

Effet des chlorures sur le fonctionnement biologique d'une station d'épuration urbaine

Provenance des chlorures

L'arrivée de chlorures dans la station peut avoir plusieurs origines :

- Intrusion d'eau de mer dans les réseaux d'assainissement (littoral)

La teneur en chlorures (Cl^-) observée au niveau des réseaux d'assainissement situés en bordure de mer est très variable et est fonction de la proportion d'eau de mer entrant dans le réseau. En général, la concentration en chlorures en entrée de station d'épuration (STEP) est de 80 à 250 mg/L. La concentration en chlorures dans le bassin d'aération alimenté par un réseau influencé par les marées peut atteindre des valeurs de 1 à 3 g/L.

- Salage des chaussées en période hivernale

Pour limiter les arrivées brutales en entrée de station, il faudra trouver des alternatives au salage (graviers, copeaux), réduire les apports, et/ou n'effectuer le salage que dans les secteurs où le réseau est séparatif.

- Arrivées d'effluents industriels (industries chimiques, agro-alimentaires,...)

Dès que le réseau a des raccordements d'industries pouvant apporter des chlorures, il faut surveiller ces apports. Le raccordement d'effluents industriels n'est envisageable que si les chlorures présents dans les rejets industriels n'induisent pas une concentration en chlorures supérieure à 500 mg/L en entrée de station d'épuration (CCTG fascicule 81 titre II). Pour des valeurs plus importantes, les rejets industriels doivent être étalés dans le temps par la création d'un bassin tampon aéré avec une régulation en fonction de la conductivité.

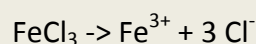
- Apports en chlorures liés au process

Les ajouts de FeCl_3 pur pour la déphosphatation physico-chimique apportent des chlorures mais ils n'ont pas d'incidence sur la biologie pour des doses classiquement utilisées. Les lavages de membranes ainsi que les traitements par ajout de chlore (lutte contre les bactéries filamenteuses) n'apportent pas de chlorures, car au sein du bassin d'aération, pour passer de la forme chlore à la forme chlorure, il faut qu'il y ait une réaction de réduction.

Combien de chlorures apportent 100 mg/L de FeCl_3 pur ?

$M(\text{Fe}) = 56 \text{ g/mol}$ et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$ d'où $M(\text{FeCl}_3) = 56 + (3 \times 35,5) = 162,5 \text{ g/mol}$

M = masse molaire (g/mol)



$$100 \times 3 M(\text{Cl}^-) / M(\text{FeCl}_3) = 100 \times 106,5 / 162,5 = 65,5$$

100 mg/L de FeCl_3 apportent donc 65,5 mg de Cl^- .

Quel capteur d'alerte sur station d'épuration ?

Le meilleur capteur d'alerte est la mise en place d'une mesure de la conductivité en entrée de station. L'acquisition d'un conductimètre est donc vivement recommandée pour les STEP sujettes à la présence de chlorures. Ce capteur est intéressant car il est peu onéreux, rustique et de faibles contraintes d'exploitation. Il apporte des informations sur la concentration en sels dans le milieu, dont les chlorures (fig. 1), et notamment les pics de concentration sur 24h (en cas de suivi continu). Les mesures en continu permettent, en fixant des seuils, d'écarter les pointes de concentration en dirigeant l'effluent vers un bassin tampon par exemple.

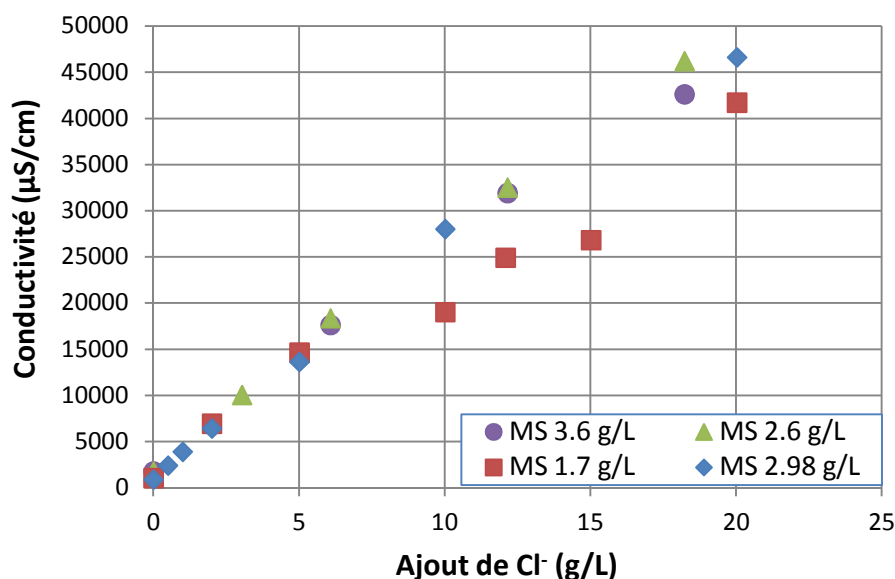


Figure 1 : Impact d'ajouts dosés de Cl^- (0.5, 1, 2, 5, 10 et 20 g/L) sur la conductivité de quatre boues de concentrations en matières sèches (MS) différentes

La conductivité est proportionnelle à la concentration en sels dissous, avec $k = 0.65$ à 0.85 pour la plupart des eaux :

$$\text{Conductivité } (\mu\text{S}/\text{cm}) \times k = \text{ensemble des sels dissous } (\text{mg}/\text{L})$$

Pour une eau usée classique, la conductivité est de 800 à $1200 \mu\text{S}/\text{cm}$, avec une concentration en ions chlorures de 80 à $250 \text{mg}/\text{L}$ (tableau 1). Dès que la conductivité est supérieure, il est sûr qu'il y a des apports de sels. Si ces apports sont liés à des chlorures (Cl^-), une augmentation de la conductivité de $800 \mu\text{S}/\text{cm}$ (augmentation de 1200 à $2000 \mu\text{S}/\text{cm}$) correspond à un apport supplémentaire d'environ $500 \text{mg}/\text{L}$ de chlorure de sodium NaCl ($800 \times 0,65$), soit environ $300 \text{mg}/\text{L}$ de Cl^- . Pour une conductivité supérieure à $1500 \mu\text{S}/\text{cm}$, il y a présence de rejets particuliers (industriel (chimique, agro-alimentaire), touristique..).

Tableau 1 : Caractéristiques de différents types d'eaux

* Jean Rodier, l'analyse de l'eau, 8^{ème} édition 1996

Caractéristiques	Eau de mer*	Eau usée classique (éch. moyen 24h)	Eau calcaire	Eau de surface (faiblement minéralisée)	Eau faiblement chlorurée
Sels totaux	35 g/L (dont HCO ₃ ⁻)				
Cl ⁻	19 g/L	80-250 mg/L	< 50 mg/L	Variable	< 10 mg/L
Na ⁺	10,5				
Mg ²⁺	1,35				
SO ₄ ²⁻	2,65				
Ca ²⁺	0,4				
K ⁺	0,38				
Conductivité (µS/cm)	55 000	800-1200	350-700	< 250	> 350
Coefficient k (données Irstea)	0,65	Variable 0,7-0,8	0,75-0,85	0,65	0,80 à 0,85

Quelle est la proportion de chlorures dans une eau de mer et quelle est la conductivité liée ?

D'après les valeurs du tableau 1, la proportion de chlorures dans les sels dissous est de 54 % (19/35 x 100) et la conductivité liée aux chlorures est de 29 µS/cm (19/0,65).

Effet des chlorures sur le fonctionnement biologique d'une station d'épuration

L'action principale est liée au gradient de pression osmotique entre la bactérie et le liquide interstitiel. Plus le gradient est fort, plus la défloculation sera importante. Lors d'une défloculation partielle, l'activité biologique est réduite car les cinétiques sont diminuées. La conséquence peut être la perte de boues. Selon le stade du stress, on peut aussi aboutir à la lyse bactérienne, entraînant un moussage et une augmentation de la DCO dissoute.

Un des moyens de surveiller le phénomène de défloculation est de mesurer le volume décanté en trente minutes (VD₃₀). Des tests de décantation ont été réalisés sur la même boue après ajout de différentes doses d'ions chlorures, les résultats sont présentés en figure 2.

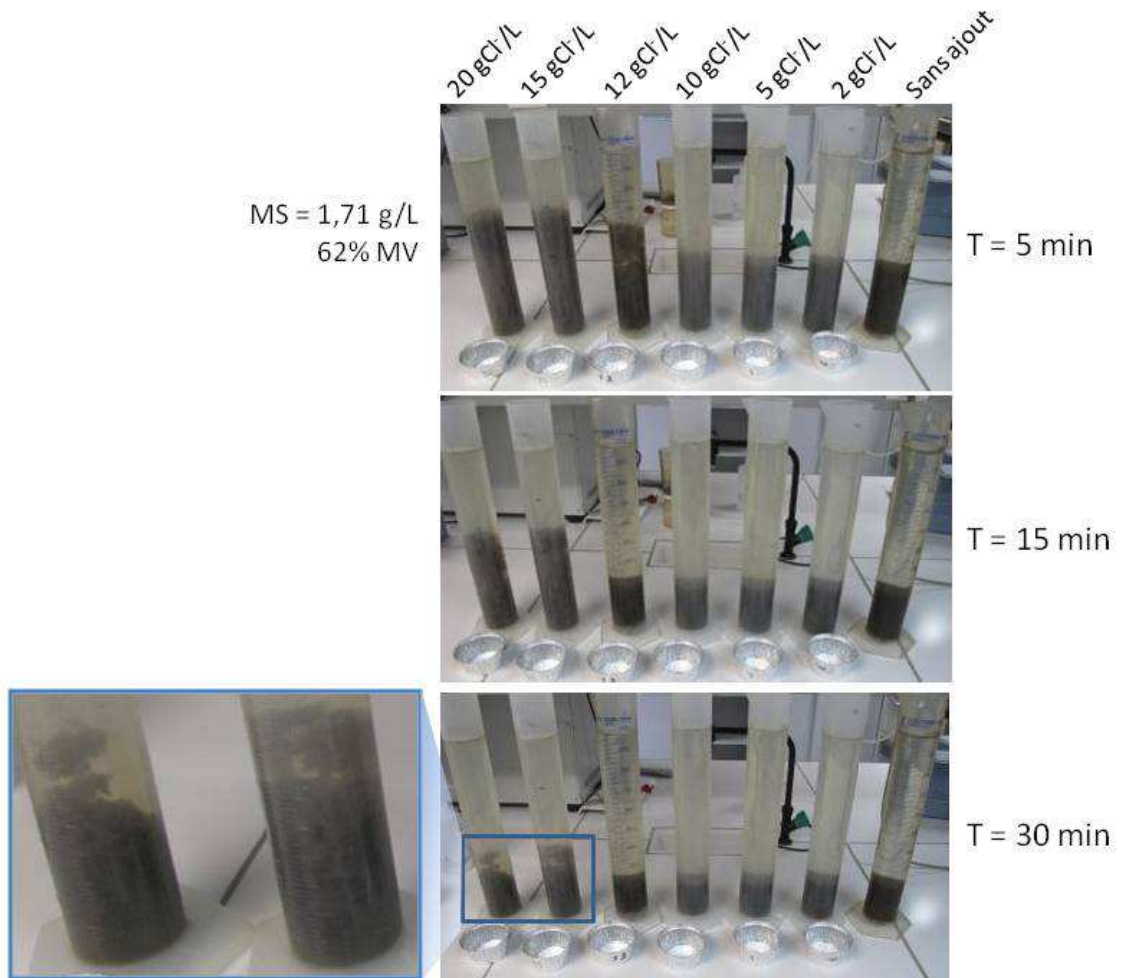


Figure 2 : Impact d'ajouts de Cl⁻ (2, 5, 10, 12, 15, 20 g/L) sur la mesure du VD₃₀

Les résultats de cette expérience montrent un effet négatif des chlorures sur la décantation de la boue pour des teneurs supérieures à 12 g Cl⁻/L. La qualité du surnageant est impactée pour des teneurs comprises entre 5 à 10 g Cl⁻/L, comme le confirme la mesure de la turbidité (fig. 3).

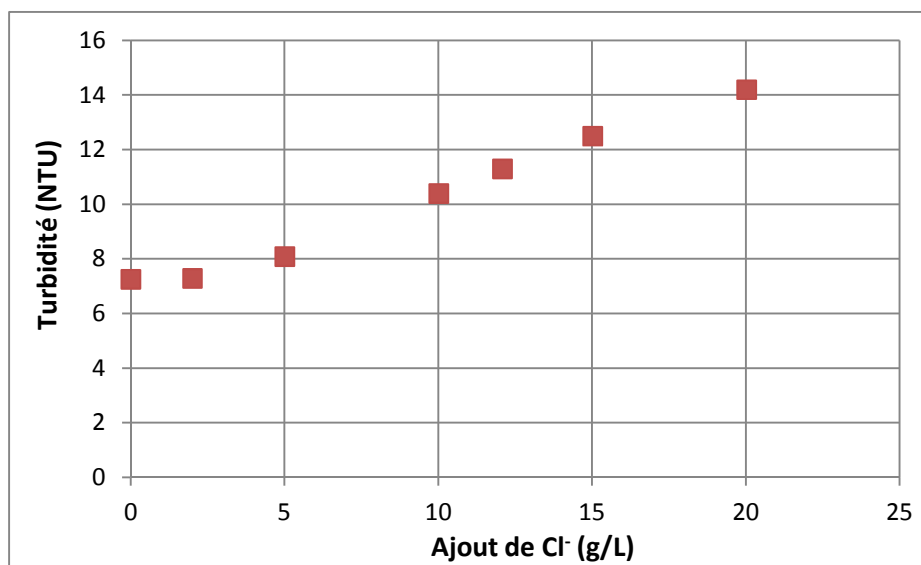


Figure 3 : Impact d'ajouts de Cl⁻ sur la turbidité des surnageants des VD₃₀ (MS = 1, 71 g/L)

Impact des chlorures sur le type de procédés : cultures libres ou cultures fixées

On peut observer des concentrations en MES en sortie de station supérieures à 100 mg/L, que ce soit en cultures libres ou fixées. Pour une variation limitée de la concentration en chlorures, l'impact sur la filière est moindre en cultures fixées et l'équilibre de fonctionnement de la station est retrouvé plus rapidement. La présence d'un décanteur primaire peut amortir des flux de chlorures, mais sur de très faibles durées (moins d'une heure).

Valeur limite de salinité

L'acceptabilité sur station d'épuration est différente selon deux cas :

- arrivée régulière et constante d'effluents salés,
- arrivée accidentelle ou par à-coups, avec une augmentation rapide de la salinité

La valeur limite de salinité pour un fonctionnement normal d'une boue activée n'est pas connue ; des STEP alimentées avec de l'eau de mer fonctionnent correctement. Une concentration constante de quelques grammes/litre (2 à 3 g Cl⁻/L dans le bassin d'aération) n'a pas d'effet néfaste sur l'efficacité du traitement : la biologie s'adapte à des effluents salés. On peut trouver des situations, notamment en industries, où la concentration en sels peut être très importante (jusqu'à 20 g Cl⁻/L et 50 g/L en sels). Pour des installations confrontées à un apport régulier en chlorures, une concentration stable en Cl⁻ dans le bassin d'aération est impérative.

En effet, les dysfonctionnements de traitement résultent plus d'une variation rapide de la salinité que d'une limite de concentration. Le passage brutal, par exemple de 1 à 5 g Cl⁻/L en une journée, est susceptible d'induire une défloculation partielle de la boue. Au-delà de 2,5 g/L de Cl⁻, la nitrification peut en être affectée, d'autant plus que la température est basse.

La teneur en Cl⁻ en entrée de station d'épuration est en général de 200 à 600 mg/L. Boller et Bryner (www.eawag.ch/medien/bulletin/20111216/index_FR, 2011) indiquent que le fonctionnement des stations d'épuration n'est perturbé qu'à partir d'1 g/L (au lieu de 500 mg/L sur 24h), mais cette concentration est rarement atteinte. Ces valeurs sont toutefois à considérer avec prudence, car elles correspondent à des valeurs moyennes et ne reflètent donc pas les éventuels pics de salinité.

En l'absence de valeurs, on s'appuiera sur le domaine de garantie du CCTG fascicule 81 titre II (page 23) qui indique une variation de chlorures (exprimée en Cl⁻) tolérable dans le bassin d'aération de l'ordre de 500 mg/L au cours de 24 heures.

Quelle est la concentration en NaCl et la conductivité correspondant à une augmentation en Cl⁻ de 500 mg/L dans le bassin d'aération ?

$M(\text{Na}) = 23 \text{ g/mol}$ et $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$ d'où $M(\text{NaCl}) = 23 + 35,5 = 58,5 \text{ g/mol}$

M = masse molaire (g/mol)



$$500 \times M(\text{NaCl}) / M(\text{Cl}) = 500 \times 58,5 / 35,5 = 824$$

La concentration en NaCl correspondante est de 824 mg/L, soit une augmentation de la conductivité de l'ordre de 1300 $\mu\text{S/cm}$ (824/0.65)

Recommandations pratiques

Pour les effluents concernés par de fortes concentrations en sels (conductivité supérieure ou égale à 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$), il est nécessaire de mettre en place une mesure de conductivité en continu, avec possible dérivation automatique de l'effluent vers un bassin de stockage au-dessus d'une certaine valeur seuil et restitution progressive de l'effluent stocké. Dans les cas les plus contraignants, il faudra mettre en place un bassin tampon dimensionné pour lisser les pointes de salinité.

Pour les arrivées ponctuelles prévisibles d'eau de mer dans les réseaux via les déversoirs d'orage, la mesure des chlorures par des capteurs en réseau permet d'actionner des vannes et d'empêcher cette intrusion.

Questions/réponses

1 - Quel est l'impact des chlorures sur la mesure des MS ?

Les Matières Sèches (MS) correspondent aux matières restantes après séchage de l'échantillon à 105°C pendant 24 heures. Elles comprennent à la fois les Matières En Suspension (MES) et les sels dissous (dont les chlorures).

2 - Quel est l'impact des chlorures sur la fiabilité de la mesure de la DCO ?

Les chlorures peuvent entraîner la perturbation de cette mesure car ils consomment le réactif utilisé (dichromate de potassium) et titrent donc en DCO. L'ajout de sulfate d'argent ou de mercure complexe les chlorures et évite ainsi l'erreur de mesure.

Certaines précautions sont donc à prendre : dès que la conductivité est supérieure à 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (eaux saumâtres), il faut vérifier que la méthode d'analyse de la DCO est appropriée pour ce dosage. Les chlorures entraînant une surestimation de la concentration et troublant l'échantillon, le risque est que la mesure de la DCO ne soit pas fiable. Selon la norme NFT 90101, la limite d'application est de 2 g Cl^-/L dans l'échantillon soumis à analyse, soit 3 g/L en NaCl et de l'ordre de 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en conductivité.

Rq : Il est important de noter que les valeurs données par les micro-méthodes ne permettent qu'une approche de la valeur de la DCO. Il faut également vérifier que les conditions d'utilisation permettent une mesure fiable, notamment en ce qui concerne la concentration en Cl^- .

3 - Quel est l'impact des chlorures sur la file boue ?

Pour des STEP dont la concentration en sels est élevée en permanence, il y aura défloculation, entraînant un réajustement des dosages. Le conditionnement de la boue avant déshydratation devra donc être corrigé à la hausse.

4 - La présence de chlorures entraîne-t-elle une surconsommation de réactifs (polymères) ?

Une concentration plus élevée en chlorures dans les boues a tendance à « casser » les chaînes moléculaires, conduisant à une augmentation de la consommation en polymères pour compenser le manque de matière active. Il semble que l'impact soit réel au-delà d'une

concentration en chlorures de 2 g/L (source fournisseur). C'est parce qu'on a défloculation qu'on augmente le dosage des polymères, c'est donc un effet indirect des chlorures.

5 - Après un pic de concentration en chlorures, en combien de temps retrouve-t-on un fonctionnement normal?

Cela dépend des cas :

- soit l'apport en chlorures est très concentré et entraîne alors un effet toxique et la lyse bactérienne (cf. <https://gisbiostep.cemagref.fr/le-partage-dexperiences/documents/reponse-passage-toxique1.pdf>)
- soit l'apport en chlorures est modéré et entraîne une défloculation : on peut alors refloculer avec des floculants injectés ponctuellement en sortie de bassin d'aération (entre 0,5 et 1,5 g/m³ en entrée de clarificateur), le temps de retrouver un équilibre.

6 - Quel est l'impact des chlorures sur la corrosion ?

Si les effluents présentent régulièrement des concentrations en chlorures importantes, des équipements résistants à la corrosion sont nécessaires (valeur seuil maximale en entrée de STEP de 500 mg/L). On rappelle que la limite de garantie des constructeurs est une variation sur 24h de 500 mg de chlorures par litre d'effluent brut (CCTG, fascicule 81, titre II). A partir d'1 g/L en continu, des problèmes de corrosion apparaissent (valeur limite suisse).

7 - Quel est l'impact des chlorures sur la digestion ?

La biomasse anaérobie tolère à peu près les mêmes concentrations que la biomasse aérobie.

8 - Quel est l'effet des Cl⁻ sur les sondes en place sur STEP?

Les sondes de mesure des nitrates sont sensibles aux chlorures. Cela est dû au principe de mesure électrochimique à membrane : celle utilisée pour laisser passer les ions NO₃⁻ laisse aussi passer les ions chlorures. Ce n'est pas un problème si la concentration en chlorures est constante et connue ; il est aisé de compenser cet écart via un offset à régler dans le transmetteur. Certains fournisseurs proposent de réaliser une mesure de chlorures en continu pour la compensation. Si la concentration fluctue fortement (marée, salage des routes, industries...), le risque d'erreur est augmenté.

Une solution simple est d'utiliser une sonde de mesure optique de mesure des NO_x. Ces sondes sont plus fiables et plus robustes mais elles sont un peu plus coûteuses à l'achat (6 k€ au lieu de 4 k€). Pour chaque sonde, il conviendra de vérifier auprès du fournisseur qu'elle est adaptée à la concentration en chlorures du milieu.