sur nanofiltration en fibres creuses

- **Rinçage de la membrane**

Rinçage de la membrane avec de l'eau traitée à 70 L/h et 3 bars pendant 2h minimum

- **Essais de variation de la pression d'alimentation « P_{feed} »**

Rinçage et stabilisation pendant 15 minutes minimum.

Ajustement de la pression d'alimentation (P_{feed}) via la vanne concentrât.

Ajustement du débit et de la vitesse tangentielle (respectivement Q_{feed} et V_{feed}) via le variateur de fréquence de la pompe.

P_{feed} (bar)	Vélocité (m/s)	Débit gavé (L/h)	T(°C) en début de manip.	T(°C) en fin de manip.	Durée de filtration	Volume filtré (L)	Débit filtré (L/h)	Flux calculé (Lmh)	Flux à 20°C (Lmh)
1,0	0,5	83	13,8	13,9	3h30	0,9	0,26	5,1	6,0
2,5	0,5	83	13,8	13,5	1h45	0,9	0,5	10,2	12,0
4,0	0,5	83	10,5	14,5	55 min	1,2	1,3	26,0	31,5
5,0	0,5	83	13,3	15,7	47 min	1,2	1,5	30,4	34,9

Tableau 30 : Essais MExplorer - variation de la pression

*en noir les paramètres visés, en bleu les paramètres mesurés au cours des essais.

Avec 400 Da, la pression de 4 bars semble la plus adaptée afin d'atteindre un flux de 20 – 25 Lmh.

En effet, le dimensionnement de la file NF spiralée de l'usine de Saint-Sulpice (SSPII) a été effectué pour 20 Lmh avec un seuil de coupure de 90 Da.

On peut donc espérer viser un flux minimal de 20 – 25 Lmh pour un seuil de coupure 4 fois plus lâche qu'à SSPII.

- **Essais de variation de la vitesse tangentielle (effet de polarisation à la surface des fibres).**

La pression d'alimentation est de 4 bars.

Vélocité (m/s)	Débit gavé (L/h)	T(°C) en début de manip.	T(°C) en fin de manip.	Durée de filtration (min)	Volume filtré (L)	Débit filtré (L/h)	Flux calculé (Lmh)	Flux à 20°C (Lmh)
0,42	70	13,5	13,8	70	1,2	1,03	20,4	23,9
0,66	110	14,5	14,7	65	1,2	1,11	22,0	25,2
0,9	150	15,1	15,2	65	1,2	1,11	22,0	24,8

Tableau 31 : Essais MExplorer - variation de la vitesse tangentielle.

- **Essais de variation du taux de conversion.**

La pression d'alimentation est de 4 bars.

Q _{eau filtrée} = 1,2 L/h, volume initial= 12 L									
Vélocité (m/s)	Débit (L/h)	T(°C) en début de manip.	T(°C) en fin de manip.	Durée de filtration (h)	Volume filtré (L)	R (%)	Facteur de concentration (FC)	Flux calculé (Lmh)	Flux à 20°C (Lmh)
0,5	83	14,5	14,6	0	0	0	1	-	-
0,5	83	14,7	14,7	3,5	4	33	1,5	22,7	26,0
0,5	83	14,7	15,2	5h10	6	50	2	23,1	26,2
0,5	83	15,4	16,0	7h00	9	75	4	25,6	28,5
0,5	83	17,1	19,0	9h00	10,5	87,5	10	23,2	24,4

Tableau 32 : Essais MExplorer - variation du taux de conversion.

Les essais ont été effectués avec 12 L d'eau initialement.

Nous avons considéré un débit moyen de 1,2 L/h (et un débit max de 1,5 L/h pour prendre de la marge) afin d'estimer le volume d'eau à filtrer.

La durée de filtration considérée n'intègre pas le temps de prélèvement d'environ 1h pour le remplissage des bouteilles destinées à la chimie (1L) et aux micropolluants (100 mL).

Annexe 6 : Fiches techniques des charbons actifs utilisés

Data Sheet



MICROSORB™ 400 R
Charbon actif micrograin aggloméré

DESCRIPTION DU PRODUIT

MICROSORB™ 400 R est un charbon actif à base de houille bitumineuse réactivé thermiquement. Il fait partie de la gamme des charbons actifs agglomérés universellement reconnue comme la plus efficace pour le traitement de l'eau à destination de la consommation humaine.

MICROSORB™ 400 R fait partie de la gamme des charbons actifs utilisés pour leur exceptionnelle cinétique d'adsorption. La taille est soigneusement conçue pour permettre la réactivation multiple de ces charbons actifs. Dosé dans des procédés à renouvellement continu, le micrograin offre les mêmes avantages d'utilisation que le charbon actif en poudre sans ses inconvénients majeurs : traitement des boues et manipulation de poudre.

MICROSORB™ 400 R a une capacité d'adsorption élevée et une grande sélectivité pour l'élimination de micropolluants tels que les pesticides et ce, en présence de concentrations élevées en carbone organique dissous. En outre il est très efficace pour l'élimination des précurseurs des sous-produits de désinfection et des substances humiques qui forment avec le chlore des composés tels que les trihalométhanes.

AVANTAGES

Les charbons actifs à base de houille bitumineuse ont plusieurs propriétés qui expliquent leurs bonnes performances dans un grand nombre d'applications :

- Produit pulvérisé puis aggloméré d'une **grande qualité constante** réalisé à partir d'un mélange de charbons.
- Les grains de charbon actif sont activés uniformément et non simplement sur leur surface. Cette activation permet d'obtenir d'**excellentes propriétés d'adsorption** et des **cinétiques d'adsorption constantes** dans de nombreuses applications.
- La résistance mécanique du charbon à base de houille conduit à d'**excellentes performances** lors de la **réactivation**.
- Les charbons actifs en grain à base de houille bitumineuse peuvent être **réactivés de nombreuses fois** contrairement à d'autres charbons actifs.
- La structure agglomérée assure un **mouillage rapide**. Il n'y a donc pas de particules flottantes.
- MICROSORB™ 400 R est conforme à la norme EN12915-2.

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

MICROSORB™ 400 R SPECIFICATIONS	
Indice d'iode, min., mg/g	800
Humidité à l'emballage, max., % poids	5
Granulométrie en U.S. mesh, > 20 mesh, (0,850 mm), max., % poids < 50 mesh, (0,300 mm), max., % poids	5
	6

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

MICROSORB™ 400 R CARACTERISTIQUES TYPIQUES	
Surface spécifique (méthode BET ¹), m ² /g	850
Densité du lit, kg/m ³	460

¹ Brunauer, Emmett et Teller, J. Am. Chem. Soc. 60. 309 (1938).

EMBALLAGE

- Big bags
- Camions-citernes

QUALITE

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 garantit les spécifications sur échantillons représentatifs. Pour les applications alimentaires, il est recommandé de vérifier la qualité du produit en sortie de l'adsorbeur avant de le mettre complètement en service.

CHEMVRON

Calgon Carbon Corporation et sa succursale européenne, Chemviron, fabriquent, fournissent et développent des charbons actifs en grain, 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 1.300 employés, Calgon Carbon Corporation peut fournir des solutions à vos problèmes de purification les plus difficiles.

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

W-14254/06-2018



Figure 77 : Fiche technique du CAµG Microsorb™ 400R.

FILTRASORB® 400

Agglomerated Coal Based Granular Activated Carbon

DESCRIPTION

FILTRASORB® 400 is from the renowned **FILTRASORB®** range of Granular Activated Carbons, which are installed in numerous water treatment plants in Europe, the United States and Asia. **FILTRASORB®** carbons are produced by steam activation of selected grades of bituminous coal that have first been pulverised then **agglomerated**.

FILTRASORB® 400 has both high adsorption capacity and a high number of transport pores. This gives the carbon a greater selectivity for the removal of micropollutants such as pesticides in the presence of high concentrations of natural organic matter. In addition, this product is best suited to the removal of total organics such as disinfection by-product precursors, the humic substances, which react with chlorine to form compounds such as trihalomethanes.

FEATURES

Agglomerated coal based granular activated carbons have several properties, which explain their superior performance in a wide range of applications:

- Produced from a pulverised blend, results in a **consistent high quality product**.
- The activated carbon granules are uniformly activated throughout the whole granule, not just the outside. This results in **excellent adsorption properties** and **constant adsorption kinetics** in a wide range of applications.
- High mechanical strength of the coal based carbon gives **excellent reactivation performances**.
- Agglomerated coal based carbon are suitable for **multiple reactivations** compared to other base materials such as peat and wood.
- The agglomerated structure ensures **rapid wetting**. There is no remaining floating material.
- Carbon bed segregation is retained after repeated backwashing, ensuring the **adsorption profile remains unchanged** with time and therefore maximising the bed life before breakthrough.
- FILTRASORB® 400** complies with EN12915-1 and is approved by the United Kingdom Drinking Water Inspectorate.

SELECTION

FILTRASORB® 400 has a typical effective size of 0.7mm. In general, the smaller the granule size, the better the adsorption performance, therefore **FILTRASORB® 400** should be selected when it offers the optimum performance and pressure drop characteristics. If the pressure drop is too high with **FILTRASORB® 400**, **FILTRASORB® 300** should be selected.

PROPERTIES

FILTRASORB® 400 12x40	
SPECIFICATIONS	
Iodine Number, min., mg/g	1000
Abrasion Number, min.	75
Moisture Content, as packed, max., wt%	3
Mesh Size, US Sieve Series, wt%	
> 12 mesh (1.70 mm), max.	5
< 40 mesh (0.425 mm), max.	4

(Please refer to the Sales Specification Sheets, which state the Chemviron test method used to define the above specifications. Copies are available upon request.)

FILTRASORB® 400 12x40	
TYPICAL PROPERTIES	
Iodine Number, mg/g	1050
Surface Area, (N ₂ BET method ¹), m ² /g	1050
Methylene Blue Number	300
Backwashed and drained Bed Density ² , kg/m ³	475
Floating Content, wt%	0.1
Mean Particle Diameter, mm	1.0
Uniformity Coefficient	1.7
Phenol loading ³ at 1 mg/l, DIN 19603, %	5.2
Detergent (TPBS) loading ³ at 1 mg/l, mg/g	200
Atrazine loading ³ at 1 µg/l, mg/g	40
Toluene loading ³ at 1 mg/l, mg/g	100
Trichloroethylene loading ³ at 50 µg/l, mg/g	20

¹ Brunauer, Emmett and Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).

² Backwashed and Drained Density for adsorber sizing.

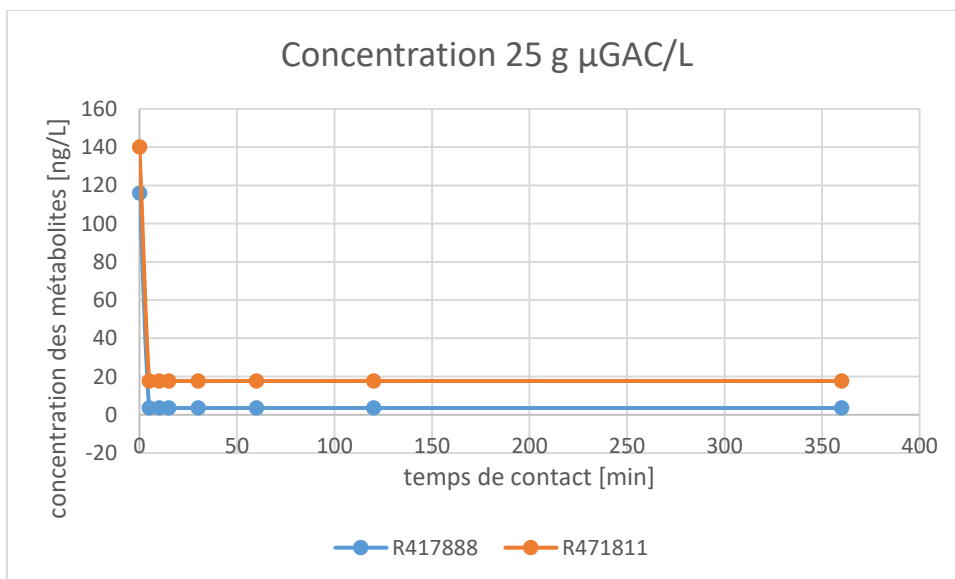
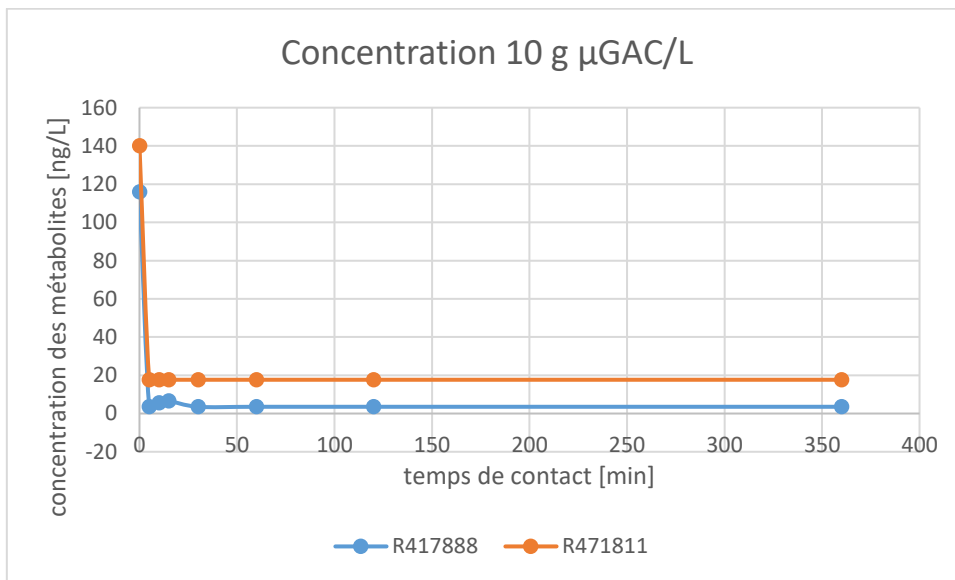
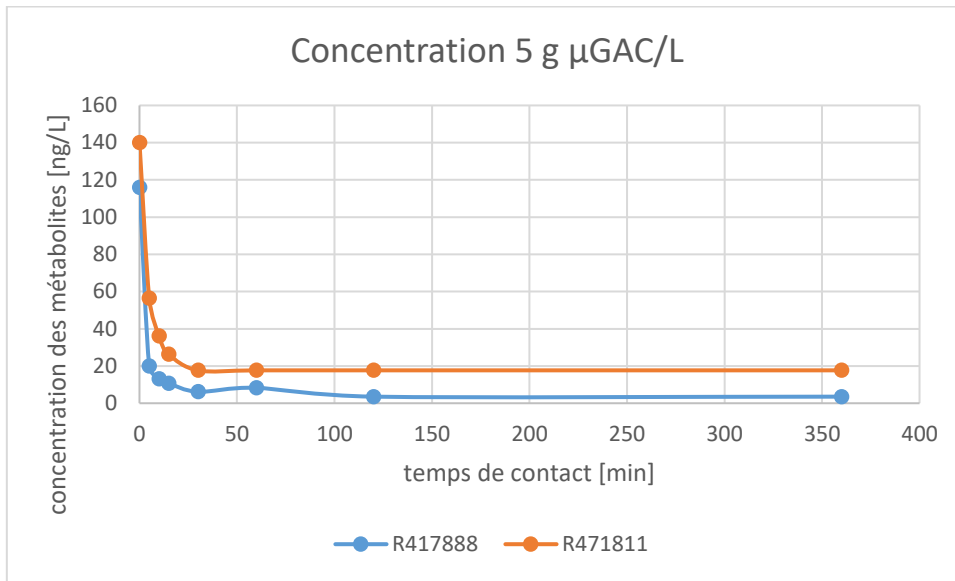
³ Isotherm loading in distilled water. These are reported for comparison and are unlikely to reflect loadings in practice.

RECYCLING BY THERMAL REACTIVATION

Once granular carbon is saturated, or the treatment objective is reached, it can be recycled, by thermal reactivation, for reuse. Reactivation involves treating the spent carbon in a high temperature reactivation furnace to over 800°C. During this treatment process, the undesirable organics on the carbon are thermally destroyed. Recycling by thermal reactivation is a highly skilled process to ensure that spent carbon is returned to a reusable quality. **Chemviron** operates Europe's largest reactivation facilities and daily recycles large quantities of spent carbon for a diverse range of customers. Recycling activated carbon by thermal reactivation meets the environmental need to minimise waste, reducing CO₂ emissions and limiting the use of the world's resources.

The combined high mechanical strength of **FILTRASORB® 400** with the transport pores gives the carbon **excellent reactivation performance** and **low losses**.

Annexe 7 : Résultats du premier batch test



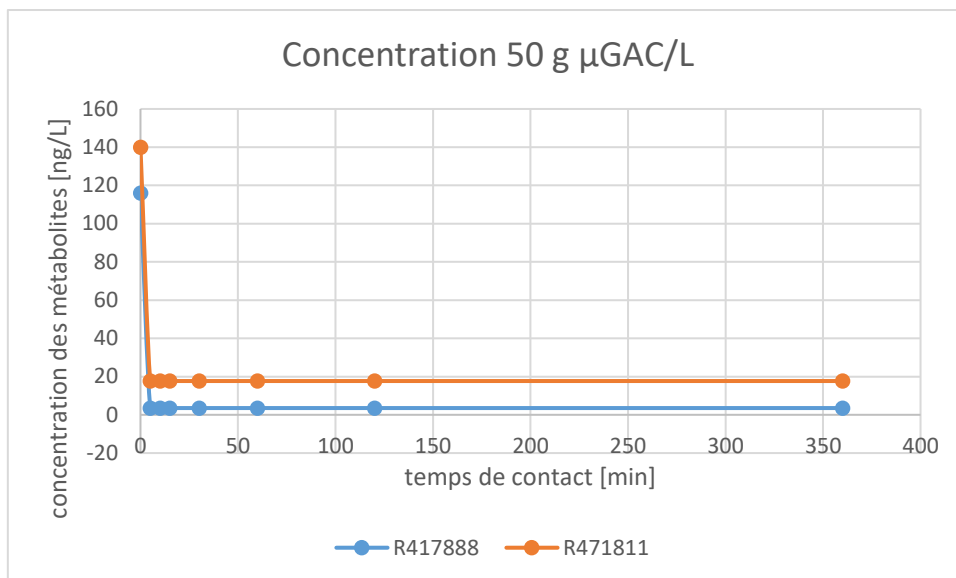


Figure 79 : Résultats en fonction de la dose de charbon actif lors du premier batch tests

Annexe 8 : Calcul des isothermes de Freundlich

Ces valeurs sont calculées grâce aux équations du chapitre 3.1.3

q_e	C_e
206	-7,75
54.4	10,05
379	44,75
336	18,5
670	26,5
498	23,2
173	7,25
151	4,25
212	12,07

$\text{Log}(q_e)$	$\text{Log}(C_e)$
2,31	N/A
1,74	1,00
2,58	1,65
2,53	1,27
2,83	1,42
2,70	1,36
2,24	0,86
2,18	0,63
2,33	1,08

Figure 80 : Calcul des isothermes de Freundlich.

Annexe 9 : Modélisation avec des températures différentes

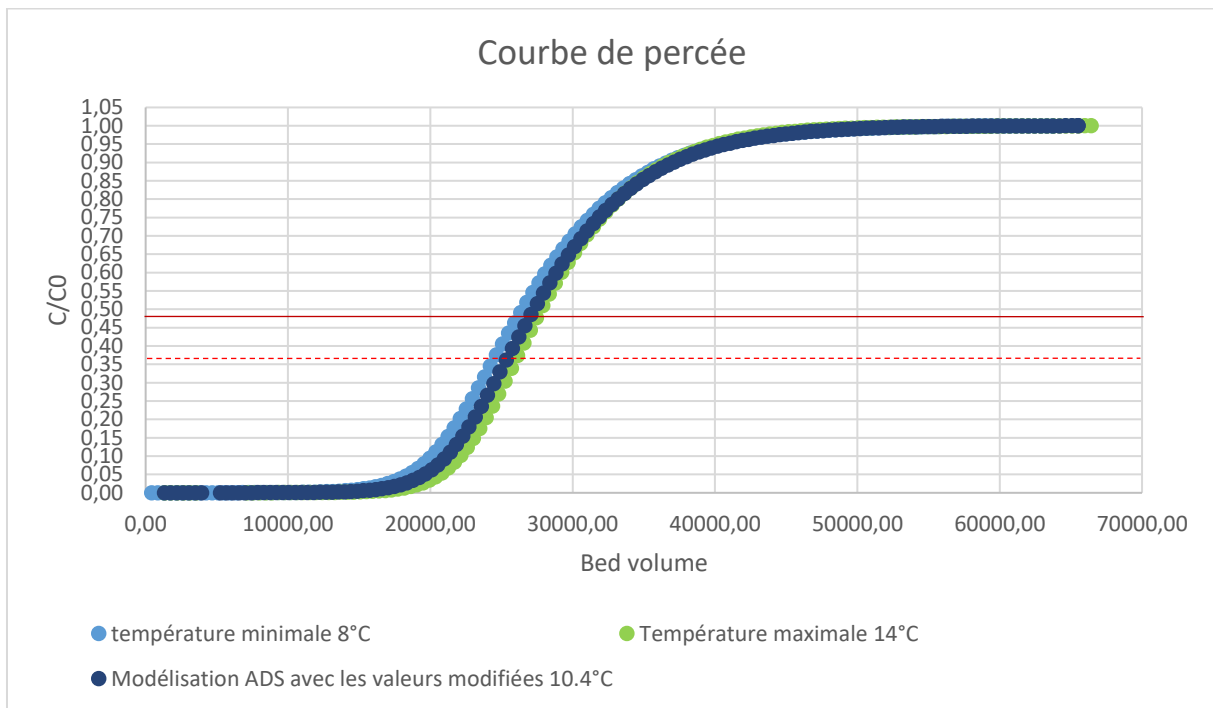


Figure 81 : Modélisation ADS avec des températures différentes.

Annexe 10 : Equations du modèle PSDM

L'équation différentielle partielle qui décrit la dynamique d'adsorption dans un lit fixe est donnée ci-dessous. Ces équations sont tirées du manuel d'aide du logiciel ADS.

La phase liquide de la balance de masse pour le composant i est donnée par :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t}(z,t) + V \frac{\partial C_i}{\partial z}(z,t) + 3 \frac{k_{f,i}(1-\varepsilon)}{\varepsilon R} [C_i(z,t) - C_{p,i}(r=R, z,t)] = 0 \quad (\text{C-1})$$

Les conditions initiales de l'équation C-1 sont :

$$C_i(z,t) = 0 \quad \text{at} \quad 0 \leq z \leq L, t=0 \quad (\text{C-2})$$

Les limites de l'équation C-1 sont :

$$C_i(z,t) = C_{o,i} \quad \text{at} \quad z=0, t > 0 \quad (\text{C-3})$$

La balance de masse pour la phase intraparticulaire pour le composé i est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D_{s,i} \frac{\partial q_i}{\partial r}(r,z,t) + \frac{r^2 D_{p,i} \varepsilon_p}{\rho_a} \frac{\partial}{\partial r} C_{p,i}(r,z,t) \right] \\ = \frac{\partial}{\partial t} \left[q_i(r,z,t) + \frac{\varepsilon_p}{\rho_a} C_{p,i}(r,z,t) \right] \end{aligned} \quad (\text{C-4})$$

Les conditions initiales de l'équation C-1 sont :

$$q_i(r,z,t) + \frac{\varepsilon_p}{\rho_a} C_{p,i}(r,z,t) = 0 \quad \text{at} \quad 0 \leq r \leq R, t=0 \quad (\text{C-5})$$

La première condition limite pour l'équation C-4 est :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[q_i(r,z,t) + \frac{\varepsilon_p}{\rho_a} C_{p,i}(r,z,t) \right] = 0 \quad \text{at} \quad r=0, t \geq 0 \quad (\text{C-6})$$

La deuxième condition limite pour l'équation C-4 est :

$$D_{s,i} \rho_a \frac{\partial q_i}{\partial r}(r=R, z,t) + D_{p,i} \varepsilon_p \frac{\partial C_{p,i}}{\partial r}(r=R, z,t) = k_{f,i} [C_i(t) - C_{p,i}(r=R, z,t)] \quad (\text{C-7})$$

L'équation couplant la concentration en phase aqueuse du composant i dans les pores de l'adsorbant à la concentration en phase adsorbante du composant i est donnée par :

$$C_{p,i}(r,z,t) = \frac{q_i(r,z,t)}{\sum_{k=l}^m q_k(r,z,t)} \left[\frac{\sum_{k=l}^m n_k q_k(r,z,t)}{n_i K_i} \right]^{n_i} \quad (\text{C-8})$$

L'équation ci-dessus est dérivée en supposant que la vitesse de réaction d'adsorption est beaucoup plus rapide que la vitesse de transfert de masse (hypothèse d'équilibre local).

Nomenclature :

$C_{0,i}$	concentration initiale	M/L^3
$C_i(z,t)$	concentration d'adsorbant dans l'eau	M/L^3
$C_{p,i}(r,z,t)$	adsorbate concentration in adsorbent pores	M/L^3
$D_{p,i}$	diffusivité des pores	L^2/T
$D_{s,i}$	diffusivité de surface	L^2/T
$k_{f,i}$	coefficient de transfert de film	L/T
L	longueur du lit	L
m	nombre de composé	-
$q_i(r,z,t)$	concentration de la phase adsorbante	M/M
R	rayon moyen des particules adsorbantes	L
V	taux de chargement	L/T

Lettres grecques :

\square_P	porosité	-
\square_A	densité apparente de l'adsorbant	M/L^3

L'index i se réfère au composé i .

Annexe 11 : Méthode d'analyses biologiques

Cette partie explicative est grandement basée sur les explications et les procédures en place du laboratoire du Service de l'eau de la ville de Lausanne. Les résultats sont exprimés en Unités formant colonie par 100 mL d'échantillon (UFC / 100 mL) pour les *E. coli* et les entérocoques (53) et en UFC / mL pour les GMA (54).

Dénombrement des *Escherichia coli* (filtration sur membrane)

Les *Escherichia coli* entérohémorragiques (EHEC) sont des souches pathogènes de la bactérie intestinale *Escherichia coli* (*E. Coli*). Présente dans l'intestin de certains animaux, cette bactérie se transmet à l'homme le plus généralement par la consommation d'aliments ou par de l'eau contaminée. Bien que les effets néfastes de ces agents pathogènes se résument majoritairement à une diarrhée de quelques jours, il est nécessaire de les traiter.

Afin de s'assurer du bon abattement de ces bactéries, la méthode suivante a été utilisée.

Les échantillons d'eau doivent être transportés à 5 +/- 3°C et analysés dans la journée (53).

Afin de dénombrier les bactéries présentes, les bactéries seront filtrées sur une membrane qui sera ensuite placée dans un milieu de culture à 36 +/- 2°C pendant 21 à 24 heures. Afin de pouvoir les compter, une molécule chromogène est ajoutée dans le milieu nutritif. Cette dernière réagit avec des enzymes spécifiques d'*E. coli* (β -D-galactosidase et β -D-glucuronidase) en prenant une couleur bleue reconnaissable à l'œil nu (53).

Caractéristiques de la méthode	
Domaine de mesure	0 à 100 UFC
Limite de détection inférieure	0 UFC
Limite de détection supérieure	100 UFC
Estimation de l'incertitude de mesure	0,042 log UFC/100mL

Tableau 33 : Valeurs des limites de fonctionnement de la méthode d'analyse des *E. coli*.

Dénombrement des entérocoques (filtration sur membrane)

Les entérocoques sont, au même titre que les E. coli, limités dans une Ordonnance fédérale (DFI, 2016), car ils peuvent provoquer des septicémies ou des infections.

La méthode utilisée pour les quantifier dans le cadre de ce travail est la suivante.

Les échantillons d'eau doivent être transportés à 5 +/- 3°C et analysés dans la journée (SEL 4, 2020).

Après avoir été passé 100 mL d'échantillon à travers une membrane filtrante 0.45 µm, ce dernier est incubé durant 48 heures à 37 +/- 1°C. Il est ensuite confirmé sur un autre milieu bile esculine durant 2 heures à 44°C. Les bactéries sont ensuite comptées (SEL 4, 2020).

Caractéristiques de la méthode	
Domaine de mesure	0 à 100 UFC
Limite de détection inférieure	0 UFC
Limite de détection supérieure	100 UFC
Estimation de l'incertitude de mesure	0,07 log UFC/100mL

Tableau 34 : Valeurs des limites de fonctionnement de la méthode d'analyse des entérocoques.

Dénombrement des germes aérobies mésophiles (calcul du nombre de germes cultivables par mL).

Les organismes qualifiés de « germes aérobies mésophiles » dans le cadre de ce rapport représentent l'ensemble des microorganismes capables de former des colonies dans les conditions définies dans cette méthode : bactéries aérobies, levures ou moisissures (SEL 5, 2020). Ces germes peuvent être capables d'abattre une partie des micropolluants, il est donc intéressant de suivre leur concentration.

Les échantillons d'eau doivent être transportés à 5 +/- 3°C et analysés dans la journée.

Afin de dénombrer le nombre de GMA présent dans l'échantillon, il fautensemencer les germes sur une boîte de pétri. Pour ce faire, il faut introduire 1 mL de l'échantillon dans la boîte de pétri puis ajouter environ 15-20 mL de gélose à l'extrait de levure (YEA) afin d'obtenir une couche d'environ 4 mm. Il faut ensuite rendre le mélange homogène en faisant tourner la boîte. Le récipient doit ensuite être incubé à 30°C

pendant 72 heures. Le comptage des colonies peut ensuite s'effectuer. Les résultats sont exprimés en colonies par mL d'échantillon (UFC/mL).

Caractéristiques de la méthode	
Domaine de mesure	0 à 300 UFC
Limite de détection inférieure	0 UFC
Limite de détection supérieure	300 UFC
Estimation de l'incertitude de mesure	0,101 log UFC/100mL

Tableau 35 : Valeurs des limites de fonctionnement de la méthode d'analyse des germes aérobies mésophiles.

Annexe 12 : Perméabilité avec compensation de température (TC) du pilote NX filtration au réservoir de Châtaignier

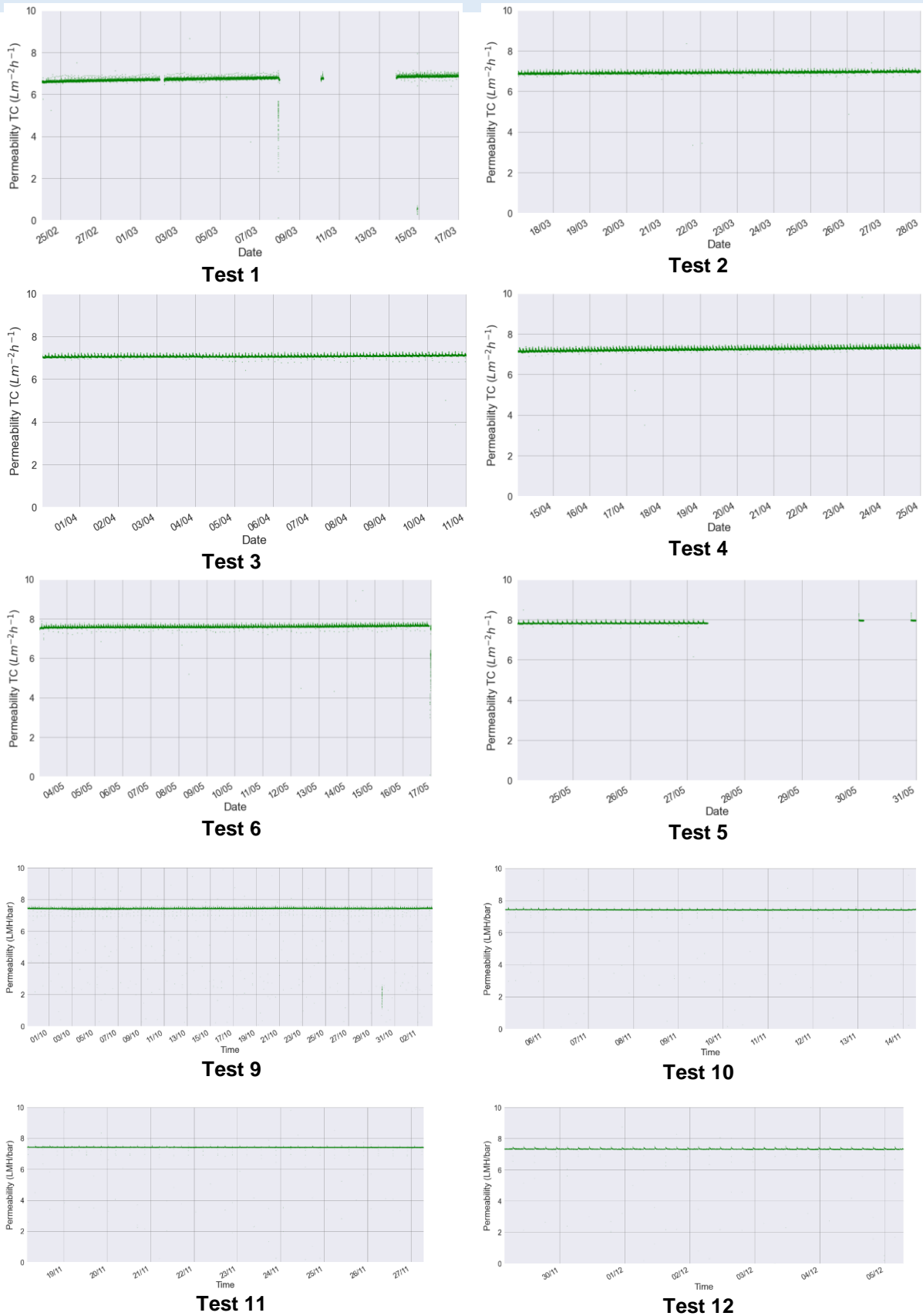
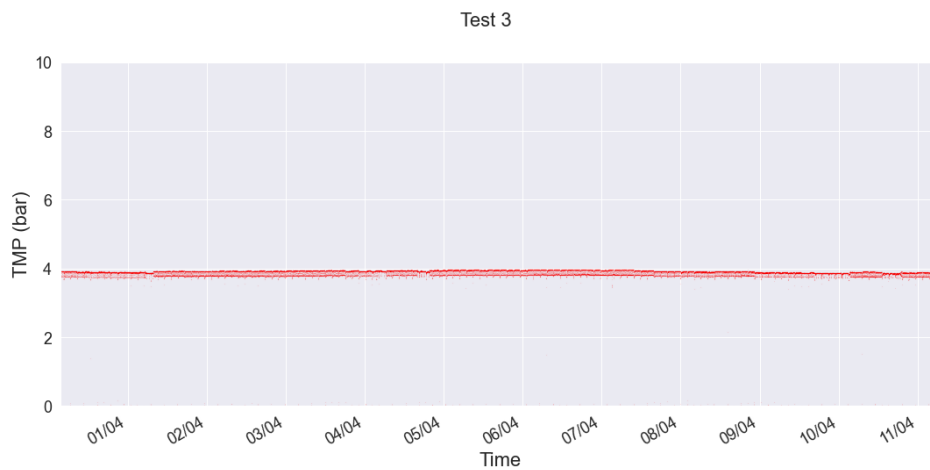
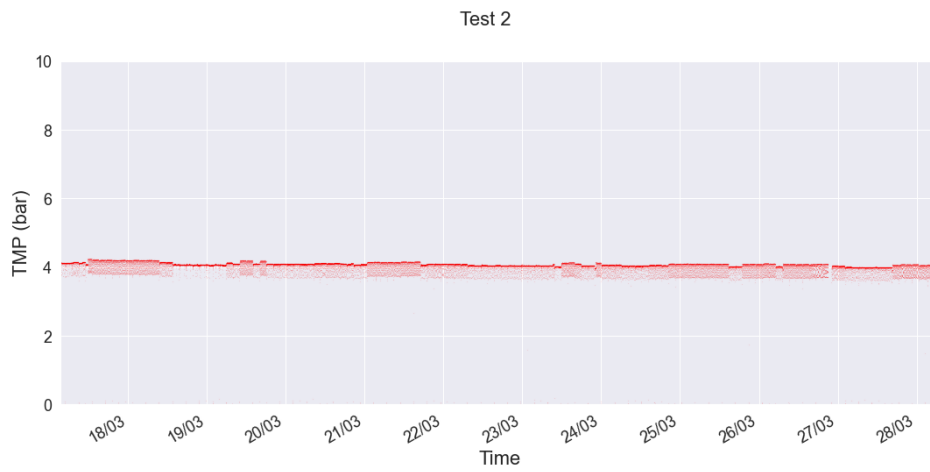
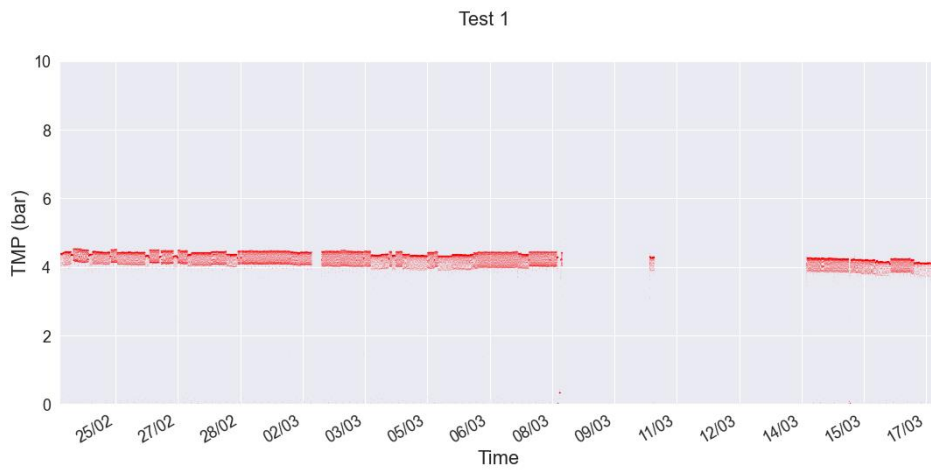
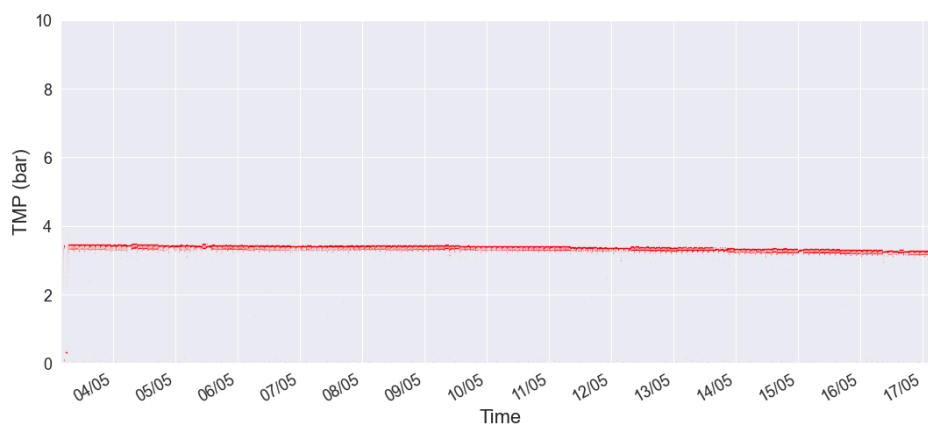


Figure 82 : Perméabilité TC des douze tests du pilote NX filtration.

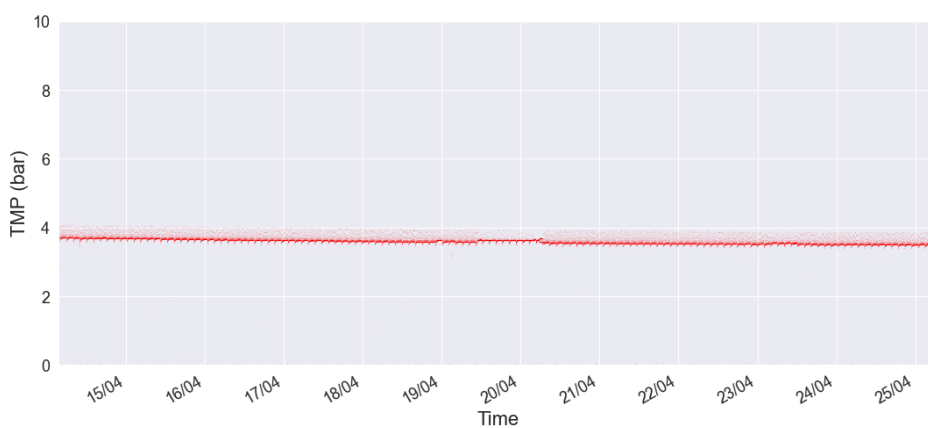
Annexe 13 : Pression transmembranaire en fonction du test du pilote NX filtration au réservoir de Châtaignier



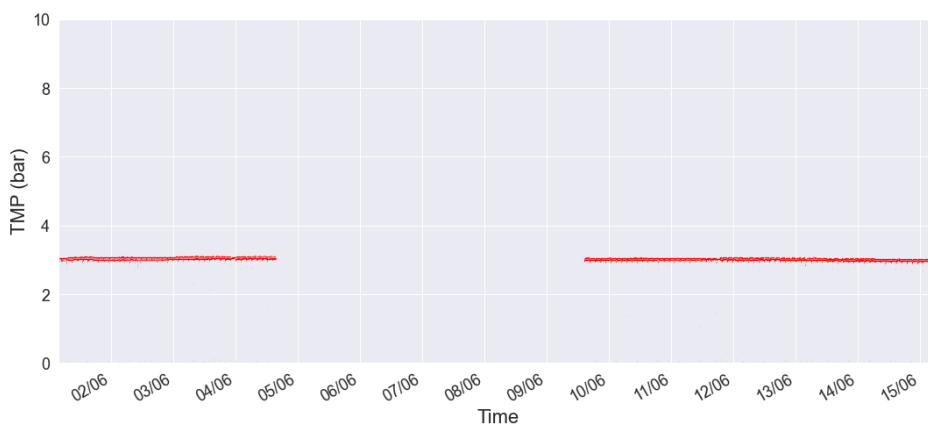
Test 4

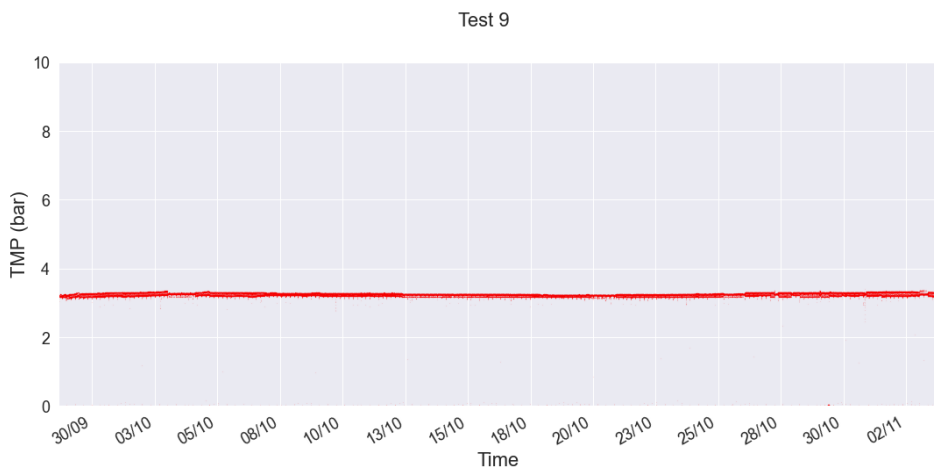
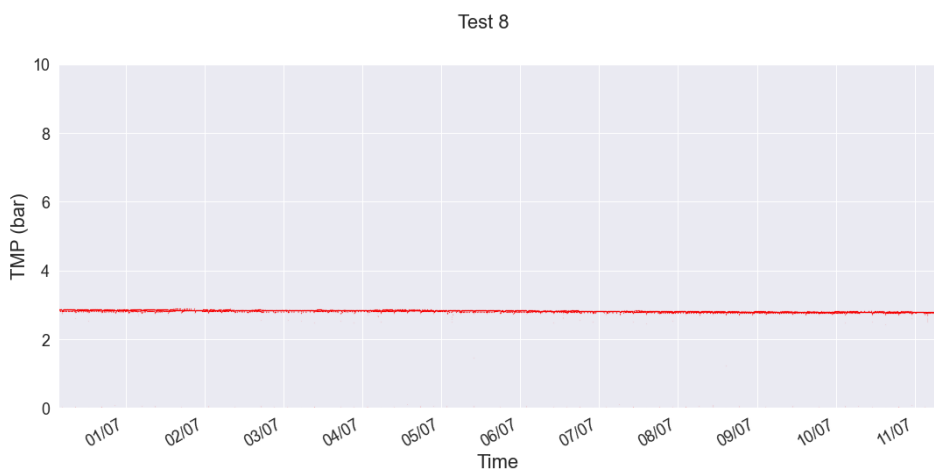
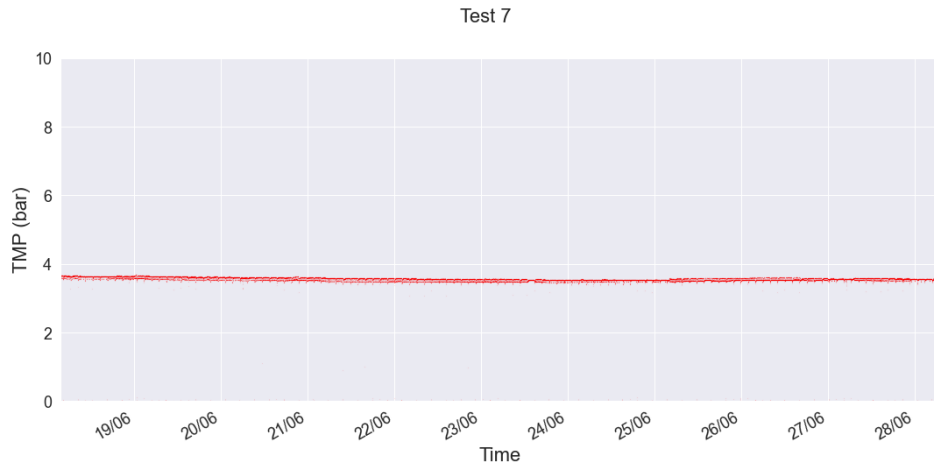


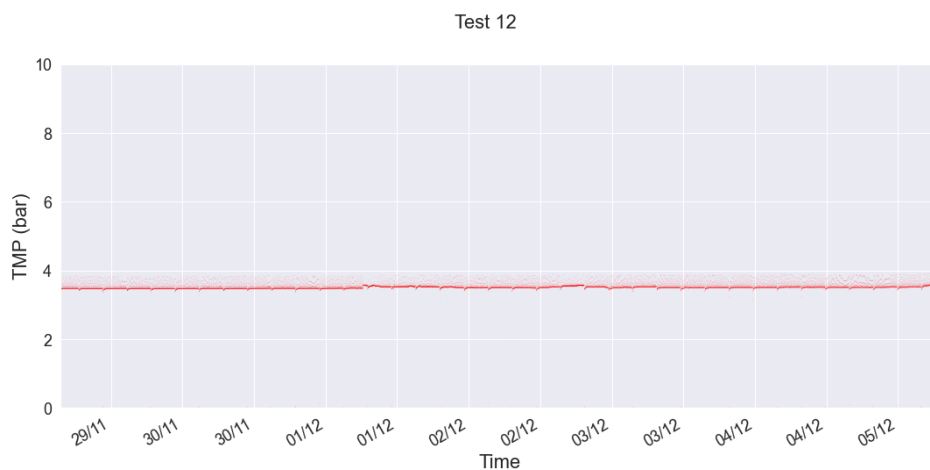
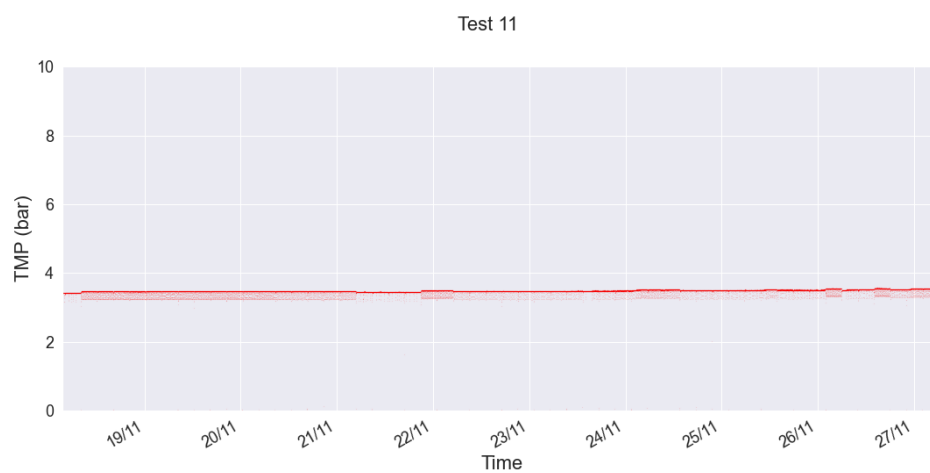
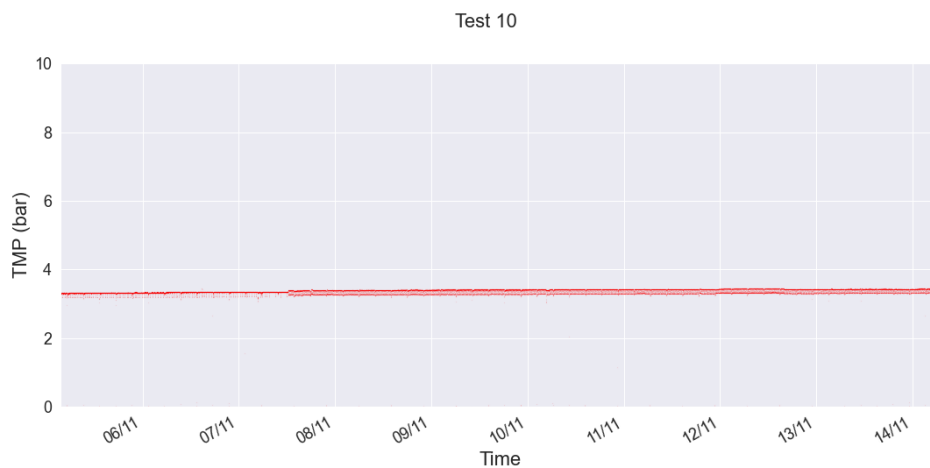
Test 5



Test 6







13 Liste des figures et tableaux

Figure 1 : Propriétés du chlorothalonil.	12
Figure 2 : « Vue d'ensemble des métabolites du chlorothalonil dont la présence a été confirmée dans des eaux brutes et des eaux de boisson, incluant un ordre de grandeur des concentrations maximales mesurées » (6) (7).....	13
Figure 3 : Métabolite du chlorothalonil R471811 dans les eaux souterraines (2020) (1).....	14
Figure 4 : Métabolite du chlorothalonil R417888 dans les eaux souterraines (2020) (1).....	14
Figure 5 : Structure du charbon actif vu sous microscope électronique.	18
Figure 6 : Illustration des différents types de charbons.	19
Figure 7 : Schéma général du mécanisme d'adsorption sur charbon actif.	23
Figure 8 : Production de l'ozone (17).	32
Figure 9 : Injecteur Venturi et un exemple d'installation du Venturi.	33
Figure 10 : Mélangeur statique.....	34
Figure 11 : Diffuseur à bulles.....	35
Figure 12 : types de réaction de l'ozone.	36
Figure 13 : Exemple du fonctionnement de la nanofiltration.	37
Figure 14 : Classification des procédés membranaires.....	38
Figure 15 : Structure des membranes composites à couches minces (32).	41
Figure 16 : Un module NF spiralé.....	42
Figure 17 : Un module NF à fibres creuses avec mode de fonctionnement 'Inside-Out'.....	43
Figure 18 : Modes de filtration frontale et tangentielle (32).	44
Figure 19 : Étapes de la LC-MS/MS.....	51
Figure 20 : Concentration en micropolluants mesurés dans l'eau en provenance de l'adduction de Thierrens en fonction de leur fréquence de détection (novembre 2020 à juin 2022).....	57
Figure 21 : Concentration en micropolluants mesurés dans l'eau en provenance des Mossues et Buchilles en fonction de leur fréquence de détection.....	61
Figure 22 : Comparaison de la qualité des EB de l'Orme et de Châtaignier : boxplott de suivi de la matière organique et des métabolites du chlorothalonil.	62
Figure 23 : Batch tests réalisés lors de la première série de mesures.	64
Figure 24 : Premiers essais en batch tests consistant à mesurer la concentration des métabolites R417888 et R471811 en fonction du temps de contact avec une quantité de 1 g de CA μ G/L.....	65
Figure 25 : Premiers essais en batch tests consistant à mesurer la concentration des métabolites R417888 et R471811 en fonction du temps de contact avec une quantité de 5 g de CA μ G/L.....	65
Figure 26 : Concentrations du métabolite R871811 dans les 4 eaux utilisées pour cette expérience après respectivement 0, 1, 6 et 24 heures de temps de contact pour une concentration de 5 ou 15 mg/L de CA μ G.	66
Figure 27 : Droite de calcul des paramètres de Freundlich. Les données de ces droites proviennent des résultats de la deuxième série de batch tests.	67
Figure 28 : Droite de calcul des paramètres de Freundlich sans les deux valeurs aberrantes trouvées lors de la deuxième série d'essais en batch tests.....	68
Figure 29 : Tests en batch avec ozone.....	70
Figure 30 : Abattement des métabolites en fonction du temps.....	71
Figure 31 : Tests SBA réalisés au CIRSEE.....	73
Figure 32 : Résultat du test 1 « Châtaignier sans dopage ».....	74
Figure 33 : Résultat du test 2 « Châtaignier avec dopage ».....	74

Figure 34 : Résultat du test 3 « Bret avec dopage ».....	75
Figure 35 : Essais préliminaires sur le pilote MExplorer (NX Filtration).....	76
Figure 36 : Membrane 400 Da employée pour les tests préliminaires (MExplorer).....	76
Figure 37 : Photo du perméat et du concentrât - pilote MExplorer.....	79
Figure 38 : Pilote CAG à l'Orme.....	84
Figure 39 : Pilote Opacarb® FL, (1) coffret électrique, (2) bas de la colonne du pilote contenant le charbon, (3) moniteur permettant de consulter les données des sondes en temps réel.....	86
Figure 40 : Sommet du pilote Opacarb® FL, (1) pack lamellaire, (2) collerette de sortie de pilote, (3) sondes de sortie, (4) tuyauterie permettant de rajouter du charbon neuf dans le pilote.....	87
Figure 41 : Schéma de fonctionnement de l'Opacarb® FL.....	88
Figure 42 : Schéma de fonctionnement de l'OPACARB® FL avec ozonation en amont.....	89
Figure 43 : Générateur d'ozone et son intérieur.....	89
Figure 44 : Pilote NF/OIBP Wamax.....	91
Figure 45 : (a) Le pilote NX Filtration à Châtaignier, (b) Le module dnF40, (c) Les fibres creuses.....	93
Figure 46 : Fonctionnement 'inside-out'.....	94
Figure 47 : Evolution UV et COT des deux lignes de test.....	97
Figure 48 : Coubes de percée des lignes 1 et 2.....	99
Figure 49 : BV_p pour le métabolite R471811 en fonction du temps de contact Ligne 1 et Ligne 2.....	99
Figure 50 : Capacité q au point de percée pour le métabolite R471811 des deux lignes de tests.....	100
Figure 51 : Courbe de percée du métabolite R471811 en fonction du C/C_0 en UV à 254nm et COT sur le pilote Opacarb®FL.....	101
Figure 52 : Courbe de percée des métabolites du chlorothalonil sur le pilote Opacarb®FL.....	102
Figure 53 : Concentration du métabolite R471811 dans l'eau brute en fonction du BV lors du pilote Opacarb® FL avec ozonation en amont au réservoir de l'Orme.....	104
Figure 54 : Comparaison des courbes de percée calculées grâce aux constantes trouvées lors des batch tests et les valeurs mesurées sur le pilote Opacarb® FL à l'Orme. Les différentes modélisations proviennent de valeur de constante de Freundlich déduites grâce à ces tests et sont faites grâce au logiciel ADS.....	105
Figure 55 : Comparaison de la courbe de percée modélisée par le logiciel ADS et les valeurs des deuxièmes batch tests et mesurée sur le pilote Opacarb® FL réalisé à l'Orme.....	106
Figure 56 : Evolution des rapports C/C_0 en COT et UV 254 nm^{-1} pour les pilotes réalisés au réservoir de Châtaignier : (a) Opacarb® FL avec du charbon actif seul, (b) Opacarb® FL avec ozonation en amont.....	108
Figure 57 : Courbe de percée Opacarb® FL avec et sans ozonation en amont, réservoir de Châtaignier.....	110
Figure 58 : Courbe de percée Opacarb® FL avec ozonation en amont et qualité d'eau brute de Châtaignier avant et après la sécheresse.....	111
Figure 59 : Abattements des paramètres physico-chimiques.....	115
Figure 60 : Abattement des métabolites du chlorothalonil et de l'ensemble de pesticides.....	116
Figure 61 : Augmentation de la charge des micropolluants dans le concentrât (en comparaison à l'EB).....	119
Figure 62 : Test d'intégrité de la membrane usagée à la fin de la période de pilotage.....	120
Figure 63 : Images de Microscopie électronique à balayage (SEM) de la couche d'encrassement.....	120

Figure 64 : Caractéristiques de la membrane lors du contrôle de qualité (QC) (état neuf) et lors de l'autopsie.	121
Figure 65 : Synthèse des avantages et inconvénients des différentes techniques de traitement proposées dans le cadre de la problématique de traitement des métabolites du chlorothalonil.	126
Figure 66 : Coûts d'investissements estimés (CAPEX à +/-25%) des techniques de traitement testées.	128
Figure 67 : Représentation des coûts d'investissement estimés (CAPEX en CHF/m ³ à +/- 25%), hors cuves EB/ET et traitement complémentaire (dont prétraitement).	129
Figure 68 : Coûts d'exploitation sur 30 ans (OPEX en CHF/m ³) avec un renouvellement des membranes tous les 7 ans et un coût énergétique à 0,15 CHF/kWh - *Avec prise en compte de l'impact de la concentration en R471811 sur les filières d'adsorption.	134
Figure 69 : Coûts d'exploitation sur 30 ans (OPEX en CHF/m ³) avec un renouvellement des membranes tous les 7 ans et un coût énergétique à 0,30 CHF/kWh - *Avec prise en compte de l'impact de la concentration en R471811 sur les filières d'adsorption.	134
Figure 70 : Coûts d'investissement et d'opération sur 30 ans (OPEX en CHF/m ³) avec un renouvellement des membranes tous les 7 ans et un coût énergétique à 0.15 CHF/kWh - *Avec prise en compte de l'impact de la concentration en R471811 sur les filières d'adsorption.	137
Figure 71 : Coûts d'investissement et d'opération sur 30 ans (OPEX en CHF/m ³) avec un renouvellement des membranes tous les 7 ans et un coût énergétique à 0,30 CHF/kWh - *Avec prise en compte de l'impact de la concentration en R471811 sur les filières d'adsorption.	137
Figure 72 : Les produits de dégradation du chlorothalonil.	139
Figure 73 : Fiche technique de la membrane Keensen.	141
Figure 74 : Fiche technique de la membrane ESPA 4.	142
Figure 75 : Fiche technique de la membrane Dow90.	143
Figure 76 : Fiche technique de la membrane Dow 270.	144
Figure 77 : Fiche technique du CAµG Microsorb™ 400R.	148
Figure 78 : Fiche technique du CAG Filtrasorb 400.	149
Figure 79 : Résultats en fonction de la dose de charbon actif lors du premier batch tests .	151
Figure 80 : Calcul des isothermes de Freundlich.	151
Figure 81 : Modélisation ADS avec des températures différentes.	152
Figure 82 : Perméabilité TC des douze tests du pilote NX filtration.	158

Tableau 1 : Planning des essais réalisés aux réservoirs de l'Orme et de Châtaignier.....	17
Tableau 2 : Points forts et faibles à l'exploitation des différents types de charbon actif.	22
Tableau 3 : Caractéristiques de l'ozone (17).....	30
Tableau 4 : Les principaux polymères utilisés en NF et leur plage de travail selon pH et température (32).	40
Tableau 5 : Les types de colmatage membranaire (40).	46
Tableau 6 : Valeurs des limites de fonctionnement des méthodes d'analyses biologiques. .	52
Tableau 7 : Valeurs des limites de fonctionnement de la méthode d'analyse du carbone organique total.	53
Tableau 8 : Qualité de l'eau brute, adduction de Thierrens, réservoir de l'Orme.....	55
Tableau 9 : Qualité de l'eau brute, adduction des Mossues et des Buchilles, réservoir de Châtaignier.	58
Tableau 10 : Augmentation des charges en métabolites dans l'eau brute de Châtaignier après la sécheresse de 2022.....	60
Tableau 11 : Durée de vie moyenne du CA μ G avant de dépasser la norme. Ce nombre de jour est calculé avec les données des deuxièmes batch tests avec et sans les valeurs corrigées. Le débit d'EB est considéré comme constant à 4 m ³ /h.	69
Tableau 12 : Jeux de 6 colonnes de CAG de différents âges.	72
Tableau 13 : Caractéristiques des eaux à traiter avec et sans dopage en R471811.	73
Tableau 14 : Essais MExplorer – Matrice des paramètres d'exploitation.	78
Tableau 15 : Bilan des essais MExplorer - paramètres chimiques.	80
Tableau 16 : Bilan des essais Mexplorer – paramètres chimiques – rendements.	81
Tableau 17 : Bilan des essais MExplorer – micropolluants.	82
Tableau 18 : Caractéristiques des micropolluants quantifiés dans les eaux de Thierrens. ...	83
Tableau 19 : Conditions de fonctionnement des pilotes Opacarb® FL avec et sans ozonation en amont aux réservoirs de l'Orme et de Châtaignier.	91
Tableau 20 : Caractéristiques des membranes de NF/OIBP testées.....	92
Tableau 21 : Caractéristiques du module membranaire WMC200 dNF40.....	94
Tableau 22 : Plan des tests du pilote de nanofiltration à fibres creuses (NX Filtration).	96
Tableau 23 : Concentrations des métabolites R471811 et R417888 dans l'EB, l'ET et à la sortie de la colonne de contact.....	109
Tableau 24 : Changements dans l'EB après la sécheresse de 2022.....	111
Tableau 25 : Concentrations des métabolites du chlorothalonil et les paramètres physico-chimiques dans les perméats, concentrâts et eaux brutes.	113
Tableau 26 : Analyses élémentaires.....	121
Tableau 27 : Résumé des capacités des pilotes au charbon actif.....	122
Tableau 28 : Masses molaires des métabolites du chlorothalonil.....	139
Tableau 29 : Concentration des différents métabolites du chlorothalonil dans les eaux brutes de Bercher, Ogens et ABV.	145
Tableau 30 : Essais MExplorer - variation de la pression	146
Tableau 31 : Essais MExplorer - variation de la vitesse tangentielle.	146
Tableau 32 : Essais MExplorer - variation du taux de conversion.	147
Tableau 33 : Valeurs des limites de fonctionnement de la méthode d'analyse des E. coli..	155
Tableau 34 : Valeurs des limites de fonctionnement de la méthode d'analyse des entérocoques.....	156
Tableau 35 : Valeurs des limites de fonctionnement de la méthode d'analyse des germes aérobies mésophiles.	157

14 Bibliographie

1. *Métabolites du chlorothalonil dans les eaux souterraines. Dernière modification 23.08.2022. Suisse, Confédération.* 2019.
2. *L'Europe interdit le chlorothalonil, un pesticide dangereux. Que fait la Suisse?* **A. T. Goumaz, Groupe des VERT-E-S, Parti écologiste suisse.** 2019, Vol. <https://www.parlament.ch/fr/ratsbetrieb/suche-curia-vista/geschaefte?AffairId=20193470#:~:text=En%20Suisse%2C%20le%20chlorothalonil%20est,%C3%A9t%C3%A9%20employ%C3%A9s%20dans%20notre%20pays.>
3. **Cancer, International Agency for research on. IARC Monographs on the evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, Chlorothalonil.** 1999. 73.
4. **CHLOROTHALONIL. SAFETY, IPCS INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL.** s.l. : HEALTH AND SAFETY GUIDE, Vol. 98.
5. *Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance chlorothalonil.* **(EFSA), European Food Safety Authority.** 2018.
6. *Fact Sheet, Métabolites du chlorothalonil: un nouveau challenge pour l'approvisionnement en eau potable.* **Eawag, Institut Fédéral Suisse des Sciences et Technologies de l'Eau.** Février 2020.
7. *New relevant Pesticide Transformation Products in Groundwater Detected Using Target and Suspect Screening for Agricultural and Urban Micropollutants with LC-HRMS.* **K. Kiefer, A. Müller, H. Singer, J. Hollender.** s.l. : Water Research, 2019.
8. *Retrait du chlorothalonil avec effet immédiat.* <https://www.blw.admin.ch/blw/fr/home/services/medienmitteilungen.msg-id-77491.html>.
9. *Ordonnance du DFI sur l'eau potable et l'eau des installations de baignade et de douche accessibles au public . (DFI), Département Fédéral de l'Intérieur.* version du 1er août 2021. OPBD, RS 817.022.11.
10. *Pore-Surface Diffusion Model for Batch Adsorption Processes.* **C. W. Hui, B. Chen, G. McKay.** s.l. : Langmuir, 2003, Vol. 19. p. 4188-4196.
11. *Simulating the Performance of Fixed-Bed Granular Activated Carbon Adsorbers: Removal of Synthetic Organic Chemicals in the Presence of Background Organic Matter.* **M. E. Jarvie, D. W. Hand, S. Bhuvendralingam, J. C. Crittenden, D. R. Hokanson.** 11, s.l. : Water Research, 2005, Vol. 39. p. 2407-21.
12. *Manual, Adsorption Design Software for Windows (AdDesignS™).* **K. A. Mertz, F. Gobin, D. W. Hand, D.R. Hokanson, J. C. Crittenden.** 1994.
13. *Pore and Surface Diffusion and Bulk-Phase Mass Transfer in Packed and Fluidized .* **J. H. Koh, P. C. Wankat, N. H. L. Wang.** s.l. : Eng. Chem. Res. , 1998, Vol. 37. p. 228-239..
14. *Chlorothalonil transformation products in drinking water resources: Widespread and challenging to abate.* **K. Kiefer, T. Bader, N. Minas, E. Salhi, E. M.-L. Jassen.** 116066, s.l. : Water Research, 2020, Vol. 183.

15. *Traitement des métabolites du chlorothalonil, Cas: Eau en provenance de l'adduction de Thierrens, Exploitée par le service de l'eau de Lausanne.* **A. Hauret, T. L. Savy, C. Mechouk, Ville de Lausanne, Service de l'eau, Division Etudes et Constructions.** p50-59, s.l. : AQUA & GAS, 2022, Vol. 6.
16. *Charbon actif et métabolites du chlorothalonil.* **T. Merle, R. Cardot, D. Urfer, RWB Groupe SA.** p50-55, s.l. : Aqua & Gas, 2022, Vol. 7+8.
17. *Ozone treatments for preserving fresh vegetables quality: A Critical Review.* **E. Sarron, P. Gadonna-Widehem and T. Aussenac.** 605, s.l. : Food, Vol. 10.
18. *Ordonnance sur la protection de l'air (Opair).* **Suisse, Le conseil fédéral.** Vol. du 16 décembre 1985 (état le 1er octobre 2022).
19. *Factsheet, Ozone et smog estival.* **SUVA, Division médecine du travail.** 2006.
20. *Note technique, Limites d'exposition à l'ozone.* **Ozone.ch.** 2001.
21. **Engineers, Inc. Version française Ozone.ch.** *Manuel d'utilisation.* p. 3.
22. **Ozonesolutions.** *The Definitive Guide To Understanding OZONE.* s.l. : ozonesolutions.com, p. 7.
23. **Rakness, K.** *Ozone in drinking water treatment.* s.l. : American Water Works Association, 2005.
24. *Explosion Properties of Highly Concentrated Ozone Gas.* **K. Koike, M. Nifuku, K. Izumi, S. Nakamura, S. Fujiwara and S. Horiguchi.** Issues 4-6, s.l. : Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2005, Vol. 18. P. 465-468.
25. *Génération d'ozone.* **Degremont, Momento.** s.l. : <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/oxydation-desinfection/oxydation-et-desinfection-par-l-ozone/generation-d-ozone>.
26. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment, From Basic Principles to Applications.* **C. V. Sonntag, U. V. Gunten.** s.l. : IWA Publishing, 2012.
27. **Erikson, M.** *Ozone Chemistry in aqueous solution, Licentate thesis.* Stockholm, Sweden : Department of Chemistry, Royal Institute of Technology, 2005.
28. *Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review .* **S. Lim, J. L. Shi, U. V. Gunten, D.L. McCurry.** s.l. : Water Research , 2022, Vol. 213.
29. *Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O3/H2O2 and UV/H2O2.* **I. A. Katsoyiannis, S. Canonica, U. V. Gunten.** 13, s.l. : Water Res., 2011, Vol. 45. p.3811-3822.
30. *Nanofiltration for drinking water treatment: a review.* **H. Guo, X. Li, Z. Yao, Y. Mei, L. E. Peng, Z. Yang, S. Shao, C. Y. Tang.** s.l. : Frontiers of Chemical Science and Engineering volume, 2022, Vol. 16. p. 681–698.
31. *Advances and Applications of Hollow Fiber Nanofiltration.* **T. Sewerin, M. G. Elshof, S. Matencio, M. Boerrigter, J. Yu and J. d. Grooth.** 890, s.l. : MDPI, 2021, Vol. 11.
32. **P. Fievet, S. Déon.** Chapitre XIII : Traitement des eaux par nanofiltration: généralités, mécanismes et application. *Presses Universitaires de Franche-Comté.* s.l. : OpenEdition Books.
33. *Modified polyether-sulfone membrane: a mini review.* **N. A. Alenazi, M. A. Hussein, K. A. Alamry, and A. M. Asiri.** s.l. : Taylor & Francis, 2017. p. 532-546.

34. *Membrane Technology and Applications*. **Baker, R. W.** s.l. : John Wiley & Son, 2004.
35. **Payant, A.** *Efficacité des lavages physiques de membranes de nanofiltration à fibres creuses, Mémoire de diplôme de maîtrise ès sciences appliquée*. s.l. : Université de Montréal, 2016. p.7.
36. **L. K. Wang, J. P. Chen, Y. T. Hung, N. K. Shammas.** *Membrane and Desalination Technologies*. s.l. : Humana Press, 2011. Vol. 13.
37. *Influence of electrostatic interactions on the rejection with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutically active compounds in surface water*. **A. R. D. Verliefde, S. G. J. Heijman, E. R. Cornelissen, G. Amy, B. V. d. Bruggen, J. C. v. Dijk.** s.l. : Water Research, 2007, Vol. 41. p. 3227-3240.
38. *Organic Micropollutants by High Pressure Membranes (NF/RO)*. **Verliefde, A.** s.l. : Water Management Academic Press, 2008. p.12.
39. **V. Albergamo, B. Blankert, E. R. Cornelissen, B. Hofs, W-J. Knibbe, W. V. D. Meer, P. D. Voogt.** *Removal of polar organic micropollutants by pilot-scale reverse*. s.l. : Water Research 148, 2019. p. 535-545.
40. **Tamas, A. P.** *ÉTUDE COMPARÉE DU COLMATAGE EN NANOFILTRATION ET EN ULTRAFILTRATION D'EAU DE SURFACE*. s.l. : FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE, UNIVERSITÉ LAVAL, QUÉBEC, 2004.
41. *The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes*. **C. Bellona, J. Drewes.** s.l. : Journal of Membrane Science, 2005.
42. *Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: iffusion, convection and electromigration*. **Y. Roy, D. M. Warsinger, J. H. Lienhard V.** s.l. : MIT Libraries, 2017.
43. *Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions*. **R. Malaisamy, A. Talla-Nwafo, K. J. Jones.** s.l. : ScienceDirect, 2011, Vol. 77. p. 367-374.
44. *Traitement des micropolluants en station de potabilisation : cas de l'amélioration de la filière de traitement de Saint-Sulpice (Suisse)*. **C. Mechouk, A. Hauret, F. Khajehnouri, P. Burnet.** s.l. : Techniques Sciences Méthodes, 2019, Vol. 6. p.51-69.
45. *Processus opérationnel, Dosage des micropolluants (médicaments, pesticides et diverses molécules) dans l'eau par LC-MS/MS injection directe TQS quatre micro (Waters)*. Document interne aux laboratoires de la ville. **1, SEL.** 2020.
46. *Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbers after intermittent loading and throughout backwash cycles*. **C. J. Corwin, R. S. Summers.** 2011, Vol. 45. p. 417-426.
47. *Processus opérationnel, Dosage du COT par analyseur InfraRouge*. Document interne aux laboratoires de la ville. **2, SEL.** 2020.
48. *Water Treatment Technology, Water Resources, Civil Engineering ENGC 6305*. **Rabah, F.** s.l. : http://site.iugaza.edu.ps/frabah/files/2010/02/Water_Treatment_Lecture_6.pdf consulté le 05.03.2021, 2010.
49. *Assessment of the breakthrough of micropollutants in full-scale granular activated carbon adsorbers by rapid small-scale column tests and a novel pilot-scale sampling approach*. **T. Merle, D. R. U. Knappe, W. Pronk, B. Vogler, J. Hollender, U. V. Gunten.** 2020, Vol. Environ. Sci.: Water Res. Technol., 6. p. 2742-2751.

50. *Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon.* **L. Kovalova, D. R. U. Knappe, K. Lehnberg, C. Kazner, J. Hollender.** s.l. : Environ Sci Pollut Res, 2013, Vol. 20. p. 3607–3615.

51. *Parting ways – removal of salts and organic micropollutants by direct nanofiltration, Pretreatment of surface water for the production of dune infiltration water.* **Poel, S. Van der.** s.l. : Master of Science (MSc) in Civil Engineering thesis, Delft University of Technology, 2020.

52. *Determination of chlorothalonil metabolites in soil and water samples.* **S. Hintze, Y. S. B. Hannalla, S. Guinchard, Daniel Hunkeler, Gaétan Glauser.** 1655 , s.l. : Journal of Chromatography A , 2021. 462507.

53. *Dénombrement des germes aérobies mésophiles (Calcul du nombre de germes cultivables par mL).* Document interne aux laboratoires de la ville. **3, SEL.** 2020.

54. *Dénombrement des germes aérobies mésophiles (Calcul du nombre de germes cultivables par mL).* Document interne aux laboratoires de la ville. **5, SEL.** 2020.