



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-memoires-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Rapport de stage
effectué au sein de la société BAIKOWSKI SAS

*Etude sur l'optimisation technico-économique de
la Station de Traitement des Effluents Liquides*

Tuteur professionnel : Mme Delphine MERCIER, responsable
service environnement

Tuteur universitaire : M Frédéric JORAND, maître de conférences

DUCRUET Aurélien

Années 2013 / 2014

Remerciements

Au terme de ce stage, je tiens à remercier tous mes collègues de BAIKOWSKI qui ont chacun contribué à la réussite de cette période.

Je tiens à adresser mes premiers remerciements à Monsieur Patrick MARIAS, directeur de site, pour m'avoir permis de réaliser ce stage au sein de son entreprise.

Mes remerciements à Mme Delphine MERCIER, technicienne environnement, qui m'a encadré durant toute cette période. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour son aide et pour m'avoir consacré du temps.

Merci à mon tuteur universitaire, Monsieur Frédéric JORAND, maître de conférences à l'université de Lorraine, pour la correction de ce mémoire.

Je remercie également toute l'équipe de production pour leur accueil et leur sympathie. Merci aux opérateurs qui m'ont donné des précisions sur le fonctionnement de la station de traitement des eaux..

Merci également au personnel du laboratoire sans qui les résultats de cette étude n'auraient pu voir le jour.

Je tiens à remercier Monsieur Salim YASSINE, responsable amélioration continue, pour m'avoir fourni toutes ces informations à propos du fonctionnement de la STEL et pour les différentes pistes qu'il m'a donné.

Merci à toute l'équipe travaux neufs pour le temps qu'ils m'ont accordé pour les différentes problématiques que j'ai abordé durant ce stage.

Merci au personnel des bureaux administratifs qui m'ont accueilli pendant une partie de cette période.

Merci à Valérie pour ton soutien et tout ce que tu m'as apporté.

Enfin, je tiens à adresser mes plus grands remerciements à mes parents pour leur indéfectible soutien, et, sans qui, ce Master 2 n'aurait jamais été possible.

Table des matières

Partie 1 Contexte de l'étude.....	1
Partie 2 Introduction.....	2
2.1 Les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE)	2
2.1.1 Réglementation.....	2
2.2 Les rejets industriels : origines et variabilité de la pollution.....	2
2.3 Les procédés de traitement physico-chimique.....	3
Partie 3 Matériels et méthodes.....	4
3.1 Présentation de la structure d'accueil : BAIKOWSKI SAS	4
3.1.1 Présentation générale.....	4
3.1.2 Présentation du site de Poisy	4
3.2 Procédé de fabrication	5
3.3 Le site étudié : la station de traitement des effluents liquides	6
3.3.1 Descriptif de la STEL	6
3.3.2 Normes de rejets	7
Partie 4 Résultats et discussions	8
4.1 Analyse du fonctionnement de la STEL.....	8
4.1.1 Coût de fonctionnement de la station sur 2013	8
4.1.2 Valeurs de fonctionnement actuelles.....	9
4.1.3 Caractérisation de l'effluent	9
4.1.4 Bilan de l'analyse du fonctionnement de la STEL	10
4.2 Optimisation du traitement des effluents industriels	10
4.2.1 Optimisation du traitement de l'aluminium en neutralisation	10
4.2.2 Optimisation du traitement des sulfates.....	12
4.2.3 Bilan sur la neutralisation.....	14
4.3 Optimisation floculation.....	14
4.4 Stripping	15

4.4.1	Rappel du fonctionnement.....	15
4.4.2	Modification du fonctionnement des colonnes de stripping.....	16
4.4.3	Suivi des modifications de fonctionnement des colonnes	18
4.5	Approche théorique de la recirculation des eaux de STEL	19
4.6	Projet alternatif : captage d'eau souterraine	20
4.7	Coûts prévisionnels de la STEL sur 2014.....	21
4.8	Récapitulatif des valeurs de fonctionnement de la STEL.....	21
Conclusions et perspectives.....		23
Bibliographie		24

Table des figures et tableaux

Figure 1 : Site de production de Baikowski France (Poisy)	4
Figure 2 : Schéma du procédé de fabrication de Baikowski France (site de Poisy).....	5
Figure 3 : Schéma synoptique du fonctionnement de la STEL	6
Figure 4 : Répartition des coûts de fonctionnement de la STEL sur 2013.	8
Figure 5 : Evolution du de la concentration en aluminium dissout en fonction du pH dans le poste de neutralisation.	11
Figure 6 : Concentrations en sulfates en sortie STEL du 1er janvier 2013 au 1er mai 2014. Le suivi des rejets montrent des dépassements de la concentration seuil en mars 2014.	12
Figure 7 : Evolution de la concentration en sulfates en fonction du pH dans le post de neutralisation	13
Figure 8 : Résultats des jar tests. Influence de la quantité de polymère injectée sur la turbidité (a), l'aluminium (b) et les sulfates (c).....	14
Figure 9 : Schéma de principe du procédé de stripping.....	15
Figure 10 : Ratios de vapeur et temps de fonctionnement des colonnes sur le mois de juin 2013.....	16
Figure 11 : Rendement du procédé de stripping en fonction du pH et à des ratios de vapeurs différents.....	17
Figure 12 : Concentrations en ammonium en sortie de STEL depuis de redémarrage de la STEL le 30 août 2013 et seuil interne.....	18
Figure 13 : Schéma de principe de la recirculation des eaux de STEL	19
Figure 14 : Coupe piézométrique pz1.....	20
Figure 15 : Coûts prévisionnels du fonctionnement de la STEL sur 2014.	21
Figure 16 : Schéma synoptique de la STEL comprenant les principales valeurs de fonctionnement, les caractéristiques des effluents et les injections de réactifs.....	22
Figure 17 : Dosage de 200 ml d'effluent de sortie décanteur par la soude 50 %.	28
Figure 18 : Coupe de l'implantation du forage.	30

Tableau 1 : exemple de méthodes envisageables pour traiter un effluent industriel montrant diverses contaminations (Crini et <i>al.</i> 2007)	3
Tableau 2 : Normes de rejet Baikowski définies par l'arrêté 2007.2363.....	7
Tableau 3 : Etat des lieux des principales valeurs de fonctionnement de la STEL.....	9
Tableau 4 : Principales caractéristiques et lieu d'injection des effluents de STEL.....	10
Tableau 5 : Vapeur consommée par le stripping et vapeur théorique sur le mois de juin 2013.	29

Partie 1 Contexte de l'étude

Pendant de nombreuses années, la planète a été considérée, d'une part, comme un réservoir inépuisable de matières premières et, d'autre part, comme une destination habituelle pour les déchets d'origine anthropique (Laforest 1999). Bertrand et *al.* 1999 définissent que les activités économiques seraient à l'origine de divers maux tels que le réchauffement climatique, la dégradation de la couche d'ozone et de la chute de la biodiversité. De même, ils précisent que pour parvenir à un développement durable, les modes actuels de production doivent changer. Ainsi, les industriels ont su s'équiper d'installations de traitement de leurs effluents et s'orienter vers des politiques d'optimisation de leur procédé permettant une gestion économe de la ressource (Desrochers et *al.* 1999).

Malgré ces efforts, le contexte économique difficile et concurrentiel contraint ces acteurs à limiter au maximum les coûts de fonctionnement. Que ce soit dans le domaine des procédés de fabrication ou du traitement des déchets, chaque poste doit être optimisé pour être le plus rentable possible. Cependant, ces efforts doivent être réalisés tout en respectant des normes de plus en plus strictes.

En outre, il existe une branche de l'industrie pour laquelle la réglementation adopte un régime particulier, c'est-à-dire, les ICPE¹. Par définition, il s'agit d'exploitations industrielles susceptibles de créer des risques ou de provoquer des pollutions ou nuisances, notamment pour la sécurité et la santé des riverains. Pour ces dernières, les rejets sont sévèrement encadrés, contrôlés et le non-respect des normes peut entraîner de graves sanctions administratives ou pénales (MEDDE 2014). Aujourd'hui, dans ce contexte très contraignant, trouver des solutions permettant d'allier performance et économie est un enjeu crucial pour les années à venir.

Afin de répondre aux normes environnementales, le traitement physico-chimique des eaux usées industrielles implique des coûts de fonctionnement (énergie, réactifs...) parfois colossaux. L'enjeu est donc double : il est naturellement indispensable d'épurer efficacement les effluents mais il est tout aussi important que les traitements soient le plus optimisé possible afin d'éviter d'importants surcoûts.

Les principaux objectifs de cette étude sont les suivants :

- réaliser une cartographie de la STEL² comprenant un récapitulatif du fonctionnement des ouvrages et un bilan matière afin d'obtenir un suivi précis des réactifs utilisés ;
- évaluer les paramètres de fonctionnement optimum ;
- rechercher des solutions envisageables afin de limiter le coût de fonctionnement de la STEL sans nuire à la qualité de son traitement.

¹ Installations Classées pour la Protection de l'Environnement.

² Station de Traitement des Effluents Liquides.

Partie 2 Introduction

2.1 Les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE)

2.1.1 Réglementation

Selon Pennaforte (2010) et Deharbe (2007), toute exploitation industrielle ou agricole susceptible de créer des risques ou de provoquer des pollutions ou nuisances, notamment pour la sécurité et la santé des riverains est une installation classée. Les ICPE, du fait de leur caractère dangereux, sont soumises à une réglementation très stricte dont les principaux textes sont les suivants (Cherrière 2008) :

- la loi du 19 juillet 1976 qui confère à l'Etat des pouvoirs d'autorisation ou de refus de fonctionnement, de contrôle et de sanctions sur ces installations ;
- l'arrêté intégré du 2 février 1998 qui rassemble les valeurs limites d'émissions en matière de pollution de l'eau. Ces valeurs limites constituent des prescriptions réglementaires minimales qui s'imposent pour l'élaboration des arrêtés individuels d'autorisation (des mesures plus contraignantes peuvent être prises localement) ;
- les arrêtés sectoriels en lien avec l'arrêté précédent qui précisent les normes de rejet spécifiques à une ICPE pour un milieu récepteur donné.

En raison de la pression de ces textes, les traitements des effluents industriels sont très poussés et spécifiques à chaque secteur de l'industrie.

2.2 Les rejets industriels : origines et variabilité de la pollution

En 1977, Meinck a différencié les rejets industriels en fonction de la nature de leurs utilisations au cours du process de fabrication :

- les eaux de fabrication : la nature et la charge de ces eaux en éléments polluants sont variables en fonction de chaque process industriel. Par exemple ; en industrie chimiques, les effluents sont caractérisés par une forte charge en pollution dissoute généralement peu biodégradable.
- les eaux de refroidissement (échangeurs thermiques, tours aéro-réfrigérantes pour les effluents gazeux ou quenchs³) généralement moins chargées en éléments polluants puisqu'elles ne rentrent pas en contact direct avec les produits fabriqués. Elles peuvent être recyclés pour une réutilisation éventuelle ou un rejet dans la nature.
- les eaux de lavage des sols et machines : la qualité et le volume de ces eaux sont très variables. Ces eaux sont chargées des produits divers tels que des détergents, matières premières et produits de maintenance...

Les problèmes de pollution connus actuellement sont le fruit de produit d'origine naturelle (minerais, pétrole...), anthropique (boues de stations d'épuration) et de substances synthétiques (colorants, engrais,

³ Tours de traitement/refroidissement des fumées par pulvérisation d'eau.

PCB⁴...) (Rana et *al.* 2004). Les exemples de polluants les plus connus sont les nitrates, phosphates, produits phytosanitaires, métaux lourds mais il en existe d'autres considérés comme substances dangereuses prioritaires comme les HAP⁵, PCB... (AFSSE 2004). A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité et d'état physico chimique du polluant dans l'eau. Ensuite, la complexité de ces polluants augmente avec leur capacité à former des complexes avec d'autres molécules les rendant capables de se magnifier dans la chaîne alimentaire. C'est pour cette grande complexité qu'un traitement de dépollution ne peut être unique. Cela implique donc de mettre en œuvre des procédés présentant des caractéristiques spécifiques à chaque effluent industriel prenant en compte la nature chimique du polluant ainsi que sa concentration (Pokhrel et *al.* 2004). Parmi les types de pollutions chimiques, on peut distinguer :

- les pollutions biodégradables dont la dégradation consomme l'oxygène dissous dans les cours d'eau ;
- les pollutions toxiques provenant directement des activités anthropiques ;
- les pollutions azotées provoquant l'eutrophisation des milieux aquatiques (Badot 2004).

2.3 Les procédés de traitement physico-chimique

La plupart des procédés de fabrication entraînent des rejets polluants qui proviennent principalement du contact de l'eau avec des gaz, liquides ou solides. Les caractéristiques de ces effluents sont liées directement au procédé de fabrication. Ainsi, Les procédés physico-chimiques sont aussi nombreux qu'il existe de pollution à traiter. Lorsqu'une eau est trop polluée (au-delà des seuils définis par les normes), une action de dépollution s'avère nécessaire. La mise en place d'un procédé d'épuration nécessite de prendre en compte la nature de la pollution mais aussi les contraintes industrielles (débits d'entrée des effluents à traiter. En effet, un effluent est hétérogène et peut comporter des MES⁶, des liquides non miscibles, des produits biodégradables qui peuvent poser problème dans les filières dont le traitement est basé sur le potentiel d'oxydo-réduction, le pH... (Robinson et *al.* 2001). Comme le montre le tableau 1, plusieurs méthodes sont envisagées afin d'éliminer la contamination d'un effluent. Les métaux lourds peuvent être précipités à l'aide de chaux, l'acidité peut être traitée par ce même réactif et les MES peuvent être retirées par précipitation. Il existe donc un large éventail de méthodes envisageables.

Tableau 1 : exemple de méthodes envisageables pour traiter un effluent industriel montrant diverses contaminations (Crini et *al.* 2007)

Type de pollution	Traitement
Métaux lourds	Précipitation sous forme d'hydroxydes
NH ⁴⁺	Stripping
Colloïdes	Coagulation, floculation
Matières biodégradables	Voie biologique
MES	Floculation, décantation

⁴ Polychlorobiphényles.

⁵ Hydrocarbure aromatiques polycyclique.

⁶ Matières en Suspension.

Partie 3 Matériels et méthodes

3.1 Présentation de la structure d'accueil : BAIKOWSKI SAS

3.1.1 Présentation générale

Baikowski SAS est une société ancrée dans le bassin annécien depuis le début du XIX^e siècle. Son activité principale est la synthèse d'oxydes minéraux fins de haute pureté (alumine et autres oxydes), destinés à des applications telles que l'éclairage (LED), l'horlogerie (saphir de montre) et la biocéramique (prothèse)... La production est vendue à 97 % à l'étranger. La société assure une présence mondiale à travers des filiales :

- aux USA (1 unité de formulation en Caroline du Nord et 1 usine au Texas) ;
- au Japon (1 unité de formulation près de Tokyo) ;
- en Corée (1 bureau de commercialisation).

Son chiffre d'affaires est de 41,9 millions d'euros en 2013. L'entreprise emploie 143 personnes réparties à travers le monde et fondateur du groupe PSB⁷ Industries. Les sociétés Texen (emballage cosmétique) et CGL Pack (emballage) ont rejoint le groupe dans les années 80 pour diversifier les secteurs d'activité.

3.1.2 Présentation du site de Poisy



Figure 1 : Site de production de Baikowski France (Poisy)

Le site de la commune de Poisy (figure 1) regroupe 117 employés répartis entre les services production, recherche & développement, laboratoire et direction/administration. L'usine a une capacité de production de 1 800 tonnes/an et est tournée vers la chimie de spécialité alors que le site de Malakoff est orienté vers une production d'alumine générique.

De plus, le site de la commune de Poisy est une ICPE, ses normes de rejets aqueux, gazeux et la conduite à tenir sont définies par l'arrêté préfectoral 2007.2363 et aussi par une convention entre SILA⁸ et BAIKOWSKI pour pouvoir rejeter dans le milieu naturel.

⁷ Pierres synthétiques Baikowski.

⁸ Syndicat Intercommunal du Lac d'Annecy. Structure publique en charge de l'assainissement sur le bassin annécien et de la protection du Fier, la rivière recevant les eaux industrielles traitées.

3.2 Procédé de fabrication

La fabrication d'alumine par Baikowski se déroule en plusieurs étapes (figure 2) :

- de l'alun est obtenu par le biais d'une réaction de dissolution/cristallisation de 2 matières premières : le sulfate d'ammonium et le sulfate d'aluminium ;
- l'alun ainsi obtenu est broyé puis calciné entre 1 000°C à 1 200°C pour obtenir de l'alumine γ . Cette dernière peut subir une 2^{ème} calcination à 1 400°C afin de provoquer une croissance des cristaux et obtenir une alumine α dont la surface spécifique est inférieure à celle de l'alumine γ .

Lors de la production d'alun, des eaux de process chargées en aluminium, ammonium et sulfates sont envoyées vers la Station de Traitement des Effluents Liquides (STEL) afin d'y être traitées. Les eaux de refroidissement des fumées issues des fours de calcination sont également dirigées vers la station.

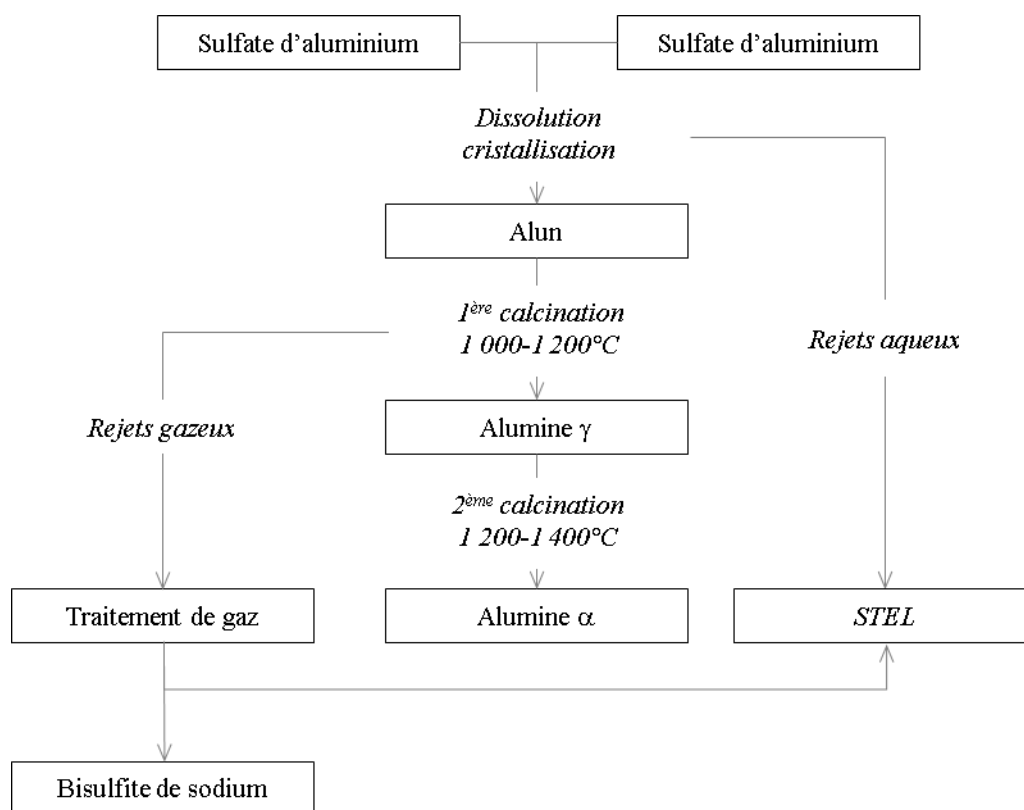


Figure 2 : Schéma du procédé de fabrication de Baikowski France (site de Poisy).

En 1995, la mise en route du traitement des effluents gazeux générés pendant la synthèse de l'alumine, a créé un sous-produit, le bisulfite de sodium utilisé :

- comme agent de blanchiment dans les industries papetières, sucrières, textiles, pharmaceutiques et chimiques ;
- dans le traitement des eaux (neutralisation des traces de chlore ou d'oxygène et prévention de la corrosion des tuyauteries) ;
- dans le traitement des minerais aurifères.

3.3 Le site étudié : la station de traitement des effluents liquides

3.3.1 Descriptif de la STEL

La STEL de Baikowski a été modernisée en 2006. Sa capacité maximale est de 10 m³/h. Elle comprend 2 filières de traitement (figure 3).

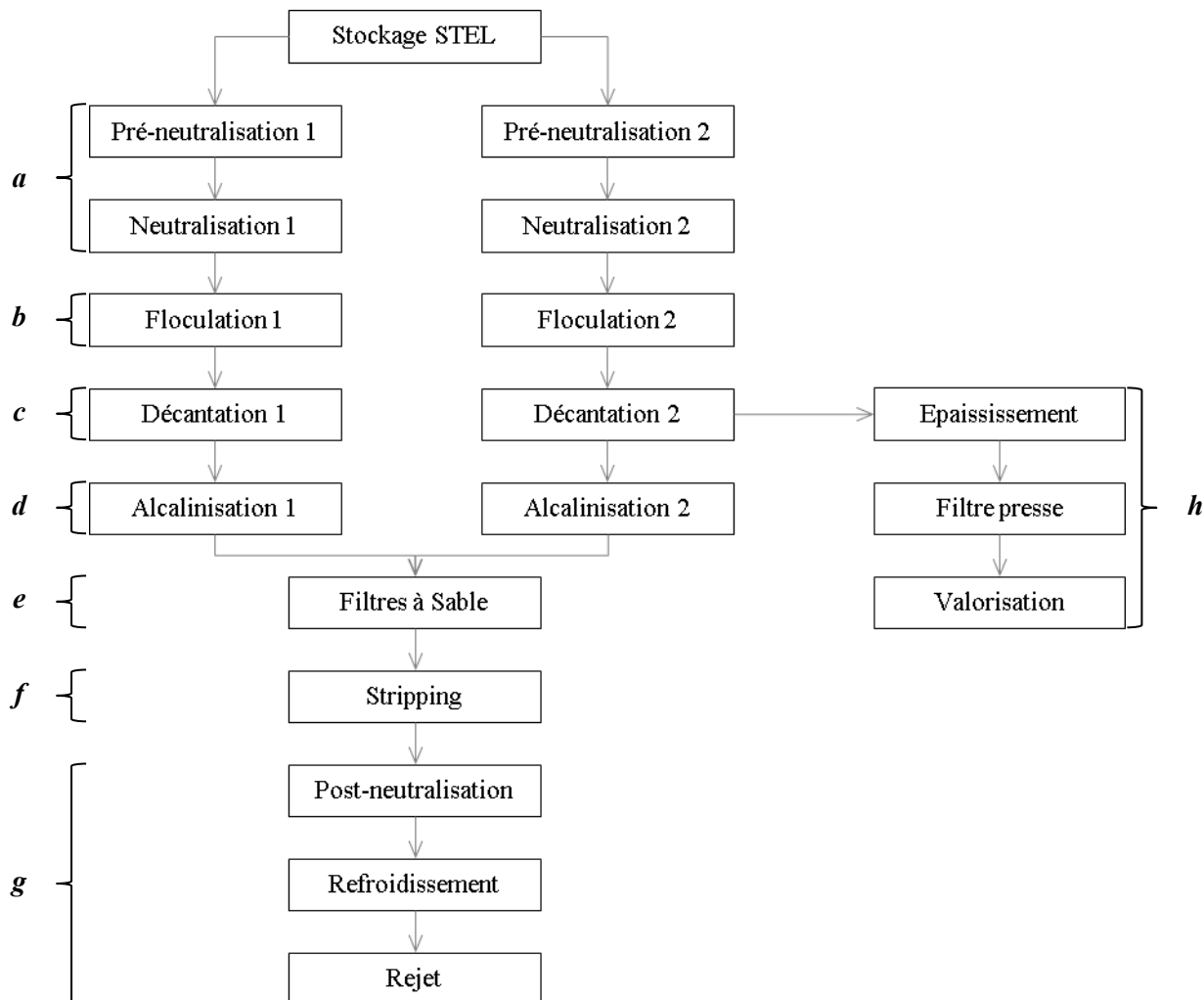


Figure 3 : Schéma synoptique du fonctionnement de la STEL

Le fonctionnement de la STEL est défini par les étapes suivantes :

- a) neutralisation** : cette étape comprend une pré-neutralisation qui permet d'élever le pH de l'effluent aux environs de 6,5 à l'aide de chaux éteinte et une étape de neutralisation qui permet d'élever le pH à une valeur de 7 à l'aide de lait de chaux. L'objectif de cette étape est de précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes ;
- b) coagulation/floculation/séparation** : cette technique permet d'éliminer les MES et des particules colloïdales qui ne peuvent décantent par elles-mêmes. Le procédé implique l'addition de polymère anionique qui déstabilise ces particules et mènent à la formation de floes. Ces floes, plus denses et plus volumineux possèdent une vitesse de décantation plus importante. Par la suite, une simple décantation **(c)** permet de séparer ces agglomérats des eaux claires.

- d) alcalinisation : cette étape est un préambule au procédé suivant : le stripping. Par l'injection de soude, le pH de l'effluent est élevé à une valeur de 12. Valeur à laquelle le traitement est le plus efficace ;
- e) filtre à sable : au même titre que l'alcalinisation, les filtres à sables préparent le traitement par stripping. L'objectif de cette étape est d'éliminer les dernières MES présentes dans l'effluent afin d'éviter un colmatage des colonnes ;
- f) stripping : le stripping est une méthode d'extraction gaz-liquide. Il consiste en un entraînement à la vapeur d'un produit volatil dissous. Pour que le traitement soit efficace, il est effectué sous haute pression et température ainsi qu'à pH élevé ;
- g) post neutralisation : les eaux provenant du stripping et du refroidissement des fumées sont mélangées en post-neutralisation. Il en résulte un effluent dont le pH est proche de 4. L'objectif de cette étape est donc de le neutraliser à l'aide de soude à un pH compris entre 5,5 et 8. Ces eaux sont ensuite refroidies à une température inférieure à 30° et rejetées dans le milieu naturel ;
- h) traitement des boues : à cause de l'utilisation de nombreux réactifs chimiques, et notamment la chaux, le traitement physico-chimique des eaux usées conduit à la formation d'une grande quantité de boues minérales. En vue de limiter les coûts de transports et de valoriser efficacement ces boues, des étapes d'épaississement et de déshydratation sont impératives. Il s'agit d'un simple traitement physique par décantation, épaississement et compactage dans un filtre-presse.

3.3.2 Normes de rejets

Les normes de rejets et les fréquences d'analyses sont définies par l'arrêté préfectoral 2007.2363 (tableau 2). Les limites des concentrations sont fixées soit en concentration maximale soit en flux journalier maximal. Ainsi, 10 principaux paramètres sont analysés pour connaître l'efficacité du traitement apporté aux eaux industrielles. Les prélèvements sont effectués à un débit régulier en sortie de STEL par la SAC⁹ et analysés en laboratoire.

Tableau 2 : Normes de rejet Baikowski définies par l'arrêté 2007.2363.

Paramètres	Valeurs	Fréquences d'analyses
pH	5,5<pH<8	Quotidienne
Température	<35°C	Quotidienne
Débit max	750 m3/j	En continu

	Concentrations max	Flux max (kg/j)	Fréquences d'analyses
MEST	50	15	Mensuelle
DCO	150	75	Mensuelle
DBO ₅	100	30	Mensuelle
Al	5	4	Hebdomadaire
NH ⁴⁺	-	64	Mensuelle
NGL	-	50	Hebdomadaire
SO ₄ ²⁻	-	3 500	Hebdomadaire

⁹ Station d'Auto-Contrôle.

Partie 4 Résultats et discussions

4.1 Analyse du fonctionnement de la STEL

4.1.1 Coût de fonctionnement de la station sur 2013

Avant de débiter la recherche des optimisations possibles sur la STEL, un bilan des coûts de fonctionnement de celle-ci a été réalisé à partir des factures des différents fournisseurs de produits, distributeurs des énergies, des contribuables pour les taxes et redevances et du coût de l'enlèvement des boues (figure 4).

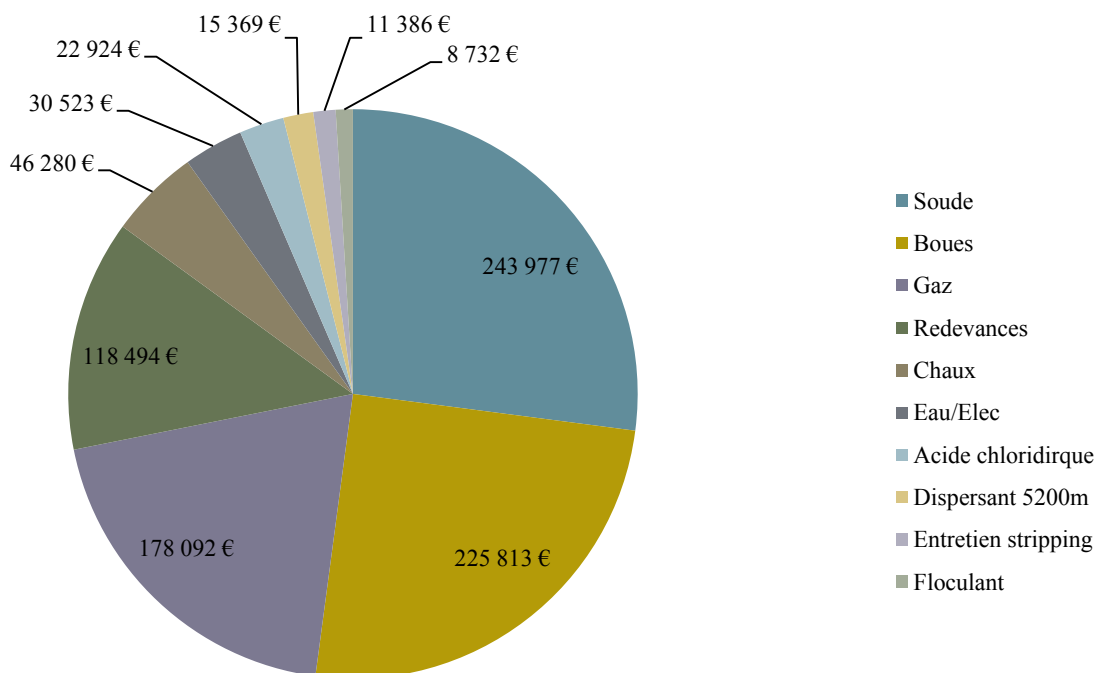


Figure 4 : Répartition des coûts de fonctionnement de la STEL sur 2013.

La répartition des coûts sur la STEL en 2013 montre que 4 postes représentent 85% des coûts :

- la soude : 244 k€ ;
- l'enlèvement des boues (sulcabaï et rebuts) : 226 k€ ;
- le gaz : 178 k€ ;
- les redevances concernant le rejet dans le milieu naturel : 118 k€.

La STEL représente un coût total de 900 k€.

L'ensemble des postes de dépense de la STEL de BAIKOWSKI est donc en adéquation avec les autres stations du parc épuratoire français. Les coûts sont en général liés à (1) l'énergie et les réactifs chimiques, (2) au traitement des boues et (3) aux redevances liées au rejet de substances polluantes dans le milieu naturel (Kessler et al. 2007).

Les parts qui semblent le plus enclin à être optimisées concernent principalement les réactifs chimiques (soude, chaux et flocculant). Les injections de ces derniers peuvent simplement être améliorées grâce à un entretien poussé des instruments d'autosurveillance (sondes de mesure du pH, température...) ou par le calcul des doses optimales (Carrier et al. 2005). Cependant, les dépenses liées à l'énergie semblent difficiles

à optimiser puisqu'elles nécessitent une réflexion plus importante sur les postes clés comme le stripping (Boughriet 2011). Enfin, les coûts concernant le traitement des boues et les redevances sont plus rigides et sont liés aux volumes produits et traités par la STEL.

Cette première évaluation des coûts de fonctionnement de la STEL permet de définir les grands axes de travail à savoir l'amélioration des injections de soude et de chaux et l'optimisation de l'utilisation de gaz pour le stripping

4.1.2 Valeurs de fonctionnement actuelles

Le tableau 3 présente les valeurs de fonctionnement de la STEL au démarrage de l'étude. Il est à noter qu'au démarrage de cette étude certains paramètres n'étaient pas répertoriés (concentration du lait de chaux, du polymère par exemple). En effet, la majeure partie de la station fonctionne grâce à des temporisations et les éventuelles dérives liées au débit des pompes doseuses ne sont pas prises en compte.

Tableau 3 : Etat des lieux des principales valeurs de fonctionnement de la STEL.

Poste de traitement	Actuelles et principales valeurs de fonctionnement
Pré-neutralisation	pH cible : 6,5
Neutralisation	pH cible : 7 Concentration lait de chaux : inconnue
Floculation	Concentration floculant : inconnue Débit floculant : inconnu
Alcalinisation	pH cible : 12
Stripping	Ratio vapeur : colonne 1 : 42 % colonne 2 : 25 % Débit min effluent : 1,5 m3/h Débit max effluent : 4,5 m3/h Débit min vapeur : 550 kg/h Débit max vapeur : 1 200 kg/h
Post-neutralisation	pH cible : 5,5 – 8

4.1.3 Caractérisation de l'effluent

Les 2 principaux effluents qui sont traités sur la STEL ont des caractéristiques chimiques très différentes (tableau 4). Les effluents provenant des ateliers de production d'alun sont très chargés en aluminium (3 885 mg/l), ammonium (3649 mg/l) et sulfates (24 583 mg/l). Cela est directement lié aux matières premières : le sulfate d'ammonium et le sulfate d'ammonium. A contrario, dans les effluents issus du refroidissement des fumées, les concentrations en aluminium et ammonium sont beaucoup moins importantes, seule la teneur en sulfates reste relativement importante.

Tableau 4 : Principales caractéristiques et lieu d'injection des effluents de STEL.

	Lieu d'injection	Al (mg/l)	DCO (mg/l)	NH ⁴⁺ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)
Prod. alun	Pré-neutralisation	3 885	101	3 649	24 583
Refroid. fumées	Post-neutralisation	45	229	14	2 355

4.1.4 Bilan de l'analyse du fonctionnement de la STEL

Suite à l'analyse économique du fonctionnement de la STEL, il apparaît que :

- les coûts de réactifs sont importants sur les postes de neutralisation (production de boue), alcalinisation (soude) et stripping (gaz) ;
- des données de fonctionnement sont manquantes de transparence ;
- les effluents sont très chargés en aluminium, ammonium et sulfates.

Il apparaît que les principaux postes sur lesquels ce travail va s'orienter sont (1) la neutralisation, (2) la floculation pour l'élimination des sulfates et de l'aluminium et (3) le stripping pour le traitement de l'ammonium.

4.2 Optimisation du traitement des effluents industriels

4.2.1 Optimisation du traitement de l'aluminium en neutralisation

La première étape du traitement concerne l'abattement de l'aluminium par injection de chaux. L'objectif est d'élever le pH de l'effluent à une valeur suffisante pour permettre à l'aluminium de passer sous sa forme hydroxydée. La littérature (Degremont 2005, Koller 2009, Kvech et al. 2002) définit une plage de traitement de l'aluminium comprise entre 6,5 et 8,5.

Un essai a donc été réalisé afin de tester l'influence du pH sur la concentration en Al dans les ouvrages de neutralisation en vue de limiter l'utilisation de soude en alcalinisation. Des échantillons ont été prélevés en pré-neutralisation (pH de 6,2) puis, sous agitation, de la chaux a été ajoutée afin d'élever le pH à la valeur souhaitée. L'échantillon a été laissé au repos pendant 2 h puis le surnageant a été prélevé pour analyse de la concentration en aluminium par ICP MS.

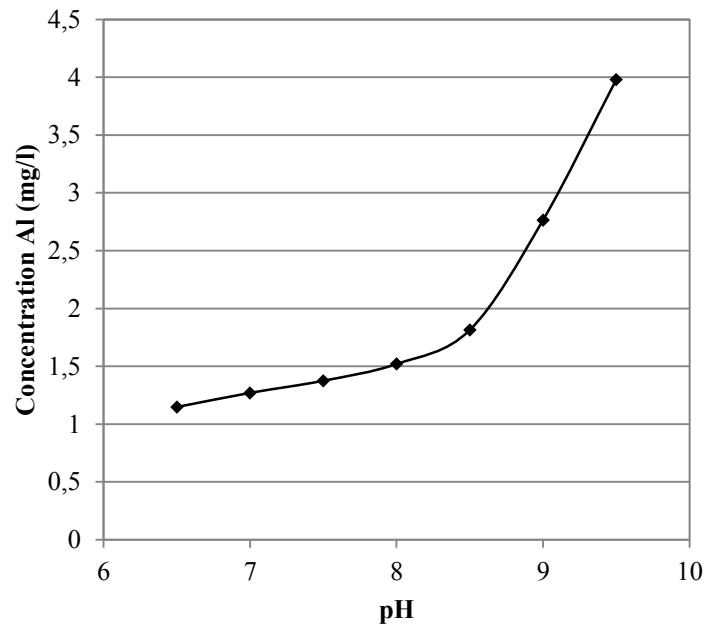


Figure 5 : Evolution de la concentration en aluminium dissout en fonction du pH dans le poste de neutralisation.

Les résultats de cet essai sont présentés dans la figure 5. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** eux-ci montrent qu'il est possible d'augmenter le pH jusqu'à une valeur de 8,3 à 8,5 sans connaître d'augmentation significative de la concentration en Al. Cependant, Degremont (2005) et Callisto (2006) déconseillent de fixer une valeur de pH supérieure à 8. Il peut être donc intéressant d'augmenter cette valeur progressivement afin de limiter la quantité de soude à injecter en alcalisation. De plus, l'augmentation de cette valeur permet d'améliorer le traitement des sulfates.

Afin de démontrer l'impact d'une éventuelle modification de la consigne de pH en neutralisation sur le volume de soude injecté en alcalinisation, un dosage de l'effluent sortie décanteur par la soude a été réalisé et *est présenté en annexe 2.*

Une élévation du pH de 0,1 nécessite 0,2 ml de soude supplémentaire. Le volume annuel des effluents à traiter étant de 32 000 m³, la quantité de soude supplémentaire à injecter est de 16 m³. Sachant que le coût de la soude 50 % est de 240 €/t, le fait d'augmenter le pH de l'effluent en neutralisation permet de réaliser 8 k€ d'économie.

Au-delà de l'aspect économique, l'augmentation de la valeur de pH permet d'améliorer le traitement des sulfates et de fiabiliser les rendements. Cependant, l'augmentation de l'injection de chaux a tendance à provoquer une augmentation des colmatages dans les tuyauteries et les ouvrages (Noisette 1958). Il est donc important de surveiller rigoureusement le fonctionnement des filières fonctionnant à la chaux.

4.2.2 Optimisation du traitement des sulfates

Les analyses hebdomadaires de la concentration en sulfates en sortie STEL (figure 6) ont montré plusieurs dépassements du seuil interne (fixé à 5 000 mg/l) durant le mois de mars. Pour rappel, les eaux sorties STEL comprennent les eaux venant de la station elle-même (pré-neutralisation – stripping) et les eaux venant du refroidissement des fumées. Les premières étant beaucoup plus chargées en sulfates que les secondes, le mélange de ces 2 effluents doit former un rejet conforme à la réglementation. L'hypothèse qui en est ressorti est donc que l'abattement des sulfates dans les étapes de neutralisation ne s'effectue pas correctement.

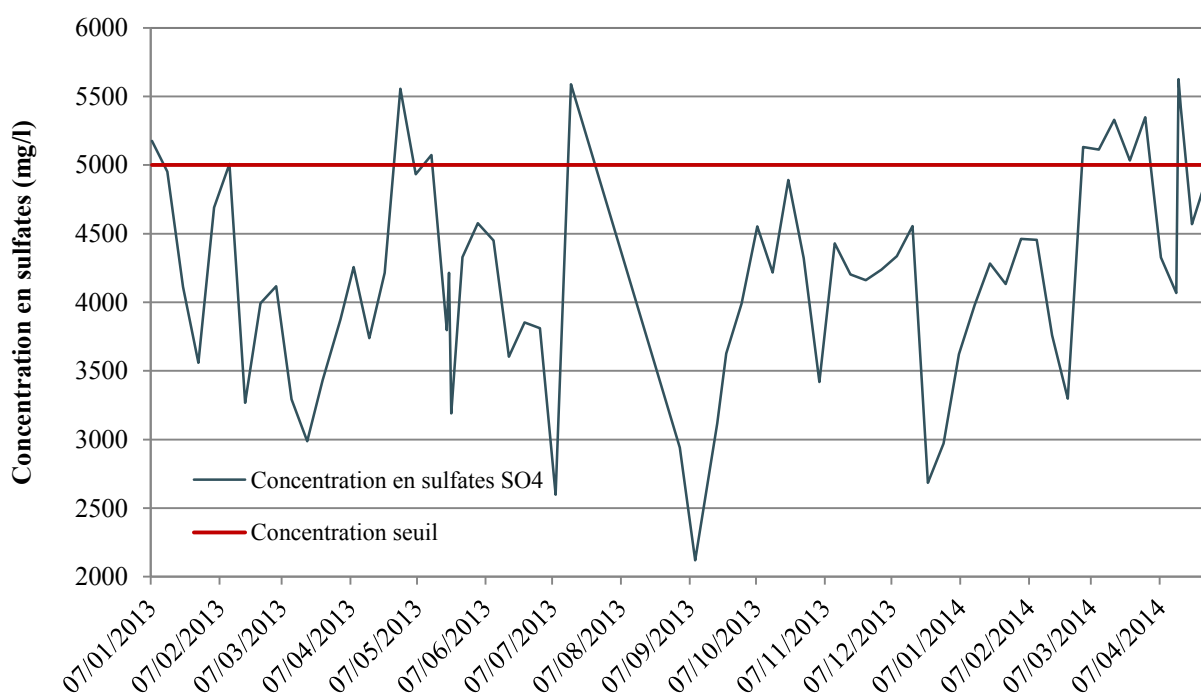


Figure 6 : Concentrations en sulfates en sortie STEL du 1er janvier 2013 au 1er mai 2014. Le suivi des rejets montrent des dépassements de la concentration seuil en mars 2014.

Afin de valider cette hypothèse, des essais ont été réalisés afin de montrer l'importance du pH sur le traitement des sulfates. Des échantillons ont donc été prélevés en sortie de floculation puis laissés au repos pour récupération du surnageant. Ce dernier a été ensuite extrait pour analyse du pH et de la concentration en sulfates. En parallèle, le pH lu par le pH-mètre en neutralisation a été relevé pour comparaison.

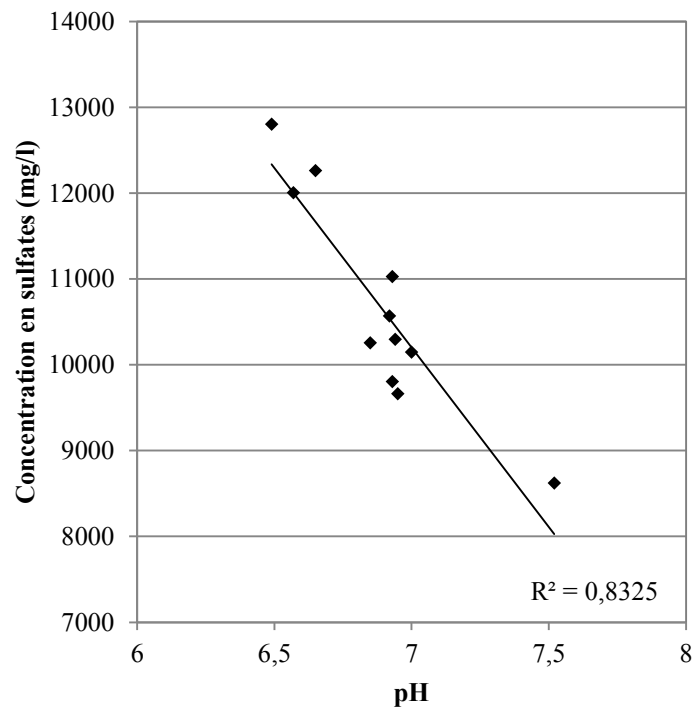


Figure 7 : Evolution de la concentration en sulfates en fonction du pH dans le post de neutralisation

La figure 7 montre une bonne corrélation entre ces 2 valeurs ($R^2 = 0.83$). Ainsi, la concentration en sulfates des eaux en sortie floculation est liée directement à la valeur de pH définie dans les cuves de neutralisation. Cependant, la consigne de pH étant définie à une valeur de 7, le traitement des sulfates devrait être optimal. Un autre facteur semble être lié au dépassement du seuil interne de concentration en sulfate (5 000 mg/l).

En effet, la comparaison entre les valeurs de pH lues par le pH-mètre STEL et la valeur mesurée en laboratoire montre des écarts très importants liés à un manque d'entretien des sondes sur la STEL. Les écarts obtenus sont de 0,55 sur la ligne 1 et de 0,37 sur la ligne 2 après 4 semaines sans étalonnage des sondes. Ces écarts provoquent, en plus d'une surcharge en sulfates en sortie de STEL, un surcoût de soude dans le poste d'alcalinisation. De plus, si la dérive de la sonde pH devient trop importante, l'efficacité du traitement de l'aluminium risque d'être diminuée. Afin de fiabiliser le traitement et de limiter les coûts d'injection de soude en alcalinisation, des contrôles doivent être réalisés à des fréquences plus élevées.

Pour améliorer le traitement des sulfates, (Jonhson et *al.* 2005) préconisent une augmentation du temps de séjour dans les cuves. Cette solution permet également d'optimiser les injections de chaux car un temps de contact plus important dans les cuves permet une dissolution plus efficace. Pour ce faire, le débit en entrée de STEL doit être abaissé. Cependant cette solution semble peu réalisable étant donné les volumes journaliers à traiter.

Si le traitement des sulfates devait encore être amélioré, une autre étape de traitement (comme des résines échangeuses d'ions ou un procédé d'osmose inverse) devrait être rajoutée (MEDDE 2003).

4.2.3 Bilan sur la neutralisation

Le traitement en neutralisation à la chaux permet d'éliminer l'aluminium et les sulfates. D'un point de vue économie, le fait d'augmenter le pH final dans cette étape permet de diminuer l'injection de soude en alcalinisation. En effet, si la valeur de pH était amenée à 7,5 cela permettrait de réaliser 9 k€ d'économie de soude sur l'année.

D'un point de vue optimisation, le traitement des sulfates semble très sensible aux variations de pH durant cette phase de traitement qui doit donc être étroitement surveillé.

Ainsi, l'augmentation de la valeur de pH en neutralisation possède un double intérêt : (1) celui de limiter l'injection de soude en alcalinisation et, (2) de fiabiliser le traitement des sulfates en palliant, en partie, aux variations de pH.

4.3 Optimisation flocculation

Un second poste clé dans le traitement des eaux

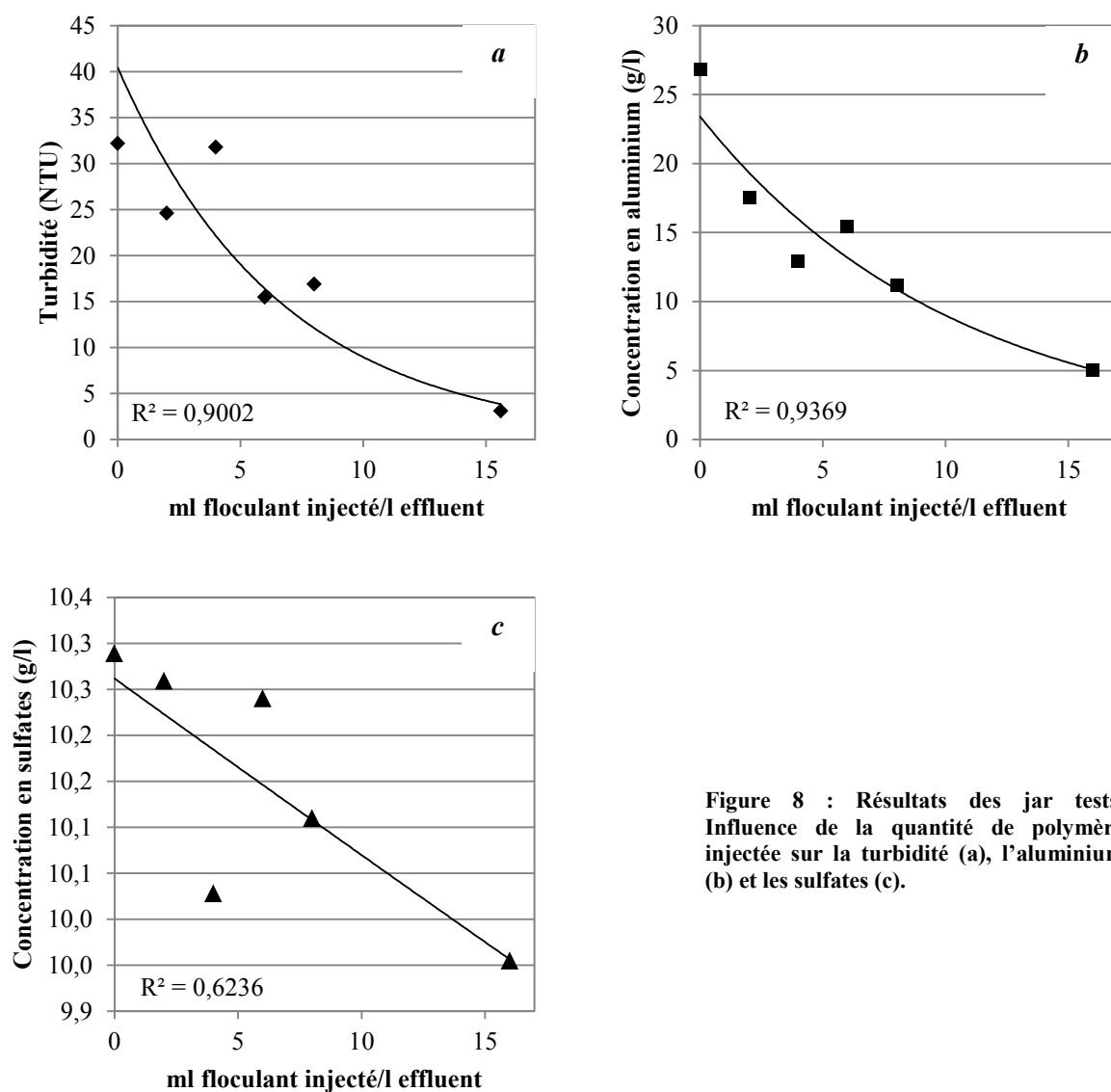


Figure 8 : Résultats des jar tests. Influence de la quantité de polymère injectée sur la turbidité (a), l'aluminium (b) et les sulfates (c).

Afin d'ajuster la quantité de flocculant injectée dans le traitement, des jar tests ont été effectués. 0, 2, 4, 6, 8, et 16 ml de flocculant ont été ajoutés dans 1 l d'effluent de neutralisation (figure 8). Les échantillons ont été laissés au repos durant 30 min puis le surnageant a été récupéré pour analyses.

Suite aux résultats d'analyses, des modèles ont été réalisés (Figure 8). La significativité de ces derniers est très importante pour la turbidité ($R^2 = 0,90$) et pour l'aluminium ($R^2 = 0,94$) mais assez faible pour les sulfates ($R^2 = 0,62$). Ces valeurs montrent que la quantité de polymère injectée influence surtout le traitement des colloïdes/MES et de l'aluminium mais influence peu le traitement des sulfates.

Ainsi, la dose optimale de flocculant se situe en bas de courbe ce qui équivaut à une valeur de 15 à 16 ml/l d'effluent. La dose de polymère injectée sur la STEL (15,6 ml) est donc optimale.

4.4 Stripping

4.4.1 Rappel du fonctionnement

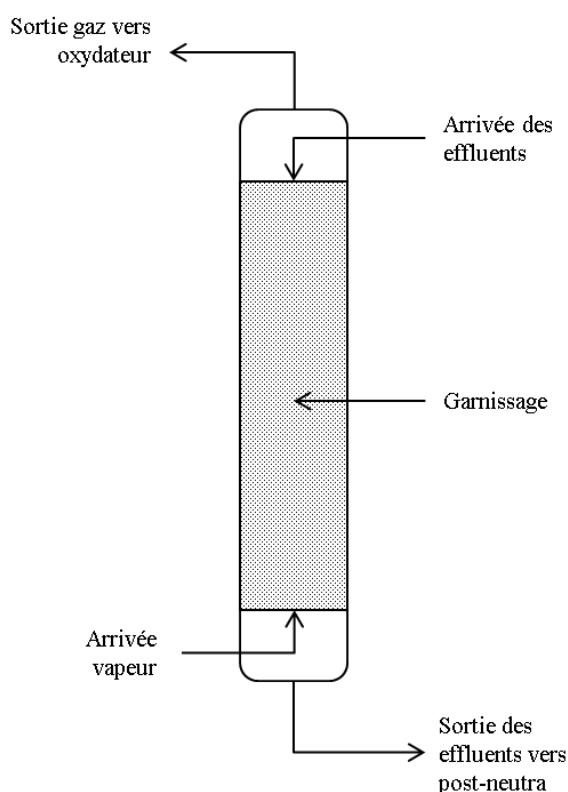
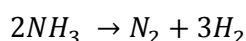


Figure 9 : Schéma de principe du procédé de stripping.

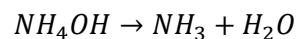
Les eaux traitées sont ensuite envoyées vers la post-neutralisation avec les effluents provenant du traitement des fumées pour être neutralisées à un pH voisin de 7 à l'aide de soude. Quant aux gaz, chargés en ammoniac, ils sont dirigés vers un oxydateur pour subir un craquage : l'ammoniac est transformé en azote gazeux sous une température supérieure à 850°C par la réaction suivante :



Le stripping (figure 9) est un procédé d'extraction gaz/liquide à haute température dans lequel les polluants (ammonium) sont échangés de la phase aqueuse (les effluents) et la phase gazeuse (la vapeur). Les effluents sont pulvérisés en haut de colonne et la vapeur est envoyée par le bas de colonne. Un garnissage est incorporé à l'intérieur de l'ouvrage pour maximiser l'efficacité du traitement. Ce dernier est surtout conditionné par :

- le pH de l'effluent, qui doit être compris entre 10 et 12 ;
- le ratio de vapeur est défini par la quantité de vapeur sur la quantité d'effluent à traiter.

La réaction du stripping est la suivante :



Les eaux traitées sont ensuite envoyées vers la post-neutralisation avec les effluents provenant du

4.4.2 Modification du fonctionnement des colonnes de stripping

4.4.2.1 Ratios de vapeur

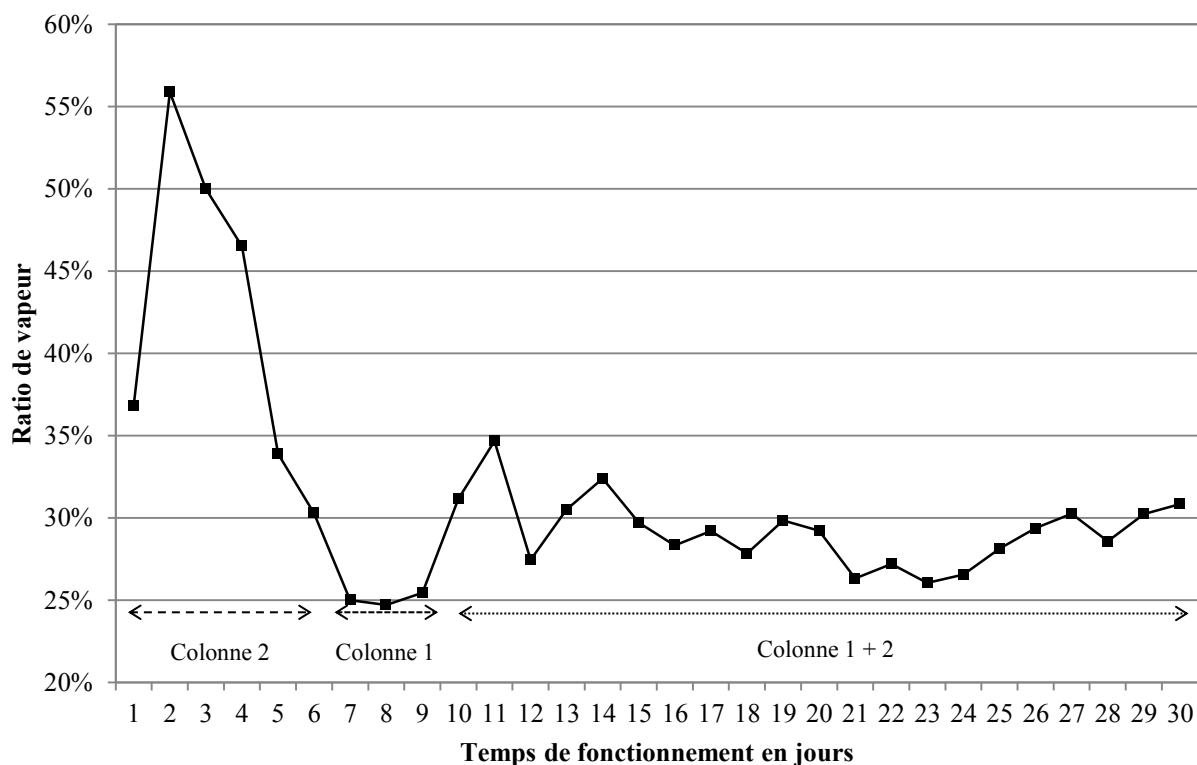


Figure 10 : Ratios de vapeur et temps de fonctionnement des colonnes sur le mois de juin 2013.

Les données de fonctionnement des colonnes de stripping ont été relevées sur le mois de juin 2013, mois le plus complet au niveau de la richesse des données (figure 10). L'analyse des ratios de vapeur montre un déséquilibre entre les 2 colonnes de stripping. En effet, la colonne 1 semble fonctionner avec un ratio de vapeur supérieur et moins régulier que la colonne 2 (45 % en moyenne contre 25 %).

1.1.1.1 Recherche d'un ratio optimal

Les valeurs des ratios de vapeurs étant fortement instables, des essais ont été réalisés sur la colonne 2 afin de déterminer la valeur de fonctionnement optimal (figure 11). Le fonctionnement de la STEL a été observé en fonction de 3 ratios de vapeur différents (16 %, 18 % et 20 %) et selon 3 valeurs de pH (11, 11,5 et 12). Les concentrations en ammonium ont été mesurées en entrée et sortie de stripping et les rendements ont été établis.

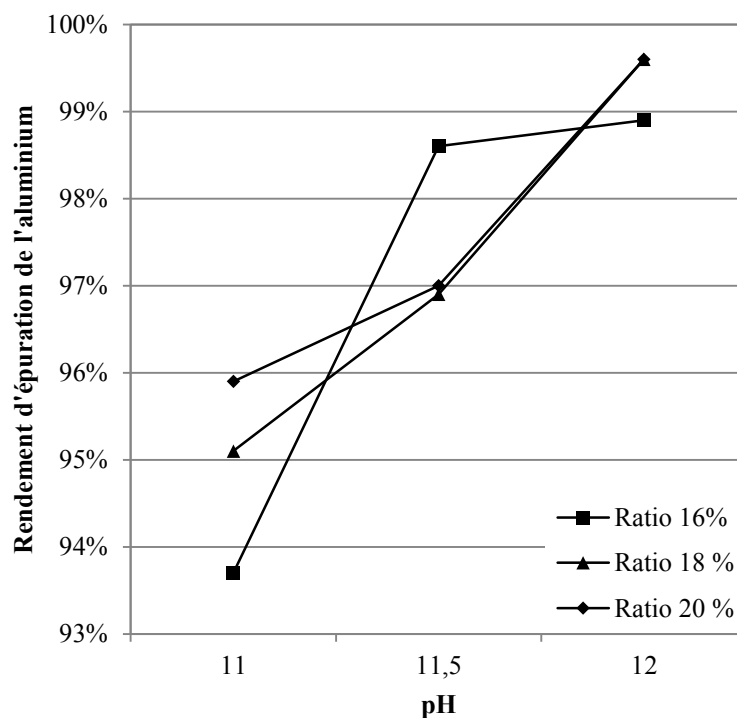


Figure 11 : Rendement du procédé de stripping en fonction du pH et à des ratios de vapeurs différents.

Les résultats montrent que les meilleurs rendements (99,6 %) sont atteints à des pH de 12 et pour des ratios de vapeur supérieurs à 18 %. Cependant, un ratio de 16 % permet d'obtenir de très bons rendements à pH 12 (98,9 %).

Cela est en accord avec Ippersiel et *al.* (2012) et Zhang et *al.* 2011 qui définissent le pH comme un facteur essentiel au traitement de l'ammonium par le stripping. Cette valeur devant être comprise entre 11 et 12 pour un traitement efficace. En outre, Quan et *al.* 2009 démontrent dans leur étude que le ratio vapeur est également une valeur essentielle et doit être étroitement surveillé.

Ainsi, il semble que le fonctionnement optimal des colonnes de stripping semble se situer pour des valeurs de pH de 12 et un ratio de vapeur minimum de 16 %. Si la consommation de vapeur réelle sur mois de juin est comparée à la consommation théorique nécessaire avec un ratio de 16 %, la surconsommation de vapeur annuelle est de 6 623 tonnes soit un surcoût de gaz de 60 k€ à l'année (*le calcul est présenté en annexe 3*).

De plus, le temps de fonctionnement des colonnes a été observé et il semble que les colonnes fonctionnent avec un débit réduit (1,5 m³/h) et de manière continue sur 24 h. Sachant que la capacité maximale de chaque colonne est de 4,5 m³/h, la mise à disposition des 2 colonnes entraîne une surconsommation de vapeur de 8 k€ annuelle liée à une mise en stand by des ouvrages (maintient des ouvrages à la température nécessaire à leur bon fonctionnement et entraînant donc une consommation de gaz).

Ainsi, les ratios de vapeur ont été modifiés à une valeur de 16 % et seule une colonne fonctionne de manière continue limitant ainsi les périodes de stand by. 68 k€ ont pu être économisés grâce à ces modifications.

4.4.3 Suivi des modifications de fonctionnement des colonnes

Le passage sur 1 seule colonne depuis le 1^{er} janvier 2014 semble perturber le fonctionnement des colonnes de stripping et rend le traitement instable provoquant des dépassements du seuil interne de concentration en ammonium (figure 12).

Le document du BRGM (2010) portant sur les traitements des effluents industriels indique que certains paramètres comme le pH, la dureté et la fréquence d'entretien des colonnes peuvent influencer la qualité du traitement. L'entretien des colonnes de stripping s'effectue à l'aide d'acide chlorhydrique à 4 % permettant de retirer les dépôts et donc de limiter l'encrassement du garnissage. Actuellement, les nettoyages des colonnes sont trop peu fréquents : seulement 3 opérations ont été effectuées depuis le démarrage de la STEL le 30 août 2013.

Suite aux dépassements de seuil le 1^{er} juin 2014, la fréquence d'entretien a été régularisée à 1 nettoyage toutes les 2 semaines sur la colonne en fonctionnement. L'étude du MEDDE 2003 montre que le stripping peut être optimisé en augmentant le débit minimum d'effluents injecté dans la colonne. Ce nouveau réglage semble stabiliser le traitement de l'ammonium autour de 35 mg/l de NH_4^+ . De plus aucun dépassement du seuil interne ne s'est produit sur cette période.

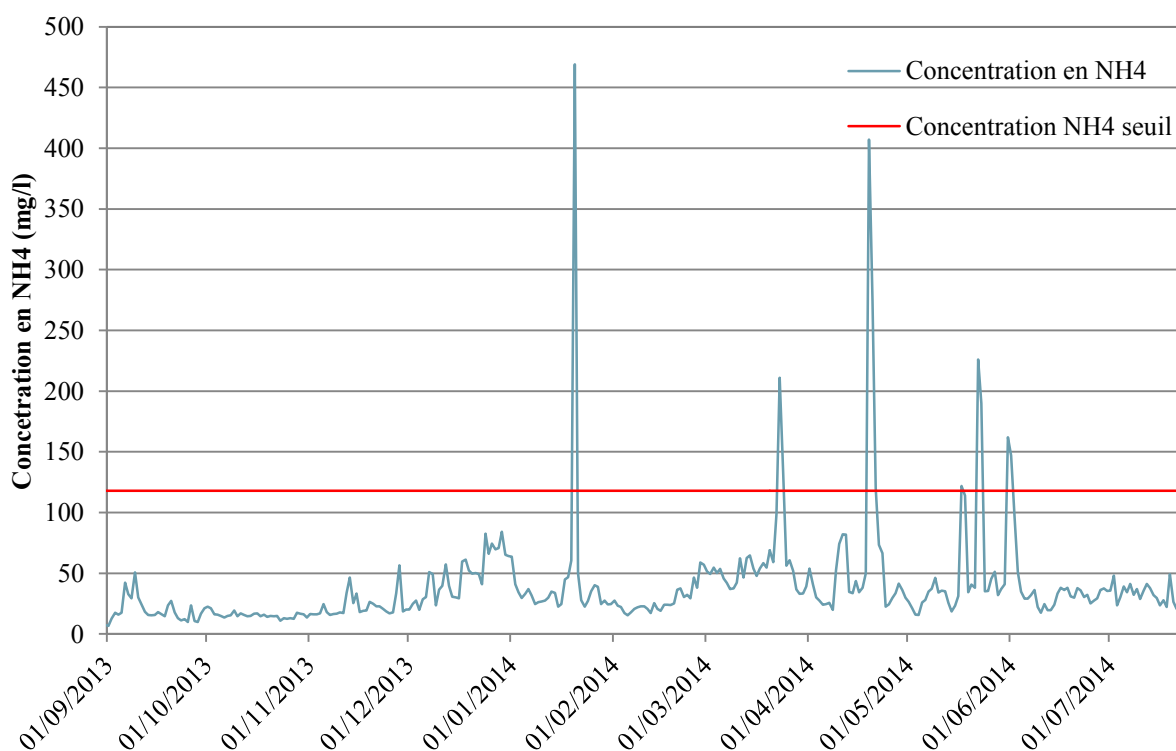


Figure 12 : Concentrations en ammonium en sortie de STEL depuis de redémarrage de la STEL le 30 août 2013 et seuil interne.

4.5 Approche théorique de la recirculation des eaux de STEL

L'une des solutions en développement pour la réduction importante des coûts dans les stations de traitement des eaux consiste à réutiliser les effluents traités pour divers usages (Durut et *al.* 2009). Chez BAIKOWSKI, le refroidissement des fumées issues de la calcination de l'alumine, ou quenchs, est l'un des postes nécessitant les plus grandes quantités d'eau avec 30 % de la consommation totale. Une solution intéressante au niveau économique et environnemental serait d'utiliser les eaux de sortie STEL pour alimenter ces quenchs. Cela aurait pour avantage de réduire de manière importante le volume d'eau de ville utilisé en refroidissement des fumées ($1\text{€}/\text{m}^3$) ainsi que les redevances sur le volume d'eau rejeté dans le collecteur du Fier ($1\text{€}/\text{m}^3$). Cependant, les eaux de sortie STEL possèdent des caractéristiques très différentes des eaux de ville et peuvent causer : des dépassements de seuil après leur recirculation liés à leur forte concentration en sulfates par rapport aux eaux de ville ($4\,200\text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$ contre $7\text{ mg SO}_4^{2-}/\text{l}$) ainsi qu'une importante corrosion des matériaux liée, à leur forte concentration en sulfates et à la formation d'acide sulfurique en fond de quenchs, et à leur température plus élevée en sortie des échangeurs thermiques (25°C contre 11°C). Il est donc nécessaire d'estimer par calcul le volume d'eau qu'il est possible de remettre en circuit sans qu'il n'y ait de surcharges en sulfates en sortie de STEL (rejet Fier).

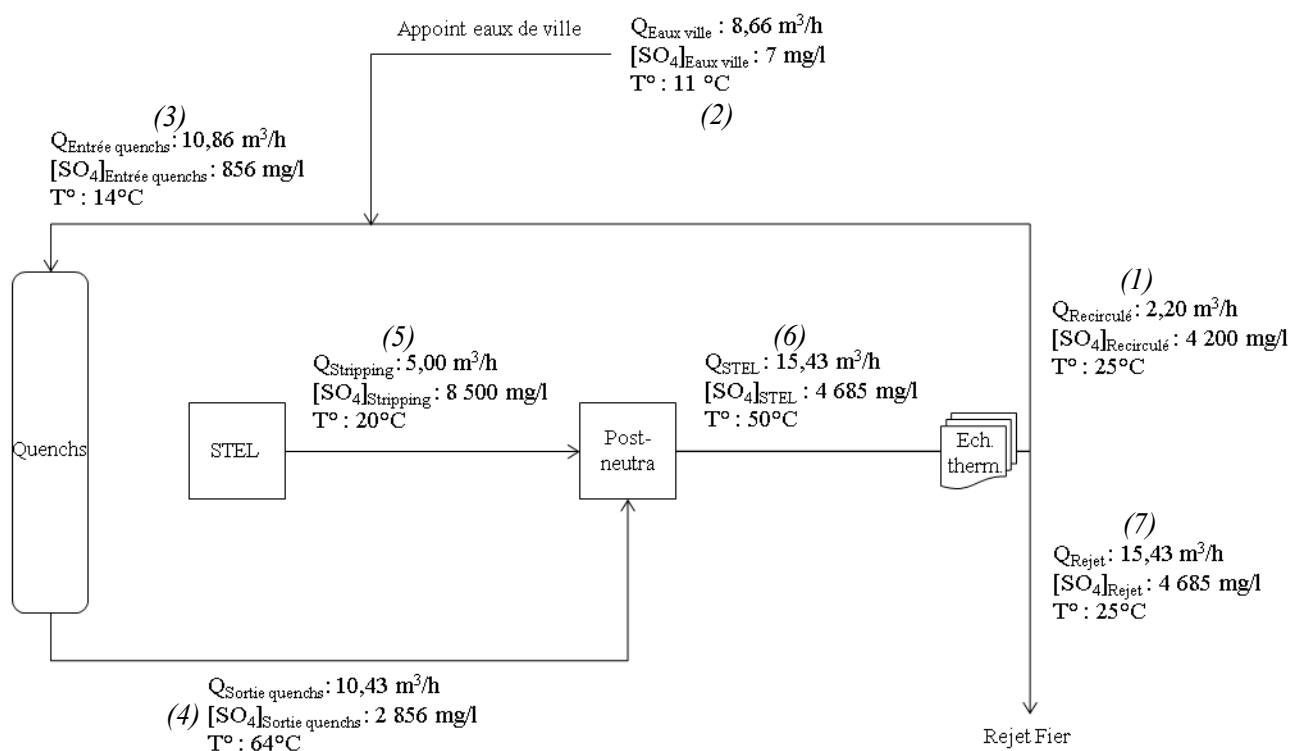


Figure 13 : Schéma de principe de la recirculation des eaux de STEL

Les calculs de concentrations en sulfates ont été effectués par le biais du schéma de principe ci-dessus (figure 13) et prennent en compte les consignes suivantes : (1) les effluents de sortie STEL ne peuvent être recirculé à 100 % et doivent impérativement être mélangés avec de l'eau potable sans quoi la concentration en sortie de station dépasserait fortement la concentration seuil ; (2) la concentration moyenne en sulfates des effluents traités avant recirculation est de $4\,200\text{ mg/l}$; (3) la concentration limite des effluents traités est fixée à $4\,700\text{ mg/l}$.

Les estimations ont été réalisées en faisant varier le débit recirculé en sortie STEL (1) tout en complétant le débit avec de l'eau de ville (2) pour atteindre les besoins des quenches de 10,86 m³/h (3). Ainsi, cette simulation a été effectuée avec un débit recirculé de 2,20 m³/h (taux de recirculation de 20 %) et un débit d'eau de ville de 8,66 m³/h. Après le passage dans les quenches (4), 4 % du volume d'eau est perdu par évaporation et le traitement des fumées augmente la concentration en sulfate des effluents de 2 000 mg/l en moyenne. Ces derniers sont mélangés en post-neutralisation avec les eaux provenant de la STEL et du stripping (5). Ainsi, suite à un cycle complet de recirculation et après mélange avec les eaux de STEL, les effluents ont une concentration en sulfates de 4 685 mg/l (6) inférieure à la concentration limite fixée à 4 700 mg/l et doivent être rejetés vers le milieu récepteur (7). Après ce cycle de recirculation, le refroidissement doit être effectué intégralement avec de l'eau de ville afin de ne pas dépasser les concentrations en sulfates sortie STEL. Ce système comprend donc un cycle de recirculation utilisant 20 % d'eau sortie STEL et 80 % d'eau de ville puis un cycle de recirculation utilisant 100 % d'eau de ville. A l'année, cette solution permet d'économiser 8 000 m³ d'eau de ville sur les 86 000 m³ utilisés soit un gain de 8 k€ et 8 k€ supplémentaires relatifs aux redevances liées aux rejets soit 16 k€ au total. Cependant, cette approche théorique ne prend pas en compte les problèmes de corrosion relatifs à l'augmentation de la concentration en sulfates dans les quenches et à la hausse de la température. De plus, les effluents de sortie STEL contiennent bien plus de MES et de colloïdes que les eaux de ville ce qui risque d'obstruer les pulvérisateurs des quenches. Ainsi, pour rendre cette méthode plus sûre, il est nécessaire d'améliorer le traitement des eaux usées. Les améliorations à apporter doivent comporter un traitement des sulfates par résines échangeuses d'ions, osmose inverse ou réacteurs biologiques (MEDDE 2003) afin de s'affranchir de tous ces risques. Cependant, ces méthodes présentent un coût non négligeable allant de 0,1 à 0,7 €/m³ d'eau à traiter sans compter la destruction des déchets produits (BRGM 2010). A cela, il faut encore ajouter un abattement des MES et des colloïdes. Au final, en prenant ces différentes contraintes d'exploitation cette solution ne semble pas si rentable.

4.6 *Projet alternatif : captage d'eau souterraine*

Une alternative à la recirculation des eaux de sortie STEL serait d'utiliser les eaux souterraines. L'agence de l'eau RMC prévoit une taxe pour les prélèvements d'eau souterraine pour les autres usages commerciaux. Cette redevance est inférieure à **0,01 €/m³** et l'économie réalisée serait de 85 k€ par an.

Une coupe piézométrique (figure 14) a été réalisée en 2006 à proximité du site de BAIKOWSKI et présente des caractéristiques peu favorables à la mise en place d'un forage d'eau souterraine (présence de limon à 6 m de profondeur). Cependant, des graviers sont apparus à partir de 11 m de profondeur. Pour répondre à ces incertitudes, un bureau d'étude a été mandaté pour la réalisation de l'étude de pré faisabilité d'un forage à proximité de Baikowski. Cela doit permettre de préciser si un forage est réalisable et quel est le lieu d'implantation le plus adéquate.

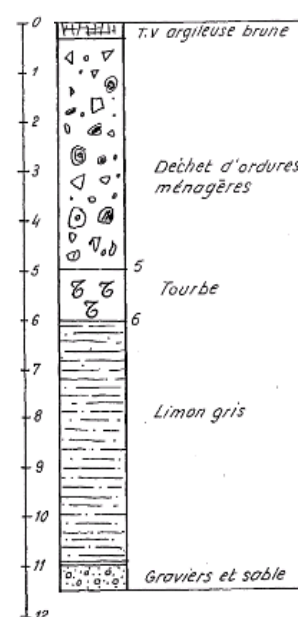


Figure 14 : Coupe piézométrique pz1.

Cette étude et le dimensionnement des ouvrages sont actuellement en cours. En fonction de l'implantation du forage, les caractéristiques des ouvrages seront différents (les calculs de dimensionnement de la pompe sont présentés en annexe 4). Par exemple, pour une conduite de 40 m, les pertes de charge seraient de 340 mCE et de 598 mCE pour une canalisation de 100 m. Ainsi, pour dimensionner les ouvrages avec précision, il est préférable d'attendre les conclusions de l'étude de préfaisabilité.

4.7 Coûts prévisionnels de la STEL sur 2014

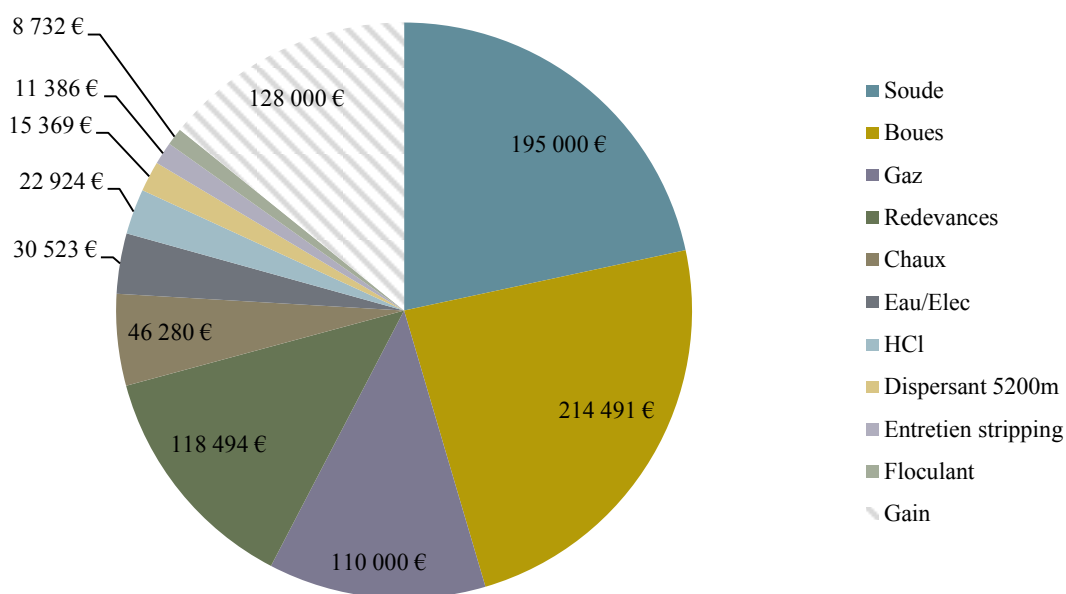


Figure 15 : Coûts prévisionnels du fonctionnement de la STEL sur 2014.

Le diagramme des coûts prévisionnels sur 2014 (figure 15) a été réalisé à partir des coûts de fonctionnement de la STEL sur 2013 en prenant en compte les différents essais réalisés durant cette étude à savoir :

- modification du fonctionnement du stripping : traitement concentré sur 1 colonne et réglage du ratio à une valeur de 16 % : 68 k€.

En parallèle, d'autres améliorations ont été effectuées durant cette période :

- un changement de fournisseur soude : 49 k€ ;
- valorisation des boues en cimenterie en compléments de l'épandage : 11 k€.

Ainsi, ces nouvelles modifications ont permis de réaliser 128 k€ d'économie sur le fonctionnement de la STEL.

4.8 Récapitulatif des valeurs de fonctionnement de la STEL.

Le schéma synoptique de la STEL de Baikowski en page suivante (figure 16) a été réalisé tout au long de cette étude en relevant les valeurs de fonctionnement, les résultats des différents essais et les manipulations en laboratoire. Ce schéma permet d'avoir une vision d'ensemble de la station et devra évoluer avec les différentes modifications apportées.

Conclusions et perspectives

Cette étude basée sur l'optimisation de la station de traitement des effluents liquides a permis de répondre aux questions posées. En effet, l'analyse du fonctionnement de la STEL a mis en évidence des coûts très importants sur les postes des réactifs chimiques ainsi que sur les postes liés à l'énergie. De plus, il s'avère que le processus de traitement était mal maîtrisé en raison d'un manque de suivi des valeurs de marche des ouvrages.

L'étude du poste de traitement par neutralisation a montré que des économies de 8 k€ pouvaient être réalisées en augmentant le pH cible d'une valeur de 0,5 dans cette phase de traitement sans détériorer le traitement de l'aluminium. Les problèmes concernant les dépassements de concentrations seuils en sulfates en sortie STEL peuvent également être réglés par une augmentation de la valeur du pH en neutralisation. Cependant, le temps de séjour ne pouvant pas être augmenté significativement, si les concentrations en sulfates devenaient trop importantes, une autre étape de traitement devra être rajoutée. En outre, l'avantage de cette augmentation du pH cible durant cette étape est double puisqu'elle permet également de palier aux éventuelles dérives des sondes de mesure du pH. Les données manquantes sur le fonctionnement du poste de floculation ont pu être obtenues et ont permis de confirmer que l'actuelle dose de polymère injectée était correcte. Quant au traitement par stripping, les modifications apportées ont permis de largement optimiser le process en fonctionnant sur 1 colonne à débit maximal et avec un ratio de vapeur cohérent. Une solution intéressante d'un point de vue économique et environnementale serait d'utiliser les eaux de sortie STEL pour refroidir les fumées issues des fours. Cependant, les trop fortes concentrations en sulfates de ces effluents limitent les économies réalisées à 16 k€ à l'année et présentent des risques de corrosion des matériaux. Ces modifications du fonctionnement de la station ont permis de réaliser une économie de 128 k€ et de répertorier toutes les données de commande du traitement. Il est nécessaire de préciser que la station fonctionne en moyenne à seulement 50 % de sa capacité. Si la production augmentait et que la STEL soit à sa capacité nominal il serait impératif de suivre très attentivement l'entretien des ouvrages.

Durant ce stage, il m'a été permis d'appréhender le fonctionnement de l'industrie et du secteur privé. Aillant toujours été employé par des structures publiques, cette expérience fut très intéressante. De même, j'ai pu travailler sur un type de station d'épuration que je n'ai jamais eu l'occasion d'observer : les stations physico-chimiques. Ce changement d'environnement implique un changement de raisonnement fondé sur une gestion économique plus poussé imposant de surveiller attentivement les coûts de fonctionnement. Plus concrètement, ce stage a été très enrichissant, j'ai pu, non seulement travailler sur la STEL mais également sur d'autres problématiques environnementales comme la préparation d'un forage d'eau souterraine pour l'alimentation des tours de refroidissement des fumées, la recherche de nouveaux fournisseurs de soude, l'établissement de cartes de contrôle pour les instruments d'auto-surveillance. Je suis très heureux d'avoir pu effectuer ce stage au sein de Baikowski pour l'ouverture d'esprit que cette expérience m'a apporté et m'a conforté dans mon choix de travailler dans le vaste domaine du traitement des eaux.

Bibliographie

- Agence Française de Sécurité Sanitaire Environnemental (AFSSE), 2004, Rapport de la Commission d'Orientation du Plan National Santé Environnement.
- Badot P.M., Lucot E., Lamarque S., 2004, Observatoire Régional de l'Environnement, Conseil Régional de Franche Comté Edition, 30p.
- Bertrand Y.A., 2009, Home, Il était une fois la terre, Edition De La Martinière, 85p.
- Boughriet R., 2011, Vers l'autonomie énergétique des stations d'épuration, Actu-Environnement.
- BRGM, Colombano S., Saada A., Guerin V., Bataillard P., Bellenfant G., Beranger S., Hube D., Blanc C., Zornig C., Girardeau I., 2010, Quelles techniques pour quels traitements – Analyses Coûts/Bénéfices, 403p.
- Callisto, 2006, Manuel de fonctionnement de la Station de Traitement des Effluents Liquides, Baikowski SAS, 70p.
- Carrier E., Arnaud P., Vinet S., Ollivier T., Weyant Y., Molinier J.P., Hoffmann R., Bernard N., 2011, Régulation de l'injection de réactif pour la déphosphatation physico-chimique des eaux usées dans les stations d'épuration, 7p.
- Cherrière P., 2008, ICPE - Installations Classées Pour La Protection De L'environnement, Principes et Nomenclatures, Broché, 320p.
- Crini G., Badot P.M., 2007, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, Presses universitaires de Franche Comté, 352p.
- Degrémont, 2005, Memento Technique de l'Eau, Tome 1, 9^{ème} Edition, 592p.
- Degrémont, 2005, Memento Technique de l'Eau, Tome 2, 9^{ème} Edition, 857p.
- Deharbe D., 2007, Les installations classées pour la protection de l'environnement, Edition LexisNexis, 1^{ère} édition, 625p.
- Desrochers P., 2005, Concilier profits et environnement : le recyclage des déchets industriels dans une économie de marché, Les cahiers de l'Institut économique de Montréal, Collection « Réglementation », 36p.
- Durut P.M., Lesage A., 2011, Réutilisation des eaux usées traitées pour l'arrosage des golfs, Polytech Nice-Sofia, 23p.
- Ippersiel D., Mondor M., Lamarche F., Tremblay F., Dubreuil J., Masse L., 2012, Nitrogen potential recovery and concentration of ammonia from swine manure using electrodialysis coupled with air stripping, Journal of Environmental Management 95, 165-169.
- Jonhson B., Hallberg K., 2005, Acid mine drainage remediation options : a review, Science of the Total Environment 338, 3-14.

- Kessler P. Raymond M., 2007, Réduire les coûts d'exploitation des stations d'épuration, L'eau, l'industrie, les nuisances, 325, 4p.
- Koller E., 2009, Traitement des pollutions industrielles : Eau, air, déchets, sols, boues, Edition Dunod, 2^{ème} Edition, 569p.
- Kvech S., Edwards M., 2002, Solubility controls on aluminum in drinking water at relatively low and high pH, Water Research 36, 4356–4368.
- Laforest V., 1999, Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents : application aux ateliers de traitement de surface, thèse d'Etat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 293p.
- Meinck, F., Stoof H., Kohlsch H., Gasser A., 1977, Les eaux résiduaires industrielles, Paris : Masson, 2^{ème} Edition, 863p.
- Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE), 2014, Installations classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE), developpement-durable.gouv.fr.
- Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE), 2003, Systèmes communs de traitement des eaux et gaz résiduaires dans l'industrie chimique, Document de référence sur les meilleures techniques disponibles, 491p.
- Noisette G., 1958, Etude physico-chimique et comportement des eaux industrielles et résiduaires, Bulletin de la société de Nancy, Tome 17, p163.
- Pennaforte M., 2010, La réglementation des installations classées, Editions Le Moniteur, 2010, 517 p.
- Pokhrel D., Viraraghavan T., 2004, Science of the Total Environment 333, 37p.
- Quan X., Wang F., Zhao Q., Zhao T., Xian J., 2009, Air stripping of ammonia in a water-sparged aerocyclone reactor, Journal of Hazardous Materials 170, 983–988.
- Rana T., Gupta S., Kumar D., Sharma S., Rana M., Rathore V.S., Perera B.M.J., 2004, Environ Toxicol Pharmacol 18.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., 2001, Bioresour Technol 77, 247p.
- Zhang L., Lee Y.W., Jahng D., 2011, Ammonia stripping for enhanced biomethanization of piggery wastewater, Journal of Hazardous Materials 199–200, 36–42.

Table des annexes

<i>Annexe 1 : Présentation des matériels et méthodes de laboratoire</i>	<i>27</i>
<i>Annexe 2 : Dosage de l'effluent sortie décanteur par la soude</i>	<i>28</i>
<i>Annexe 3 : Estimation de la surconsommation de vapeur liée à un ratio trop important.....</i>	<i>29</i>
<i>Annexe 4 : Dimensionnement des pompes pour l'implantation d'un captage d'eau souterraine</i>	<i>30</i>

Annexe 1 : Présentation des matériels et méthodes de laboratoire

1. Analyses de l'aluminium

Principe : le dosage de l'aluminium a été effectué par ICP MS. Le principe est d'ioniser un échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon. Les ions sont ensuite séparés en fonction de leur masse dans un spectromètre et sont analysés en fonction de leur masse atomique.

2. Analyses de l'ammonium

Principe : le dosage de l'ammonium a été effectué par micro-méthode Hach Lange à l'aide d'un spectrophotomètre et repose sur la réaction de Berthelot. L'échantillon est injecté dans un tube contenant une solution d'ions hypochloreux et d'ions salicyliques. Le sodium nitroprussique présent sur l'opercule va permettre d'obtenir une coloration verte proportionnelle à la concentration en ammonium. L'absorbance est ensuite mesurée dans un spectrophotomètre.

3. Analyses des sulfates

Principe : l'analyse des sulfates est réalisée par chromatographie ionique. Cette méthode permet d'isoler une substance chargée électriquement d'un mélange de molécules. L'échantillon est injecté en tête de colonne et les ions sont retenus par une phase stationnaire (résine). Ils sont ensuite arrachés par un éluant et chaque espèce chimique est détectée par conductimétrie. La concentration obtenue est proportionnelle à la conductivité.

4. Analyses de la turbidité et du pH

La turbidité est directement mesurée à l'aide d'une sonde de turbidité. Pour une suspension donnée, l'atténuation ou la diffusion d'une lumière dans une direction donnée est proportionnelle à la concentration des particules. La mesure du pH est directement réalisée à l'aide d'un pH-mètre plongé directement dans la solution sous agitation.

5. Mise en forme des données et traitements statistiques

Les valeurs de fonctionnement STEL ont pu être obtenues directement sur la supervision de la station ou dans la littérature. Les données concernant les coûts de fonctionnement de la STEL ont été collectées sur les factures des différents produits utilisés. En ce qui concerne l'historique des résultats d'analyses physico-chimiques, ils ont été obtenus via la station d'autocontrôle. Les régressions employées sont de types linéaires et sont complétées par l'affichage du coefficient de corrélation (R). Le logiciel XLSTAT a permis de réaliser les tests statistiques.

Annexe 2 : Dosage de l'effluent sortie décanteur par la soude

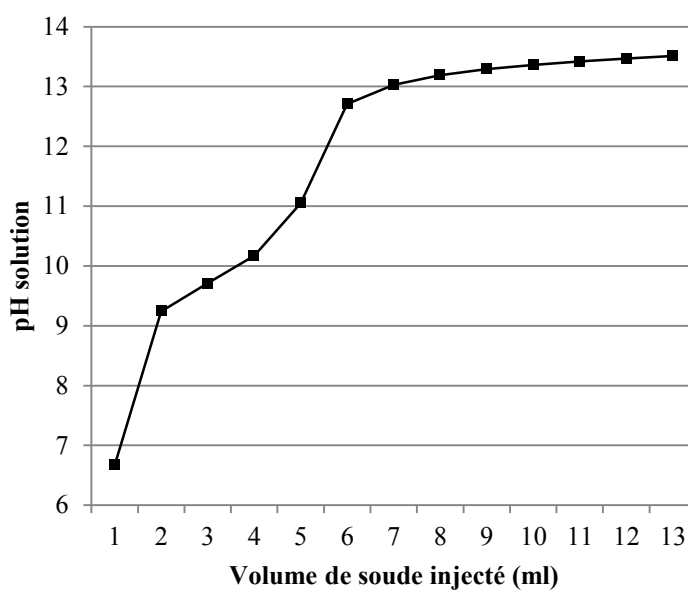


Figure 16 : Dosage de 200 ml d'effluent de sortie décanteur par la soude 50 %.

Un dosage de l'effluent de sortie décanteur par la soude a été effectué afin de déterminer la quantité de réactif utilisé pour le stripping (Figure 16). Les valeurs suivantes peuvent être obtenues par lecture graphique :

- 2,2 ml de soude sont nécessaires pour élever 200 ml d'effluent de pH 7 (valeur de fonctionnement actuel) à pH 12 ;
- 2,1 ml de soude sont nécessaires pour élever 200 ml d'effluent de pH 7,5 à pH 12

Ainsi, 0,5 ml de soude sont nécessaires pour élever le pH de l'effluent d'une valeur de 0,5. Soit 16m³ pour les 32 000 m³ d'eau industrielle à traiter par an.

Soit 7 680 € pour une différence de 0,5 pH. Soit 1 536 € pour 0,1 pH.

Annexe 3 : Estimation de la surconsommation de vapeur liée à un ratio trop important

Tableau 5 : Vapeur consommée par le stripping et vapeur théorique sur le mois de juin 2013.

Journée fonctionnement	Vapeur consommée (kg)	Besoin avec 16 % (kg)	Ecart (kg
1	19 000	9 760	9 240
2	21 000	9 120	11 880
3	19 000	5 440	13 560
4	8 000	2 560	5 440
5	20 000	6 880	13 120
6	26 000	12 000	14 000
7	42 000	24 480	17 520
8	20 000	9 440	10 560
9	20 000	10 560	9 440
10	36 000	18 880	17 120
11	23 000	11 360	11 640
12	30 000	16 160	13 840
13	34 000	19 200	14 800
14	26 000	14 240	11 760
15	27 000	15 520	11 480
16	40 000	21 440	18 560
17	19 000	10 400	8 600
18	10 000	6 080	3 920
19	34 000	20 000	14 000
20	31 000	19 040	11 960
21	30 000	18 080	11 920
22	20 000	12 800	7 200
23	21 000	13 600	7 400
24	27 000	15 360	11 640
25	37 000	20 160	16 840
26	36 000	19 040	16 960
27	28 000	15 680	12 320
28	39 000	20 640	18 360
29	33 000	17 120	15 880
30	14 000	8 800	5 200
Total	790 000	423 840	366 160

La quantité de vapeur journalière utilisée sur le mois de juin 2013 a été relevée (ratio moyen de 30 %) et la quantité de vapeur théorique pour un ratio de 16 % a été estimée. La différence entre ces valeurs montre une surconsommation de vapeur de 366 160 kg soit un surcoût de gaz de 3 255 € sur le mois de juin 2013.

Sachant que le coût moyen de traitement de l'effluent en stripping est de 9,5 €/m³ et que le coût de traitement de l'effluent de stripping au mois de juin 2013 est de 6,3 €/m³, le coût moyen mensuel de cette surconsommation est de 68k€.

Annexe 4 : Dimensionnement des pompes pour l'implantation d'un captage d'eau souterraine

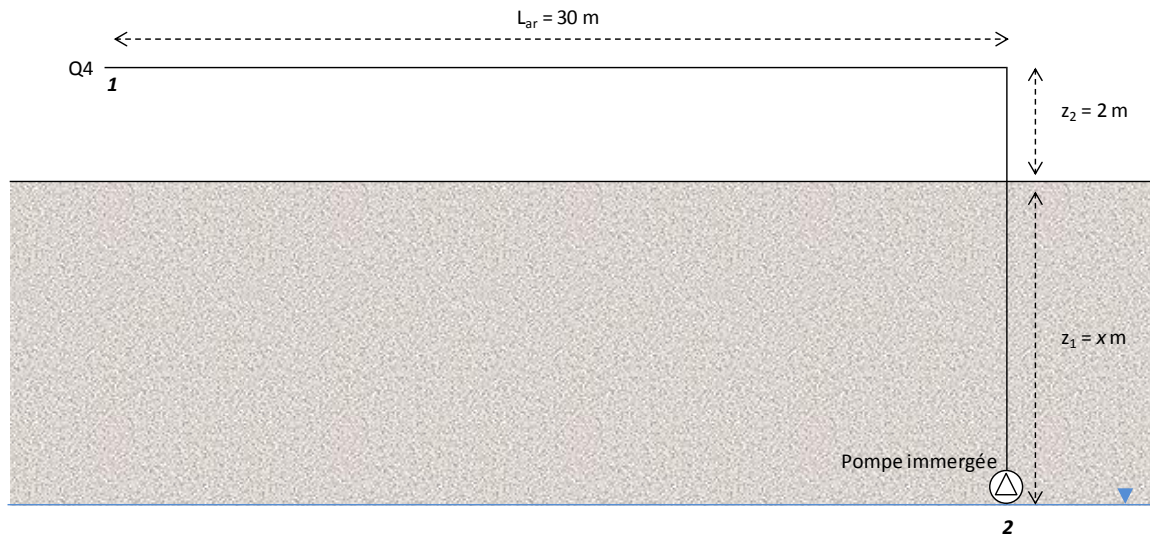


Figure 17 : Coupe de l'implantation du forage.

Tableau 6 : Caractéristiques de la pompe pour une longueur de canalisations de 40 m.

Caractéristiques générales		
Débit souhaité (Q)	15	m ³ /h
Débit souhaité (Q)	0,004167	m ³ /s
Pression sortie Q4 (P)	5	bars
Diamètre canalisations (D)	0,1	m
Périmètre canalisations (P)	0,314159	m
Diamètre hydraulique (Dh)	0,1	m
Section canalisations (S)	0,007854	m ²
Vitesse (U)	0,530516	m/s
Longueur canalisations ap refoulement (Lar)	40	m
Profondeur forage Z1	20	m
Hauteur de relevement Z2	2	m
Hauteur totale (HMT)	22	m
Longueur totale canalisations (L)	62	m
Matériaux canalisations	inox	
Rugosité (k)	0,000015	m
masse volumique eau *	1000	kg/m ³
Accélération de la gravité (g)	9,81	m/s ²
Pression au point d'aspiration	0	Pa
Raisonnement en pression relative : 1 atm = 0 bar = 0 Pa		
Calcul pertes de charge		
Rugosité selon Strikler (ks)	80	m ^{1/3} /s
Rayon hydraulique	0,025	m
Perte charge unitaire ²	12,89291	mCE/m
Pertes charge unitaire	3,590671	mCE/m
Pertes de charge régulières	222,6216	mCE
Pertes de charge singulières	44,52431	mCE
Pertes de charge (ΔH)	267,1459	mCE
Charge au point 1 (H1)	72,98274	mCE
Charge au point 2 (H2)	0,014345	mCE
Calcul de la hauteur manométrique totale de la pompe		
H1 = H2 + HMT - ΔH1-2		
HMT = H1 - H2 + ΔH1-2	340,1143	mCE
NPSHd	10,34309	mCE
Débit	15	m ³ /h

Correspond à un débit de 15m³/h

inconnu

inconnu

Constante pour le matériaux de canalisation choisi

Selon MANNING STRICKLER

Selon DARCY WEISBACH

Correspond à 20% des pertes de charge régulières.

Selon le théorème de BERNOULLI

Selon le théorème de BERNOULLI

NPSHd > NPSHr (donnée constructeur) + marge de 1 mCE ;

Le raisonnement doit être en pression absolue : 1 atm = 101325 Pa

$$U = Ks \times Rh^{2/3} \times J^{1/2}$$

$$H_{reg} = \frac{U^2}{2Dg}$$

$$H_1 = \frac{P}{\rho g} + z + \frac{U^2}{2g}$$

$$NPSHd = \frac{P_{aspi} \times P_{vs}}{\rho g} + \frac{V_{aspi}}{2g}$$

Tableau 7 : Caractéristiques de la pompe pour une longueur de canalisations de 100 m.

Caractéristiques générales			
Débit souhaité (Q)	15	m3/h	
Débit souhaité (Q)	0,004167	m3/s	Correspond à un débit de 15m3/h
Pression sortie Q4 (P)	5	bars	
Diamètre canalisations (D)	0,1	m	inconnu
Périmètre canalisations (P)	0,314159	m	
Diamètre hydraulique (Dh)	0,1	m	
Section canalisations (S)	0,007854	m2	
Vitesse (U)	0,530516	m/s	
Longueur canalisations ap refoulement (Lar)	100	m	
Profondeur forage Z1	20	m	inconnu
Hauteur de relevement Z2	2	m	
Hauteur totale (HMT)	22	m	
Longueur totale canalisations (L)	122	m	
Matériaux canalisations	inox		
Rugosité (k)	0,000015	m	
masse volumique eau *	1000	kg/m3	
Accélération de la gravité (g)	9,81	m/s2	
Pression au point d'aspiration	0	Pa	Raisonnement en pression relative : 1 atm = 0 bar = 0 Pa

Calcul pertes de charge			
Rugosité selon Strikler (ks)	80	m ^{1/3} /s	Constante pour le matériaux de canalisation choisi
Rayon hydraulique	0,025	m	
Perte charge unitaire ²	12,89291	mCE/m	
Pertes charge unitaire	3,590671	mCE/m	Selon MANNING STRICKLER
Pertes de charge régulières	438,0618	mCE	Selon DARCY WEISBACH
Pertes de charge singulières	87,61236	mCE	Correspond à 20% des pertes de charge régulières.
Pertes de charge (ΔH)	525,6742	mCE	

Charge au point 1 (H1)	72,98274	mCE	Selon le théorème de BERNOULLI
-------------------------------	-----------------	------------	--------------------------------

Charge au point 2 (H2)	0,014345	mCE	Selon le théorème de BERNOULLI
-------------------------------	-----------------	------------	--------------------------------

Calcul de la hauteur manométrique totale de la pompe		
H1 = H2 + HMT - ΔH1-2		
HMT = H1 - H2 + ΔH1-2	598,6426	mCE

NPSHd	10,34309	mCE	NPSHd > NPSHr (donnée constructeur) + marge de 1 mCE ; Le raisonnement doit être en pression absolue : 1 atm = 101325 Pa
--------------	-----------------	------------	---

Débit	15	m3/h
--------------	-----------	-------------

$$U = Ks \times Rh^{2/3} \times J^{1/2}$$

$$H_{reg} = \times L \frac{U^2}{2Dg}$$

$$H_1 = \frac{P}{\rho g} + z + \frac{U^2}{2g}$$

$$NPSHd = \frac{P_{aspi} \times P_{vs}}{\rho g} + \frac{V_{aspi}}{2g}$$

Résumé

Le traitement physico-chimique des eaux industrielles requiert des normes de plus en plus strictes qui ont poussées les industriels à s'équiper de station de traitement des eaux. Maintenant, le contexte économique et concurrentiel contraint ces acteurs à optimiser ces installations pour réduire les coûts de fonctionnement. Cependant, les effluents industriels sont complexes et chaque traitement est spécifique et doit être étudié individuellement. La société BAIKOWSKI SAS produit de poudre d'alumine de haute pureté dont le process de fabrication génère des effluents qu'il est impératif d'épurer dans la station de traitement des effluents liquides. Aujourd'hui, les coûts de fonctionnement de cette structure sont colossaux : soude, gaz, taxes au volume rejeté doivent être analysés et optimisés tout en respectant la législation très stricte des ICPE.

La neutralisation est le poste clé dans le traitement des sulfates et de l'aluminium. Cette étude a permis de montrer que l'augmentation de la consigne de pH de 7 à 7,5 permettait de réduire l'injection de soude en alcalinisation d'environ 8 k€ et d'améliorer le traitement des sulfates sans impacter le traitement de l'aluminium. Par la suite, les valeurs de fonctionnement de la floculation, manquantes, ont pu être rétablies par des essais en laboratoire. Il en va de même en stripping, où les valeurs des ratios de vapeur, non suivies, ont provoqué une surconsommations gaz de l'ordre de 68 k€ sur 2013. Les nouvelles valeurs établies ont permis de réduire fortement les coûts relatifs au gaz mais ont rendu le traitement instable. Ce dysfonctionnement a pu être corrigé en augmentant la fréquence de lavage des colonnes et en augmentant le débit minimal dans celles-ci.

Au final, l'ensemble des améliorations effectuées ont permis d'économiser 128 k€ à l'année et cette étude a abouti à une cartographie de la station reprenant tous les principaux paramètres de fonctionnement dans le but d'en faciliter l'exploitation dans le futur.

Mots clés : *traitement physico-chimique, industrie, optimisation, coûts, normes.*