



Institut National
Polytechnique
de Lorraine



École Nationale
Supérieure
de Géologie



Centre National
de Recherche
Scientifique



Laboratoire
Environnement
et Minéralurgie



Communauté
Urbaine de
Grand Nancy

Rapport final

**DÉPOLLUTION DES EAUX PLUVIALES:
DE LA SPÉCIATION DES MÉTAUX LOURDS
AU TRAITEMENT DE
COAGULATION-FLOCCULATION**

Bruno LARTIGES
Antoine EL SAMRANI

&

Pierre FAURE
Jacques YVON

Mai 2003

RÉSUMÉ

Cette étude commanditée par la CUGN auprès du Laboratoire Environnement et Minéralurgie (UMR CNRS 7569) s'est articulée autour de deux problèmes principaux. On s'est attaché d'une part à préciser la forme physico-chimique des polluants minéraux dans les effluents unitaires en temps de pluie, et d'autre part à optimiser le traitement de dépollution des eaux pluviales par coagulation-floculation. Le prélèvement des échantillons a été effectuée sur dans le collecteur Libération en amont du bassin de rétention de Boudonville, de façon à travailler avec des eaux pluviales représentatives de celles qui alimenteront la station "Charles Keller" située en aval.

Déterminer la spéciation des métaux lourds dans les eaux pluviales est une nécessité si l'on veut définir une stratégie d'élimination des sédiments retenus dans les bassins de stockage lors des évènements pluvieux. Cette étude de spéciation a été effectuée d'une part en utilisant techniques de microscopie électronique à transmission et à balayage couplées à la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X, et d'autre part en mettant en œuvre une méthode d'extraction parallèle des métaux lourds par ajout de réactifs appropriés. Une telle approche permet d'obtenir une meilleure description du cycle géochimique des éléments traces en milieu urbain. En particulier, on montre l'accumulation des métaux lourds au sein de phases sulfures et phosphates dans les dépôts des réseaux unitaires. Par temps pluvieux, ces dépôts sont repris par le "first flush" et constitue la pollution principale au pic de débit. Il semble particulièrement important de quantifier cette précipitation des éléments lourds en temps sec de façon à optimiser les opérations de curage du réseau. L'étude par microscopie montre également que les sources des éléments traces peuvent être distinguées dans les eaux pluviales : les signatures du lessivage (a) des surfaces urbaines, (b) des sols, et (c) des sédiments des réseaux unitaires ont ainsi pu être identifiées. La spéciation suggère que l'incinération ou l'épandage des boues issues des eaux pluviales ne sont pas des solutions souhaitables. Les phases sulfures donneraient notamment un dégagement de SO₂ en incinération et des eaux très acides contenant des métaux lourds en épandage. Bien que coûteux à long terme, l'inertage associé à la mise en décharge contrôlée semble la solution à retenir.

Comme les éléments lourds sont présents aussi bien dans la fraction non décantée que dans la fraction décantée, le rejet des eaux pluviales après une simple décantation dans les bassins de rétention ne semble pas judicieux. Parmi les méthodes traditionnelles d'élimination des particules en suspension, le traitement physico-chimique par coagulation-floculation peut être adapté au traitement des effluents unitaires en temps de pluie si l'on sait (i) démarrer le traitement dès le début de l'hydrogramme de crue, (ii) ajuster les concentrations optimales en coagulant avec la variation de la qualité de l'effluent. Les expériences de jar-test ont montré que la concentration optimale en coagulant définie à partir d'une mesure de turbidité résiduelle, détermine également le dosage à mettre en œuvre pour l'élimination des métaux lourds dans les effluents unitaires en temps de pluie. Les métaux lourds sous forme dissoute sont captés par les espèces coagulantes en formation, alors que les métaux lourds sous forme particulaire sont éliminés avec la turbidité. Il est important de rester au voisinage de cette concentration optimale, puisqu'un surdosage détermine tout d'abord le relargage des métaux lourds échangeables par les espèces coagulantes, puis une restabilisation de la suspension qui se traduit par une forte augmentation de la turbidité.

La comparaison de deux coagulants commerciaux montre que la concentration optimale est toujours inférieure pour le WAC HB, les capacités de dépollution restant similaires pour les deux coagulants à la concentration optimale. De plus, le WAC HB semble plus facile à utiliser puisque la restabilisation de la suspension est obtenue à des dosages plus élevés que pour le CLARFER. Une légère diminution supplémentaire de la turbidité du surnageant peut être obtenue par un ajout de polymère neutre dans le cas du chlorure ferrique. D'une manière générale, l'ajout supplémentaire d'un polymère organique a semblé superflu dans les expériences en batch, d'autant que les mécanismes de mise en œuvre des flocculants n'ont pu être élucidés. Finalement, un ajustement rapide et continu de la concentration optimale peut être réalisé à partir de la mesure de l'alcalinité totale de la suspension ou plus simplement à partir de la mesure de la conductivité.

CARTE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	
1.1 CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE	6

SPECIFICATION DES POLLUANTS - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
II.1 NATURE DE LA POLLUTION DES EAUX PLUVIALES	9

II.1-1 Pollution et toxicité	9
11.1-2 Nature et spéciation des polluants	10
11.1-2-1 La pollution organique	10
11.1-2-2 La pollution inorganique	12
II.1-3 Évaluation de la pollution	15
11.1-3-1 Paramètres globaux	15
11.1-3-2 Fractionnement granulométrique de la charge polluante	16
11.1-3-2-1 Suivi de la pollution organique dans Différentes fractions granulométriques	18
11.1-3-2-2 Suivi des métaux dans les fractions dissoutes et particulaires	20
11.1-3-3 Spéciation des métaux lourds	21
11.1-3-3-1 Métaux stables et labiles dans la phase dissoute	21
11.1-3-3-2 Les différentes formes physico-chimiques des métaux en phase particulaire	22
II.1-4 Origine de la pollution	24
11.1-4-1 Lessivage de l'atmosphère	24
11.1-4-2 Lessivages des dépôts urbains	25
11.1-4-3 Remise en suspension des dépôts des réseaux d'assainissement	26
II.1-5 Répartition des polluants entre les différentes Sources	28

SPECIFICATION DES POLLUANTS - SITE DE PRÉLÈVEMENT ET MÉTHODOLOGIE	
11.2 SITE DE PRÉLÈVEMENT	31

II.2-1 Localisation et environnement du site	32
11.2-2 Modalités du prélèvement	35
11.2-3 Caractérisation globale des échantillons	37

11.3	SPÉCIATION DES POLLUANTS	40
II.3-1	Identification des phases porteuses	40
11.3-1-1	Préparation des échantillons	40
11.3-1-2	Méthodes de spéciation des éléments traces	42
11.3-1-2-1	Microscopie électronique à transmission	42
11.3-1-2-2	Microscopie électronique à balayage	45
II.3-2	Spéciation géochimique	46
11.3-2-1	Protocole de l'extraction parallèle	47
II.3-2-2	Techniques d'analyse	50
SPÉCIATION DES POLLUANTS : RÉSULTATS ÉLÉMENTS TRACES		
II.4	SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES	52
II.4-1	Description des phases porteuses	53
II.4-1-1	Eaux usées	54
II.4-1-2	Eaux pluviales	56
11.4-1-2-1	Signature des surfaces imperméabilisées	56
11.4-1-2-2	Signature des dépôts des réseaux d'assainissement	58
11.4-1-2-3	Signature du lessivage des sols	61
II.4-1-3	Abondance des différents porteurs d'éléments lourds	64
II.4-2	Abondance relative en éléments traces	65
11.4-2-1	Etude statistique par MEB des phases porteuses d'éléments traces	65
11.4-2-2	Extraction par compartiment géochimique	68
SPÉCIATION DES POLLUANTS : RÉSULTATS MATIÈRE ORGANIQUE		
II.5	INTRODUCTION	77
II.5-1	TECHNIQUE EXPÉRIMENTALES	78
11.5-1-1	Extraction par solvants accélérée par ASE 200	78
II.5-1-1-1	Principe	78
II.5-1-1-2	Instrumentation	78
11.5-1-2	Fractionnement de l'extrait organique par chromatographie liquide	79
II.5-1-3	Techniques analytiques	80
11.5-1-3-1	le couplage chromatographie en phase gazeuse –spectrométrie de masse (GC-MS)	80
II.5-1-3-1-1	L'appareillage	80
II.5-1-3-1-2	La spectrométrie de masse	81
II.5-1-3-1-3	Le mode d'injection	82

11.5-1-3-2 La microspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	82
II.5-1-3-2-1 Principe	83
II.5-1-3-2-2 Appareillage	84
II.5-1-3-2-3 Préparation des échantillons	84
11.5-1-3-3 Le couplage pyrolyse flash –chromatographie en phase gazeuse –spectrométrie de masse (PyGC-MS)	85
II.5-2 CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE ASSOCIÉE AUX EAUX D'ORAGE	
11.5-2-1 Teneur en carbone organique	86
II.5-2-2 Extraction	87
II.5-2-3 Fractionnement	88
11.5-2-4 Analyse moléculaire de l'extrait organique	89
11.5-2-4-1 Extraits organiques totaux	89
11.5-2-4-2 Hydrocarbures aliphatiques	90
11.5-2-4-3 Hydrocarbures aromatiques	95
11.5-3 Analyse de l'extrait organique par microspectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	97
11.5-4 Analyse des résidus solides par le couplage pyrolyse flash –chromatographie en phase gazeuse –spectrométrie de masse	98
II.5-5 Conclusion	100

**TRAITEMENT DES EAUX PLUVIALES
ETUDE MICROBIOLOGIQUE**

III.1 DÉPOLLUTION DES EAUX PLUVIALES	103
III.1-1 Dépollution avant collecte	103
III.1-2 Dépollution après collecte	104
III.1-2-1 Infiltration	104
III.1-2-2 Séparateurs solide-liquide	106
III.1-2-3 Bassins de stockage et de dépollution	107
III.1-2-4 Décantation améliorée par traitement physico-chimique	108
III.1-3 Traitement physico-chimique des eaux pluviales	110
III.1-3-1 Petit bilan des acquis	110
III.1-3-2 Déstabilisation des suspensions colloïdales par coagulation-floculation	112
III.1-3-2-1 Coagulation	113
III.1-3-2-3 Floculation	117

TRAITEMENT DES EAUX PLUVIALES – MICROBIOLOGIE

III.2 TRAITEMENT PHYSICO-CHIMIQUE DES EAUX

USÉES ET DES EAUX PLUVIALES	120
111.2-1 Traitabilité des eaux par Jar-Test	120
III.2-1-1 Les agents coagulants	120
III.2-1-2 Les agents floculants	121
111.2-1-3 Le réacteur de mélange	122
III.2-2 Étude des suspensions coagulées	123
111.2-2-1 Description d'un essai	123
111.2-2-2 Caractérisation des floes formés	124
111.2-2-2-1 Mobilité électrophorétique	124
111.2-2-2-2 Étude de la taille des agrégats	124
111.2-2-3 Caractérisation des sédiments coagulés	128
111.2-2-3-1 La spectroscopie infrarouge	128

TRAITEMENT DES EAUX PLUVIALES	
RÉSULTATS (COAGULATION DES EAUX USEES)	
111-3 COAGULATION -FLOCULATION DES EAUX USEES	130
111-3-1 Clarification des eaux usées	130
111-3-2 Identification des espèces coagulantes	136
111-3-3 Mécanisme de	
déstabilisation	139

TRAITEMENT DES EAUX PLUVIALES, RÉSULTATS	
COAGULATION FLOCULATION DES EAUX PLUVIALES	
1114 COAGULATION FLOCULATION DES EAUX PLUVIALES	144
111-4-1 Résultats des jar- tests	144
111-4-2 Elimination des métaux lourds	147
111-4-3 Ajustement en ligne des concentrations en coagulant	150
111.5 FLOCULATION DES EFFLUENTS UNITAIRES COAGULEES PAR Fe et Al	155
111.6 PILOTE DE COAGULATION-FLOCULATION	159
III.7 LE PROBLEME DU TRAITEMENT DES BOUES D'EAUX PLUVIALES	161
III.7-1 Position du problème.	161
III.7-2 Filtrabilité et siccité des boues	161
III.7-3 Résultats	164
CONCLUSION GÉNÉRALE	170
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	172

1.1 CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE

En milieu urbain, la pluie tombe généralement sur des surfaces bâties et imperméabilisées. Cette eau va ruisseler et être collectée dans un réseau d'évacuation. Le plus souvent, ces eaux pluviales se retrouvent dans le réseau d'assainissement ou réseau unitaire, qui véhicule les eaux usées par temps sec. Les eaux pluviales peuvent également être collectées dans un réseau dit séparatif qui assure alors seulement le transit de ces eaux. En France, 80 % des réseaux sont de type unitaire (Valiron et Tabuchi, 1992; Adler, 1992).

Deux facteurs principaux sont à l'origine du problème des eaux pluviales en milieu urbain: (i) le développement rapide des villes au XX^{ème} siècle a entraîné l'imperméabilisation de vastes surfaces dans les bassins versants urbains, (ii) les nouvelles conduites d'assainissement ont été raccordées de façon anarchique aux anciens réseaux unitaires. En conséquence, au cours des événements pluvieux, les réseaux unitaires sont devenus fréquemment saturés, exposant les villes à des risques de débordement et même d'inondation. La construction de bassins de stockage, la mise en place de tranchées d'infiltration, permettent de diminuer les surcharges en eau pluviale dans les réseaux unitaires (Desbordes et al., 1990). L'installation de déversoirs d'orage à l'exutoire des réseaux unitaires complète ces dispositifs, et permet de rejeter dans le milieu naturel (rivière, lac, mer) l'excès du mélange eaux usées/eaux pluviales qui pourrait affecter le fonctionnement des stations de traitement d'eaux usées (Desbordes et al., 1990; Autuguelle, 1994).

Cependant, la gestion des eaux pluviales ne se résume à une simple préoccupation hydraulique. Dès le début des années 1970, on a montré que les eaux pluviales transportent de nombreux polluants organiques et inorganiques (métaux lourds, hydrocarbures, pollution biologique, matière en suspension, etc...) (Saget, 1994). Ainsi, les apports en pollution dans le milieu récepteur d'un seul événement pluvieux peuvent représenter 20 à 25 % des quantités annuelles des polluants rejetés par la station dépuratoire de la ville considérée (Valiron et Tabuchi, 1992). L'impact immédiat le plus remarquable de la pollution des eaux pluviales est la mortalité piscicole (Valiron et Tabuchi, 1992). Les autres effets à plus ou moins long terme de ces rejets incluent l'augmentation de la turbidité (**MES**), et la toxicité des métaux lourds et des pesticides. Les polluants peuvent s'accumuler au sein de la chaîne alimentaire et entraînent une modification des populations observables à l'échelle saisonnière ou annuelle (Badard et al., 1994; Chebbo et al., 1995a). En général, l'évaluation des impacts des rejets urbains en temps de pluie se fait par une comparaison des indices biotiques de l'amont et de l'aval du point de rejet, aussi bien à l'échelle locale qu'à l'échelle régionale.

Par sa géographie particulière, cuvette entourée de plateaux, la Communauté Urbaine du Grand Nancy est particulièrement exposée aux problèmes générés par des eaux pluviales

abondantes (Badard et al., 1994). Si les inondations de la partie basse de la ville ont été jugulées grâce à l'implantation de nombreux bassins de rétentions (Marchand et al., 1993), les débits excédentaires des réseaux unitaires sont encore fréquemment rejetés directement dans la Meurthe. Ceci correspond à un apport de 2000 tonnes par an de DCO (demande chimique en oxygène), soit le 1/5 de la pollution annuelle véhiculée par les eaux usées.

Pour réduire les rejets polluants de temps de pluie, la plupart des bassins de rétention sont maintenant utilisés comme bassin de décantation. Des études réalisées sur le bassin de Gentilly ont montré qu'un stockage de 5 heures permet de décanter 70 à 75 % des matières en suspension (Pilloy et al., 1998; Faure et al., 1998). L'étape suivante consiste à mettre en place une dépollution directe de ces eaux pluviales par un traitement physicochimique sur le site "Charles Keller". Cette étude se propose d'une part, d'optimiser le traitement de coagulation-floculation des eaux pluviales alimentant cette station, et d'autre part d'effectuer une spéciation des polluants contenus dans les boues issues du traitement.

En effet, la caractérisation de la pollution des eaux pluviales a reposé jusque-là sur la détermination de paramètres globaux. Si une telle approche semble suffire pour déterminer les contributions relatives des différentes sources de pollution, elle ne permet ni de valuer l'impact à plus ou moins long terme des rejets d'eaux pluviales, ni de définir une stratégie d'élimination des sédiments retenus dans les bassins de stockage lors des événements pluvieux. Pour cela, la forme physico-chimique du contaminant doit être connue. On a donc cherché à établir cette spéciation en mettant en œuvre d'une part, les techniques de microscopies à balayage et à transmission couplées à la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X, et d'autre part en utilisant une méthode d'extraction parallèle des métaux lourds par ajout de réactifs appropriés. On doit ainsi obtenir une identification directe des principales phases porteuses des polluants minéraux, ainsi qu'une quantification de l'abondance relative de ceux-ci dans chacun des compartiments ciblés par les réactifs de l'extraction chimique.

La mise en œuvre d'un traitement physicochimique semble délicate compte tenu de la complexité de l'effluent et de la variabilité des caractéristiques de l'eau brute au cours d'un événement pluvieux. On s'est donc intéressé à l'optimisation du traitement de coagulation-floculation des eaux pluviales en s'efforçant de relier le résultat de simples jar-tests aux paramètres physico-chimiques de l'effluent, tout en s'assurant de l'adéquation d'un tel traitement pour l'élimination des métaux lourds. La coagulation-floculation des eaux usées a également été étudiée à titre de comparaison.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude s'est articulée autour de deux problèmes principaux. On s'est tout d'abord attaché à préciser la spéciation des polluants minéraux dans les eaux usées et les effluents unitaires en temps de pluie. Cette spéciation a été réalisée par microscopie électronique à transmission et à balayage couplées à la spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X, ce qui permet une identification directe des porteurs d'éléments traces contrairement aux techniques d'extraction chimique utilisées traditionnellement. Nos résultats mettent ainsi en évidence la présence de différents porteurs pour un élément lourd donné, et permettent de prévoir le devenir de ce porteur lorsque les conditions physico-chimiques et microbiologiques évoluent. Ce type d'information est particulièrement important pour appréhender le cycle des éléments lourds en milieu urbain, et il nous semble nécessaire de poursuivre cette étude pour préciser les taux d'accumulation de métaux lourds au sein du réseau. La caractérisation de la matière organique dans les eaux pluviales a également été explorée par des méthodes telles que chromatographie liquide après extraction par solvant et pyrolyse GC-MS, mais l'analyse des courbes obtenues est encore incomplète.

La mise en œuvre du traitement de coagulation-floculation dans la dépollution des eaux pluviales suppose que l'on puisse d'une part, démarrer le traitement dès le début de l'hydrogramme de crue, et d'autre part ajuster les concentrations optimales en coagulant avec la variation de la qualité de l'effluent. Nous montrons que cet ajustement de la concentration optimale de coagulation peut être facilement effectué à partir d'une simple mesure de conductivité. Le maintien du dosage au voisinage de la concentration optimale en coagulant permet d'obtenir une bonne élimination de la pollution. D'une part, les métaux lourds en solution sont captés par les espèces coagulantes en formation, et les métaux lourds sous forme particulaire sont éliminés avec la turbidité. Un excès de coagulant conduit toutefois à échanger une partie des métaux lourds fixés sur la matière organique. L'ajout supplémentaire d'un polymère organique ne semble pas nécessaire, d'autant que les mécanismes de mise en œuvre d'un flocculant restent à déterminer.

Deux points importants restent à préciser:

1/ l'application de la méthode d'ajustement de la concentration optimale de coagulant au cours du temps sur un réacteur en continu: prévue dans le cadre de

l'étude, ce point n'a pu être vérifié sur le petit pilote construit au laboratoire. Cependant, la mise en évidence de l'importance des caractéristiques de la solution sur la définition des espèces coagulantes, suggère que les paramètres hydrauliques et les facteurs d'échelle interviennent peu dans la détermination de la concentration optimale en coagulant.

2/ Un autre point important insuffisamment abordé concerne le devenir des boues de traitement. L'étude de spéciation implique que ces boues soient mis en décharge contrôlée après déshydratation mécanique. Les gâteaux de filtration contiennent toutefois une proportion très importante d'eau. L'étude d'un système modèle (Ludox agrégé par du CLARFER en présence d'anions phosphates) confirme simplement que l'explication de la rétention en eau dans ces gâteaux est à l'heure actuelle au-delà de notre compréhension.