

PROCEDE ET INSTALLATION DE TRAITEMENT DES EAUX USEES

L'invention se rapporte au domaine du traitement des eaux superficielles, souterraines, résiduares ou industrielles contenant des micropolluants.

L'invention a pour objet plus particulièrement un procédé et une installation pour traiter les eaux précitées en éliminant les composés micropolluants persistants tels
5 que les résidus des substances chimiques naturelles ou synthétiques, les pesticides, les métaux, les composés organiques volatiles COV, les hormones, les résidus des médicaments.

Les exigences de préservation des ressources en eau ont menées au déploiement de systèmes de traitement des eaux usées orientés sur des paramètres globaux.
10 Aujourd'hui, l'Union européenne ambitionne de reconquérir la bonne qualité des milieux aquatiques. La Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, appelée Directive Cadre sur l'Eau DCE, ambitionne de réduire progressivement à long terme des rejets de contaminants des eaux usées dans les
15 milieux récepteurs aquatiques. Des boues d'épuration sont également produites au cours du traitement des eaux usées. Les concernant, la Directive 91/271/CEE du Conseil du 21 mai 1991, relative au traitement des eaux urbaines résiduares, vise à encourager la valorisation des boues dès que possible. L'objectif de bon état chimique et écologique pour toutes les masses d'eau européennes implique l'adoption de mesures visant à
20 contrôler les rejets, émissions et pertes pour les produits chimiques identifiés au niveau européen comme substances prioritaires et substances dangereuses prioritaires et fixés au niveau local / du bassin fluvial / national pour des substances pertinentes déterminées sur la base d'inventaires.

Les stations d'épuration constituent le principal point de collecte et
25 ultérieurement de rejet de micropolluants dans l'environnement. Ces micropolluants appartiennent à différentes catégories qui reflètent toutes les utilisations de l'eau et leur diffusion dans l'environnement : produits chimiques domestiques et industriels et leurs sous-produits, pesticides, produits pharmaceutiques et produits de soins personnels. Les résultats publiés concernant les divers inventaires nationaux indiquent que la conception
30 et le fonctionnement usuels des stations d'épuration biologique permettent une réduction limitée de la charge globale en micropolluants.

Plusieurs projets de recherche et d'essais opérationnels ont comparé les performances des procédés de traitement des micropolluants en mode tertiaire, c'est-à-dire en aval du traitement d'oxydation biologique.

Ainsi, le programme de recherche opérationnel Français ARMISTIQ a quantifié
5 les performances de traitement d'un panel de micropolluants par oxydation et adsorption sur charbon actif.

Margot et al., 2013, résume les résultats suisses des essais comparatifs réalisés sur la station d'épuration de Vidy à Lausanne avec de l'ozone et du charbon actif en poudre suivi d'ultra-filtration. Les deux concluent à des capacités élevées de traitement
10 de l'ozone et du charbon actif bien qu'ils n'agissent pas exactement sur les mêmes micropolluants. L'ozone est plus spécifique, l'adsorption peut toucher un spectre plus large de composés mais avec un niveau de performances plus bas.

Margot J. et al. « Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon ? », Science of the Total Environment, 461-462 480- 498
15 2013.

Le traitement tertiaire des micropolluants est donc techniquement et économiquement viable et peut avoir lieu en utilisant les deux technologies existantes d'adsorption sur charbon actif et d'ozonation. Les performances peuvent être équivalentes et élevées à condition de mettre en adéquation le taux de traitement en
20 ozone et de charbon actif dose renouvelée de charbon actif en poudre ou volume de CAG et fréquence de régénération, le type des micropolluants à traiter et l'objectif ultime de performance de traitement à atteindre.

Selon d'autres approches davantage centrées sur la mise en œuvre de réactions d'adsorption, des procédés basés sur l'adsorption sur du charbon actif ont été
25 développés pour éliminer les micropolluants, initialement pour la production d'eau potable puis pour le traitement des eaux usées clarifiées. Les procédés utilisés à ce jour pour l'adsorption mettent en œuvre des charbons actifs en grain, en poudre ou en micro-grain avec des réacteurs de contact incluant ou non une étape de clarification dans le même ouvrage. Un temps de contact entre l'eau et le charbon est nécessaire afin
30 d'assurer une adsorption efficace. Cela engendre une emprise au sol minimale qui peut être plus au moins importante selon si le réacteur a ou non la possibilité de clarifier l'eau pour séparer le charbon actif de l'eau traitée.

A titre d'exemple, la demande de brevet FR 2874 913 décrit un réacteur mettant en œuvre du charbon actif en micro-grain pour le traitement des micropolluants organiques contenus dans les eaux souterraines ou de surface ayant une faible pollution organique. Le traitement, destiné à rendre les eaux potables, a lieu dans un réacteur
5 ascendant contenant un lit mobile de charbon actif expansé. Au sein du même réacteur est réalisée la séparation de l'eau traitée de la suspension de charbon de manière gravitaire. Ce procédé prévoit le renouvellement ou la régénération in situ du lit de charbon en micro-grain par l'extraction d'une partie de la masse de charbon et l'injection du charbon actif en micro-grain neuf. Une partie du charbon extrait peut
10 également être réinjecté dans le réacteur après avoir été régénéré.

Les réacteurs décrits par la demande de brevet FR 2946 333 mettent en œuvre du charbon actif en poudre coagulé et floculé pour le traitement des eaux plus chargées que celles citées précédemment. Le traitement a lieu dans un réacteur unique à flux ascendant.

15 La demande de brevet FR 2973 794 décrit un procédé de traitement par clarification comprenant une adsorption d'une portion d'eau clarifiée et une clarification d'un mélange d'eau clarifiée et d'eau à traiter. Le procédé associe la coagulation, la floculation et la décantation lestée de l'eau à traiter afin de garantir des faibles concentrations en carbone organique dissous dans l'eau traitée.

20 Selon d'autres approches davantage centrées sur la mise en œuvre de l'oxydation à l'ozone, des procédés mettent en œuvre des installations comprenant la production de l'ozone et la mise en contact de l'ozone produit avec l'eau secondaire clarifiée à traiter dans un ouvrage spécifique. Ces réacteurs sont principalement de type colonne de contact compartimentés à forte hauteur d'eau pour favoriser le transfert de l'ozone. Ce
25 dernier est injecté en bas de colonne à l'aide de diffuseurs pour produire des fines bulles. Pour assurer une oxydation efficace et le meilleur taux de transfert en ozone, il est nécessaire d'opérer le contact entre l'eau et l'ozone pendant un temps suffisamment long ce qui implique des réacteurs d'une certaine taille.

Dans un souci d'optimisation et d'élargissement du domaine de traitement,
30 d'autres solutions, telles que celle décrite dans la demande de brevet US005578205A, ont été développées en associant plusieurs agents oxydants en oxydation avancée POA. Le document décrit une installation pour l'élimination partielle des micropolluants des eaux de forage par combinaison de l'action de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène. Plus

particulièrement l'installation est destinée à traiter des composés réfractaires à l'ozone moléculaire du type pesticides ou biocides, au travers de la génération d'un oxydant plus puissant mais non sélectif qui est le radical hydroxyle dans un réacteur simplifié de contact injecteur/mélangeur/contacteur.

5 D'autres voies ont été explorées comme celles qui consistent à intégrer différents mécanismes de traitement. Par exemple, l'ajout de charbon actif dans un traitement biologique secondaire pour l'épuration des eaux urbaines comme réalisé lors des travaux opérationnels sur la station du Locle Traitement des micropolluants par dosage de charbon actif en poudre dans la boue activée d'un MBR (Rapport final sur les essais
10 pilotes à la STEP du Locle, Déc 2014).

A titre d'exemple, le brevet WO 20017053110A1 propose un traitement en deux étapes associant un prétraitement de l'eau résiduaire par ozonation dans un réacteur dans lequel l'eau est maintenue en contact avec de l'ozone durant une période comprise entre 1 et 6 heures suivi d'un traitement biologique pour le traitement des eaux
15 industrielles.

Toutefois ces solutions développées présentent des inconvénients principalement liés à la spécificité d'affinité entre les mécanismes mis en œuvre et les caractéristiques physico-chimiques des micropolluants.

Ainsi, pour ce qui est de l'ozonation tertiaire, la mise en contact de la phase
20 gazeuse (ozone) et de la phase liquide (effluent à traiter) entraîne la présence d'un ouvrage de contact (ou contacteur). Le contacteur à une forte emprise au sol ce qui est un inconvénient notamment dans les zones urbaines ou sur les stations d'épuration déjà existantes.

De plus, la présence de sous-produits d'oxydation potentiellement toxiques dans
25 l'eau traitée résultants de l'action de l'ozone peut être indésirable selon le point de rejet (milieu naturel sensible) ou l'usage ultérieur. La formation de sous-produits toxiques indésirables apparaît être reliée à la dose d'ozone notamment dans le cas de la formation de bromates. Ces derniers se forment de manière significative lorsque l'eau à traiter contient des bromures et que la dose d'ozone excède la demande immédiate en ozone de
30 l'eau à traiter (demande immédiate en ozone : dose d'ozone transférée à partir de laquelle apparaît de l'ozone dissous). Il existe donc un risque non négligeable de formation de sous-produits potentiellement toxiques.

Enfin, l'élimination des micropolluants organiques est directement liée à la dose d'ozone transférée ainsi qu'à la réactivité des substances. L'ozone oxyde les micropolluants organiques de manière sélective. Son application à faible dose n'aura donc un effet positif presque exclusivement que sur les composés réactifs et non sur les
5 autres.

L'utilisation de l'ozone en prétraitement de l'eau résiduaire industrielle présente l'inconvénient d'avoir une emprise au sol élevée (succession des traitements avec une étape d'ozonation nécessitant un temps de contact élevé compte tenu des doses d'ozone qui sont nécessaires pour ce type d'application).

10 Concernant maintenant l'utilisation du charbon actif en tertiaire (c'est-à-dire en aval du traitement biologique), il s'avère que la mise en contact du charbon actif et de l'eau à traiter nécessite un ouvrage de contact et un ouvrage de séparation le cas échéant (dans le cas de l'utilisation de charbon actif en poudre). De ce fait, l'emprise au sol est rendue trop importante.

15 Par ailleurs, le charbon actif adsorbe les composés organiques de manière sélective ne retenant que les composés « adsorbables ». Les doses de charbon doivent être augmentées fortement pour que les composés faiblement adsorbables soient retenus de manière significative.

Concernant maintenant l'utilisation du charbon actif en poudre dans la biologie,
20 le procédé consistant à appliquer en tertiaire du charbon actif en poudre peut aussi faire intervenir une recirculation du charbon actif en poudre dans le système de traitement biologique secondaire. Cette variante améliorée du procédé par charbon actif en poudre tertiaire, bien que profitable d'un point de vue performances, fait toujours intervenir un ou plusieurs ouvrages en aval du procédé de traitement biologique. Ce traitement aval
25 restant à dose d'injection de charbon actif en poudre identique. Les inconvénients restent dès lors l'emprise au sol et la non-optimisation des doses de charbon actif en poudre utilisées en tertiaire.

L'invention a donc pour but d'éliminer tout ou partie des inconvénients mentionnés ci-avant. L'objet de cette invention est aussi d'élargir la gamme des
30 micropolluants traitables par un seul système avec une optimisation des doses de traitement. Elle repose sur l'association de l'adsorption sur charbon actif avec l'ozonation dans un procédé d'épuration biologique.

Plus particulièrement, l'invention a pour objet un procédé de traitement des eaux usées comprenant au moins une étape d'oxydation biologique dans une unité de traitement biologique, caractérisé en ce que de l'ozone (O₃) et un composé adsorbant sont introduits, ladite ozonation et ladite adsorption étant induites chacune au moins, en
5 amont de l'unité de traitement biologique, ou bien dans l'unité de traitement biologique, ou bien en aval de l'unité de traitement biologique, sachant qu'en aval de l'unité de traitement biologique, on procède au plus, soit à l'introduction d'ozone, soit à l'introduction du composé adsorbant.

L'introduction d'ozone induit une ozonation. L'introduction d'adsorbant induit
10 une adsorption. Les deux réactions, couplées à l'oxydation biologique ou à la bio-assimilation dans le réacteur biologique, permettent d'assurer le traitement d'un large spectre de micropolluants.

Des caractéristiques optionnelles de l'invention, complémentaires ou de substitution sont énoncées ci-après.

15 En aval de l'unité de traitement biologique, on peut ne procéder à aucune introduction d'ozone ou de composé adsorbant, de sorte que l'ozone et le composé adsorbant sont respectivement chacun introduit soit en amont de l'unité de traitement biologique, soit dans l'unité de traitement biologique.

L'introduction du composé adsorbant peut s'effectuer en aval de l'introduction de
20 l'ozone.

Le composé adsorbant peut comporter du charbon actif en poudre (CAP), ou en grain ou en micro grain.

Le composé adsorbant peut comporter des résines échangeuses d'ions ou des zéolithes.

25 L'ozone peut être introduit dans des proportions allant de 0 à 25 mg/L, de préférence entre 1,5 et 15mg/l.

Le composé adsorbant peut être introduit dans des proportions allant de 0 à 30 mg/L, de préférence entre 5 et 20 mg/L.

L'unité de traitement biologique peut comporter un réacteur à boues activées
30 conventionnel ou un réacteur à lit mobile fluidisé ou un réacteur à lit fixe ou un réacteur biologique séquentiel ou un bioréacteur à membranes.

L'unité de traitement biologique peut comporter un réacteur biologique dans lequel est effectuée l'introduction d'ozone et/ou de composé adsorbant.

L'unité de traitement biologique peut comprendre un séparateur du type décanteur ou flottateur en aval du réacteur biologique, l'introduction d'ozone et/ou de
5 composé adsorbant, pouvant alors être effectuée dans le séparateur.

L'unité de traitement biologique peut comprendre un séparateur du type décanteur ou flottateur, en aval du réacteur biologique et un circuit de recirculation d'une fraction des boues issues de l'étape de décantation vers le réacteur biologique, l'introduction d'ozone et/ou de composé adsorbant, pouvant alors être effectuée dans le
10 circuit de recirculation ou dans le séparateur, ou bien dans les deux.

L'invention a également pour objet une installation de traitement des eaux usées comprenant :

- une unité de traitement biologique dotée d'au moins d'un réacteur biologique agencé pour réaliser au moins une étape d'oxydation biologique,
- 15 - un circuit d'arrivée d'eaux usées alimentant le réacteur biologique en eaux résiduaires,
- un circuit d'évacuation des eaux traitées hors de ladite unité de traitement biologique,

caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un premier et un deuxième
20 dispositifs pour introduire respectivement de l'ozone et un composé adsorbant, dans le circuit d'arrivée ou bien dans le circuit d'évacuation, ou bien dans l'unité de traitement biologique, le circuit d'évacuation étant tout au plus en communication avec l'un ou l'autre du premier ou du deuxième dispositif d'introduction de l'ozone ou du composé adsorbant.

25 Des caractéristiques optionnelles de l'invention, complémentaires ou de substitution sont énoncées ci-après.

Le premier et le deuxième dispositif d'introduction peuvent être agencés pour introduire respectivement de l'ozone et un composé adsorbant, dans le circuit d'alimentation du réacteur biologique ou bien dans l'unité de traitement biologique.

Le premier dispositif d'introduction d'ozone peut être agencé en amont du deuxième dispositif d'introduction d'adsorbant.

L'unité de traitement biologique peut comprendre en outre un séparateur en aval du réacteur biologique, le séparateur pouvant être du type décanteur ou flottateur, et au moins l'un ou l'autre du premier ou du deuxième dispositif d'introduction étant en communication avec le séparateur.

L'unité de traitement biologique peut comprendre en outre un séparateur et un circuit de recirculation d'une fraction des boues issues du séparateur vers le réacteur biologique, au moins l'un ou l'autre du premier ou du deuxième dispositif d'introduction étant en communication avec le circuit de recirculation.

L'installation de traitement des eaux usées peut comporter en aval de l'unité de traitement biologique, comme premier ou bien deuxième dispositif d'introduction, un contacteur agencé pour mettre en contact les eaux en sortie de ladite unité de traitement avec soit l'ozone, soit le composé adsorbant.

Le réacteur biologique peut être un réacteur à boues activées conventionnel ou un réacteur à lit mobile fluidisé ou un réacteur à lit fixe ou un réacteur biologique séquentiel ou un bioréacteur à membranes.

L'un et/ou l'autre du premier ou du deuxième dispositif d'introduction d'ozone ou d'adsorbant peut être en communication avec le réacteur biologique.

D'autres avantages et particularités de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée de mises en œuvre et de modes de réalisation nullement limitatifs, et des dessins annexés suivants :

- les FIGURES 1A à 1H correspondent chacun à une représentation schématique de divers modes de réalisation de l'invention,

- la FIGURE 2 correspond à une représentation schématique d'une unité de traitement biologique selon un mode de réalisation l'invention,

Le procédé de traitement des eaux usées, selon l'invention comprend au moins une étape d'oxydation biologique dans une unité de traitement biologique par boues activées. On entend par « étape d'oxydation biologique » une étape du traitement des eaux usées dans laquelle des micro-organismes aérobie oxydent en présence d'oxygène les composés polluants, de manière à les dégrader. Il peut s'agir d'un traitement aérobie

nécessitant un apport d'oxygène ou bien anoxie ou anaérobie, cas où les micro-organismes puisent l'énergie dans leurs réserves pour leur activité et reproduction.

Selon le procédé, on introduit de l'ozone et un composé adsorbant dans l'unité de traitement biologique 10 doté d'un réacteur biologique 3, ou bien en amont de l'unité de traitement biologique 10, ou bien en aval de l'unité de traitement biologique 10, sachant qu'en aval de l'unité de traitement biologique 10, on procède au plus, soit à l'introduction d'ozone, soit à l'introduction du composé adsorbant. De cette façon, l'étape d'oxydation biologique conduite par les microorganismes est renforcée par une étape d'ozonation et une étape d'adsorption, les étapes précitées étant concomitantes ou bien se succédant. On entend par « en amont de l'unité de traitement biologique », le fait que l'ozone et/ou le composé adsorbant sont introduits en amont du réacteur biologique 3, soit par exemple dans le circuit qui amène les eaux à traiter dans le réacteur.

On entend par « en aval de l'unité de traitement biologique », le fait que l'ozone et/ou le composé adsorbant sont introduits au-delà de la sortie de l'unité de traitement, c'est-à-dire au moins dans le circuit d'évacuation ou après.

On entend par « ozonation » un traitement chimique par oxydation, soit directes, avec la molécule O_3 (très sélective), soit indirectes, du fait de l'action d'espèces secondaires comme les radicaux libres $OH\cdot$ formés par la décomposition de l'ozone au contact de l'eau.

On entend par « adsorption », l'élimination de composés (principalement matière organique et micropolluants) qui s'opère grâce à un phénomène surfacique par lequel les molécules se fixent sur des sites poreux du charbon actif par l'intermédiaire de différentes forces (charges électriques, interaction dipôle-dipôle, forces de Van der Waals) ou liaisons (hydrogènes, covalentes, etc.). L'adsorption peut être soit physique (non spécifique) et dépendre essentiellement de la taille du site poreux, soit chimique (spécifique) due à la présence de sites chargés sur la surface du charbon actif.

Les différentes configurations possibles sont détaillées aux FIGURES 1A à 1H, avec plus précisément :

- En FIGURE 1A, l'introduction de composé adsorbant en amont de l'unité de traitement biologique 10, et l'introduction d'ozone en aval de l'unité de traitement

biologique 10. De cette façon, l'adsorption agit en synergie avec la bio-transformation au sein du réacteur biologique de l'unité de traitement biologique 10.

- En FIGURE 1B, l'introduction de composé adsorbant en aval de l'unité de traitement biologique 10, et l'introduction d'ozone en amont de l'unité de traitement biologique 10. De cette façon, l'ozonation agit en synergie avec la bio-transformation au sein du réacteur biologique.

- En FIGURE 1C, l'introduction de composé adsorbant dans l'unité de traitement biologique 10, et l'introduction d'ozone en aval de l'unité de traitement biologique 10. De cette façon, l'adsorption agit en synergie avec la bio-transformation au sein du réacteur biologique.

- En FIGURE 1D, l'introduction de composé adsorbant en aval de l'unité de traitement biologique 10, et l'introduction d'ozone dans l'unité de traitement biologique 10. De cette façon, l'ozonation agit en synergie avec la bio-transformation au sein du réacteur biologique.

15 - En FIGURE 1E, l'introduction de composé adsorbant en amont de l'unité de traitement biologique 10, et l'introduction d'ozone dans l'unité de traitement biologique 10. De cette façon, l'ozonation et l'adsorption agissent en synergie avec la bio-transformation au sein du réacteur biologique.

- En FIGURE 1F, l'introduction de composé adsorbant et d'ozone en amont de l'unité de traitement biologique 10. De cette façon, l'ozonation et l'adsorption agissent en synergie avec la bio-transformation au sein du réacteur biologique.

- En FIGURE 1G, l'introduction de composé adsorbant dans l'unité de traitement biologique 10, et l'introduction d'ozone en amont de l'unité de traitement biologique 10. De cette façon, l'ozonation et l'adsorption agissent en synergie avec la bio-transformation au sein du réacteur biologique.

- En FIGURE 1H, l'introduction de composé adsorbant et d'ozone dans l'unité de traitement biologique 10. De cette façon, l'ozonation et l'adsorption agissent en synergie avec la bio-transformation au sein du réacteur biologique.

Selon des modes de réalisation préférentiels correspondant à ceux décrits en FIGURES 1E, 1F, 1G, 1H, on ne procède à aucune introduction d'ozone ou de composé adsorbant en aval de l'unité de traitement biologique 10, de sorte que l'ozone et le composé adsorbant sont respectivement chacun introduit soit en amont de l'unité de

traitement biologique 10, soit dans l'unité de traitement biologique 10. Ces configurations ont pour avantage en termes de procédé, de faciliter l'oxydation conduite par les microorganismes puisque la dégradation et le piégeage des micropolluants par l'ozone et le composé adsorbant interviennent avant ou pendant l'oxydation biologique.

- 5 En d'autres termes, l'ozonation et le traitement d'adsorption ne succèdent pas de préférence à l'étape d'oxydation biologique, mais apportent plutôt un concours synergique à l'étape d'oxydation biologique, optimisant ainsi le rendement de l'unité de traitement 10.

De manière avantageuse, l'introduction du composé adsorbant s'effectue en aval
10 de l'introduction de l'ozone. De cette façon, le composé adsorbant piège d'avantage de composés organiques réfractaires à l'ozone et/ou à la bio-transformation, dans la mesure où l'étape d'ozonation a déjà dégradé un certain nombre de composés organiques.

L'adsorbant peut être choisi parmi tout type d'adsorbant connu de l'homme du métier tel que du charbon actif (quelle que soit sa granulométrie) ou de la résine. Le
15 composé adsorbant peut aussi comporter des résines échangeuses d'ions ou des zéolithes. De préférence, l'adsorbant est un charbon actif en poudre. La mise en œuvre d'un tel adsorbant permet d'utiliser ou de réutiliser de manière optimale le charbon actif, le charbon actif en poudre étant un matériau relativement onéreux. On ajustera la quantité et la nature de la poudre de charbon actif en fonction de la qualité des eaux à
20 traiter. La performance de la poudre de charbon actif est fortement conditionnée par les caractéristiques physico-chimiques inhérentes aux micropolluants et à la matière organique à traiter (quantité, taille, poids moléculaire, hydrophobicité, charge, etc.), les caractéristiques du matériau utilisé (pour un charbon actif : degré d'activation, porosité et distribution de la taille des pores, surface spécifique, charge, structure, matière
25 première à l'origine du charbon, etc.), et les caractéristiques des paramètres de fonctionnement de l'installation (débit, utilisation de coagulants et de flocculants, pH, temps de contact hydraulique/vitesse de passage, temps de résidence dans le réacteur, etc.).

De manière préférentielle, l'ozone est introduit dans des proportions allant de 0 à
30 25 mg/L, de préférence entre 3 et 15 mg/L, cette quantité étant exprimée en fonction du point d'introduction de l'ozone. Ainsi, en aval du traitement biologique on peut privilégier l'intervalle entre 0 et 15 mgO₃/L d'eau brute, dans les boues re-circulées l'intervalle entre 0,2 et 1,6 mgO₃/g de boues re-circulées, et en aval du traitement

biologique entre 1,5 et 5 mgO₃/L d'eau. De cette manière, on obtient l'avantage d'agir de manière sélective sur chaque point de contact entre l'ozone et la matière à traiter tout en utilisant la dose strictement nécessaire.

De manière tout aussi préférentielle, le composé adsorbant est introduit dans des proportions allant de 0 à 30 mg/L d'eau brute, et de préférence entre 5 et 20mg/L. De cette manière, on élargit de manière significative les surfaces d'adsorption auxquelles les micropolluants peuvent s'attacher par les liaisons physico-chimiques caractéristiques de ce phénomène. Cela engendre une augmentation de la performance d'adsorption comparativement au traitement biologique seul.

10 La synergie entre l'ozone et le composé adsorbant introduits est d'autant plus marquée dans les intervalles préférentiels mentionnés précédemment, puisque les proportions allant de 0 à 25 mg/L, de préférence entre 3 et 15 mg/L pour l'ozone et allant de 0 à 30 mg/L, et de préférence entre 5 et 20mg/L, pour le composé adsorbant, permettent d'obtenir un très bon abattement dans l'élimination des principaux
15 composés.

Concernant l'installation de traitement des eaux usées, l'invention prévoit, telle que représenté en FIGURE 2, une unité de traitement biologique 10 dotée d'au moins un réacteur biologique 3 agencé pour réaliser au moins une étape d'oxydation biologique par boues activées, par exemple. Cette unité de traitement biologique est
20 alimentée par un circuit d'arrivée 1 d'eaux usées alimentant le réacteur biologique 3 en eaux résiduaires. L'eau traitée sort de l'unité de traitement biologique via un circuit d'évacuation 9 des eaux traitées hors de ladite unité de traitement biologique. Selon l'invention, l'installation comprend en outre au moins un premier et un deuxième dispositif pour introduire respectivement de l'ozone et un composé adsorbant, dans le
25 circuit d'arrivée 1, tel que représenté avec la référence 2 dans la FIGURE 2 ou bien dans le circuit d'évacuation 9, ou bien dans l'unité de traitement biologique 10 avec la référence 11 qui introduit l'ozone et / ou le composé adsorbant dans le réacteur 3. Le premier et le deuxième dispositif pour introduire respectivement de l'ozone et un composé adsorbant, peuvent être par exemple un injecteur ou un mélangeur statique
30 installé dans le circuit d'arrivée 1 sans qu'un contacteur spécifique ne soit nécessaire. En revanche, dans le cas où le dispositif d'introduction d'ozone ou de composé adsorbant intervient dans le circuit d'évacuation 9, il peut conserver alors la forme d'un injecteur /mélangeur ou prendre celle d'un contacteur spécifique.

L'ensemble des configurations possibles est décrit dans les FIGURES 1A à 1H détaillées précédemment.

On entend par « unité de traitement biologique » une entité comprenant au moins un réacteur biologique muni de moyens d'admission 1 et de moyens d'évacuation 9. Le
5 réacteur biologique 3 peut être par exemple un réacteur à boues activées conventionnel ou un réacteur à lit mobile fluidisé ou un réacteur à lit fixe ou un réacteur biologique séquentiel ou un bioréacteur à membranes.

On entend par « réacteur à boues activées conventionnel », un bassin d'aération auquel succède généralement un clarificateur, l'épuration des eaux usées s'effectuant
10 ainsi suivant une succession de bassins disposés les uns derrière les autres.

On entend par « réacteur à lit mobile fluidisé » un bassin d'aération (ou à aération séquencée) dans lequel sont immergés des matériaux supports maintenus en fluidisation pas l'apport d'air de procédé et permettant d'augmenter la quantité de biomasse
15 épuratrice, celle qui se développe sur les surfaces des matériaux immergés. De cette manière, on obtient l'avantage d'augmenter la capacité de traitement vis-à-vis d'un réacteur biologique à boues activées conventionnel en conférant pour la même charge à traiter, un volume de réacteur plus faible.

On entend par « réacteur à lit fixe » des filtres garnis de matériaux minéraux par au sein desquelles traverse l'eau à épurer. De cette manière, on obtient l'avantage de
20 filtrer en même temps l'eau épurée en une seule étape de traitement.

On entend par « réacteur biologique séquentiel » un dispositif de traitement à culture libre dans lequel les étapes de traitement sont séparées dans le temps et non dans l'espace. Alternativement sont réalisées, l'alimentation en eau à traiter puis les phases réactionnelles suivies de clarification de l'eau par décantation statique et la vidange de
25 l'eau traitée. De cette manière, on obtient l'avantage d'avoir une grande compacité dans les ouvrages de traitement.

On entend par « bioréacteur à membrane » le traitement biologique par boues activées couplé à la clarification de l'eau par des membranes d'ultra ou de microfiltration. De cette manière, on obtient une eau clarifiée de haute qualité et les
30 avantages induits de la désinfection apportés par la membrane.

Les réacteurs à boues activées conventionnel, les réacteurs à lit fixe ou un réacteur biologique séquentiel présentent l'avantage d'être des installations très répandues et de

fonctionnement simple. Ainsi, l'invention peut être mise en œuvre sans grande modification et repose sur des ouvrages classiques de fonctionnement simple. L'injection synergique de l'ozone et d'adsorbant autour du ou dans le réacteur biologique permet de s'affranchir de l'utilisation d'un contacteur spécifique et donc de
5 réduire l'empreinte au sol d'une installation de ce type.

Les réacteurs à lit mobile fluidisé et les bioréacteurs à membranes sont plus récents et présentent de bons rendements. Toutefois, les réacteurs à lit mobile fluidisé nécessitent un apport d'énergie important qui n'est plus justifié dans le cadre de l'invention compte tenu de la synergie liée à l'introduction de charbon actif et d'ozone.
10 Concernant les réacteurs à membrane, sur le long terme, l'utilisation de charbon actif pourrait occasionner un phénomène d'abrasion de la membrane. Ainsi la peau membranaire pourrait être endommagée par l'utilisation de charbon actif et diminuer l'efficacité du réacteur et/ou aller à l'encontre effet positif utilisation du charbon actif.

Toujours selon l'invention, le circuit d'évacuation 9 est tout au plus en
15 communication avec l'un ou l'autre du premier ou du deuxième dispositif d'introduction. En d'autres termes, il n'est pas prévu d'introduire dans le circuit d'évacuation 9, à la fois de l'ozone et du charbon actif.

Selon une variante, l'unité de traitement biologique 10 peut comprendre en outre un séparateur du type décanteur ou flottateur 4 en aval du réacteur biologique 3 et un
20 circuit 6 de recirculation d'une fraction des boues issues de l'étape de décantation vers le réacteur biologique 3. Les eaux résiduaires sortant du réacteur biologique 3 sont alors acheminées vers le séparateur 4, aussi appelé clarificateur ou bassin de décantation secondaire ou clarificateur, ou encore un séparateur de type flotateur, monté en aval du réacteur biologique 3. Le séparateur 4 est agencé pour réaliser une étape de décantation
25 dans laquelle on sépare typiquement des floccs biologiques des eaux résiduaires, ces floccs biologiques étant constitués lors de l'au moins une étape de traitement biologique, au sein du réacteur biologique 3.

Cette variante offre la possibilité de procéder à l'injection d'ozone et / ou de charbon actif au moyen de l'un ou l'autre du premier ou du deuxième dispositif
30 d'introduction, directement dans le circuit de recirculation 6. C'est ce que représente la référence 5 en FIGURE 2.

Cette variante offre également la possibilité de procéder à l'injection d'ozone et / ou de charbon actif directement dans le séparateur. Ainsi dans le cas où le séparateur est

un flottateur, on peut injecter de l'ozone ou du charbon actif directement dans ce flottateur (non représenté en FIGURE 2).

Ceci est particulièrement intéressant derrière un réacteur du type bioréacteur à lit mobile fluidisé (MBBR) qui a besoin de séparer l'eau traitée de la biomasse et permet
5 d'améliorer la compacité globale de l'installation. En effet, le flottateur est compact tout comme le bioréacteur à lit mobile. En outre, l'injection directe dans le flottateur permet de s'affranchir du contacteur.

Bien entendu, l'injection d'ozone et/ou de composé adsorbant peut aussi être réalisée directement dans le réacteur biologique 3, comme représenté avec la référence
10 11. Ce mode présente l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation d'un contacteur et donc de proposer une solution compacte, maximiser les performances de traitement du réacteur biologique par rapport à un traitement biologique seul (en effet, grâce à l'adsorbant, on peut agir sur des composés que la biologie seule du réacteur biologique n'aurait pas pu métaboliser) et d'éliminer un spectre plus important de composés
15 organiques et inorganiques.

Dans un mode de réalisation préférentiel, on privilégiera l'introduction de charbon actif (ou tout autre adsorbant) dans le réacteur biologique et l'introduction d'ozone en amont du réacteur biologique.

Un autre mode de réalisation préférentiel pourra notamment prévoir l'injection du
20 charbon actif dans le bioréacteur à lit mobile fluidisé et de prévoir l'injection d'ozone dans le flottateur. Le charbon actif permet d'augmenter la performance du traitement biologique en augmentant la surface disponible pour l'adsorption. L'ozone a ensuite pour fonction de traiter les composés solubles présents au niveau du flottateur qui n'ont pas été adsorbés. Il ne reste plus qu'à séparer l'eau et les boues, puis les boues du
25 charbon actif.

Selon un autre mode préférentiel de l'invention, le premier et le deuxième dispositif d'introduction sont agencés pour introduire respectivement de l'ozone et un composé adsorbant, dans le circuit d'arrivée 1 ou bien dans l'unité de traitement biologique 10. De cette façon, il n'est pas prévu d'introduire de l'ozone ou du composé
30 adsorbant dans le circuit d'évacuation 9. Cette configuration permet d'éviter de recourir à un contacteur spécifique, qui est rendu incontournable si l'introduction d'ozone ou de charbon actif a lieu en aval de l'unité 10, c'est-à-dire dans le circuit d'évacuation 9. De

ce fait, les configurations représentées aux FIGURES 1E, 1F, 1G, 1H présentent l'avantage d'être moins contraignantes en termes d'ouvrage.

De manière également avantageuse, le premier dispositif d'introduction d'ozone est agencé en amont du deuxième dispositif d'introduction d'adsorbant. Ainsi, le
5 composé adsorbant piège d'avantage de composés organiques réfractaires à l'oxydation ou à la bio-transformation, dans la mesure où l'étape d'ozonation a déjà dégradé un certain nombre de composés organiques.

A titre d'exemple, le Tableau 1 résume, pour un certain nombre de composés, leurs caractéristiques chimiques et en particulier la constante K_{O3} à relier avec l'affinité
10 à l'ozone moléculaire, le coefficient Log Kow à relier avec l'adsorbabilité sur charbon actif et finalement, la biodégradabilité.

Parmi les composés sélectionnés, l'ibuprofène est le seul qui soit bien dégradé par un système biologique mais peu adsorbable et oxydable. L'atrazine et le diuron sont eux peu biodégradables et oxydables mais bien adsorbés sur charbon actif. Finalement,
15 le sulfaméthoxazole est lui très réactif à l'ozone mais peu adsorbable et peu biodégradable.

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des composés indicateurs.

Nom	Famille	Classe	Log Kow	k_{O3} ($M^{-1}.s^{-1}$)	Biodégra-dabilité	Adsor-babilité	Réactivité à l'ozone
Atrazine	Pesticide	Triazine	2.2	6	faible	forte	faible
Diuron	Pesticide	Urée Substitué	2.8	14.7	faible	forte	faible
Ibupro-fène	Parma-ceutique	Analgésique	3.8	9.6	forte	faible	faible
Sulfamé-thoxazole	Parma-ceutique	Antibiotique	0.89	$2.5 \cdot 10^6$	faible	faible	forte

Le Tableau 2 regroupe les rendements d'élimination obtenus pour l'atrazine, le
20 diuron, l'ibuprofène et le sulfaméthoxazole par le traitement biologique (biologie), le traitement intégré combinant l'ozonation sur l'alimentation du traitement biologique suivi du traitement biologique (O_3 plus biologie), le traitement d'ozonation en tertiaire (O_3 tertiaire), le traitement intégré par charbon actif en poudre dans le traitement biologique plus le traitement biologique (CAP plus biologie) et finalement, le traitement
25 par charbon actif en poudre en tertiaire (CAP tertiaire). La dernière colonne concerne la proposition de la présente invention et par la couleur est indiquée la capacité d'un

traitement combinant la biologie, le charbon actif et l'ozone à éliminer chacun de ces composés.

Dans le cas de l'ibuprofène, le traitement biologique seul permet d'obtenir des rendements d'élimination supérieurs à 90 %. L'addition d'un traitement à l'ozone en
5 tertiaire ou d'un charbon actif en poudre en tertiaire améliorerait partiellement son élimination mais ils ne sont pas nécessaires puisque déjà très bien éliminée par le traitement biologique.

Par ailleurs, l'atrazine et le diuron sont mal éliminés par le traitement biologique seul, respectivement 25 et 12 %. L'ajout d'ozone, que ce soit dans l'alimentation du
10 système biologique ou en tertiaire ne permet pas d'obtenir des rendements supérieurs à 50 % à faibles taux de traitement. Ces résultats sont conformes avec la faible biodégradabilité et la faible réactivité vis-à-vis de l'ozone de ces composés. En revanche, lorsque du charbon actif en poudre est ajouté en tertiaire, les rendements d'élimination sont bien meilleurs, 60 et 87 % pour l'atrazine et le diuron
15 respectivement, à ajouter aux éliminations obtenues par le système biologique. Dans le cas de ces composés, l'addition de charbon actif en poudre permet d'obtenir de très bons rendements d'élimination alors que le système biologique comme l'ajout d'ozone ne sont pas efficaces.

Finalement, le sulfamethoxazole est moyennement éliminé par le traitement
20 biologique (65 %) et avec beaucoup de variabilité, l'ajout de 20 mg/L de charbon actif en poudre dans la biologie n'améliore que très faiblement ce rendement pour atteindre 71 % et l'ajout de charbon actif en poudre en tertiaire de 10 mg/L de charbon actif en poudre entraîne un abattement médiocre de 44 %. Seul l'ozone, que ce soit en amont du système biologique à 3 mg/L ou en tertiaire à 4,5 mg/L, est capable d'éliminer
25 significativement ce composé, respectivement 99 et 91 %. Pour cette substance, ni le traitement biologique, ni l'ajout de charbon actif en poudre ne permette de l'éliminer efficacement contrairement à l'ajout d'ozone.

Il est montré au travers de cet exemple que l'association de seulement deux mécanismes d'élimination ne suffit pas à couvrir l'ensemble des micropolluants
30 organiques. En revanche, il apparaît que la combinaison des trois mécanismes, en particulier la biodégradation, l'oxydation et l'adsorption, est efficace pour couvrir la

bonne élimination de l'ensemble de ces composés, et ce, en utilisant des faibles doses de réactifs.

Tableau 2 : Exemple de rendements d'élimination pour chaque composé par les traitements biologique, charbon actif en poudre et ozone intégrés et charbon actif en poudre et ozone en tertiaire.

Composé	Biologie	O3 plus biologie	Ozonation tertiaire	CAP plus biologie	CAP tertiaire	Combinaison biologie, ozone et charbon actif
		3 mgO3/L	4.5 mgO3/L	20 mgCAP/L	10 mgCAP/L	(*)
Atrazine	25 %	43 %	20 %	40%	60 %	>77%
Diuron	12 %	5 %	25 %	40%	87 %	>90 %
Ibuprofène	> 90 %	> 97 %	70 %	> 97 %	32 %	>99 %
Sulfaméthoxazole	65 %	99 %	91 %	71 %	44 %	>99%

(*) avec 3 mgO3/L en aval du traitement biologique et 5 mgCAP/L et 1,3 mgO3/g en boues re-circulées dans le traitement biologique.

10 En résumé, l'application en simultanée de l'ozone et du charbon actif en poudre autour et/ou dans le système biologique secondaire permet de couvrir une plus large gamme de micropolluants, c'est-à-dire à la fois ceux qui sont réactifs à l'ozone et ceux qui sont adsorbables sur charbon actifs.

De plus, l'invention permet d'obtenir des résultats très performants quant au traitement des micropolluants. Quand l'art antérieur ne fait intervenir que l'un ou l'autre des réactifs, ozone ou charbon actif, les doses desdits réactifs à appliquer pour éliminer des composés peu ou pas oxydables ou adsorbables, respectivement, doivent être fortement augmentées. Au contraire, l'application simultanée des deux réactifs rend possible l'élimination des substances peu ou pas oxydables via l'adsorption et inversement de composés peu ou pas adsorbables via l'oxydation. Les doses des réactifs mises en jeu dans l'innovation peuvent donc être optimisées en fonction des composés à traiter.

La réduction des doses d’ozone et de charbon actif dans le cas d’une application simultanée par rapport à l’application d’un seul des deux réactifs présente aussi des avantages quant à la production des boues pour le charbon actif et à la formation des sous-produits potentiels pour l’ozone lorsque ce dernier est appliqué en tertiaire.

- 5 L’utilisation d’une dose plus faible de charbon actif entraîne la réduction de charbon actif usagé sous forme de boues à extraire du système et à traiter ultérieurement. Dans le cas de l’ozonation tertiaire, la réduction de la dose d’ozone à des doses inférieures à la demande immédiate en ozone limite la formation de sous-produits toxiques, notamment de bromates. De plus, si cette formation des sous-produits avait lieu, le système
- 10 simultanément a l’avantage d’avoir l’activité d’oxydation biologique au cœur du traitement pour pouvoir les métaboliser/neutraliser.

- L’injection d’ozone et l’addition de charbon actif en amont ou dans la biologie permet de s’affranchir des ouvrages spécifiques de contact et de séparation (dans le cas du charbon actif en poudre). Les coûts de constructions et les emprises au sol sont ainsi
- 15 fortement diminués et les performances du système global augmentées.

- Les modes de réalisation décrits ci-avant étant nullement limitatifs, on pourra notamment considérer des variantes de l’invention ne comprenant qu’une sélection de caractéristiques décrites, isolées des autres caractéristiques décrites (même si cette sélection est isolée au sein d’une phrase comprenant ces autres caractéristiques), si cette
- 20 sélection de caractéristiques est suffisante pour conférer un avantage technique ou pour différencier l’invention par rapport à l’état de la technique antérieure. Cette sélection comprend au moins une caractéristique, de préférence fonctionnelle sans détails structurels, ou avec seulement une partie des détails structurels si cette partie uniquement est suffisante pour conférer un avantage technique ou pour différencier
- 25 l’invention par rapport à l’état de la technique antérieure.

- Bien sûr, l’invention n’est pas limitée aux exemples qui viennent d’être décrits et de nombreux aménagements peuvent être apportés à ces exemples sans sortir du cadre de l’invention. De plus, les différentes caractéristiques, formes, variantes et modes de réalisation de l’invention peuvent être associés les uns avec les autres selon diverses
- 30 combinaisons dans la mesure où ils ne sont pas incompatibles ou exclusifs les uns des autres.