

Rapport final du projet CAPTURE 27/04/2023

CAPTURE-Décantation primaire améliorée



Titre du Projet:

Captage et valorisation du carbone des eaux usées par procédé biologique forte charge et décantation primaire avancée.

Acronyme : CAPTURE

Liste des participants

Participant No *	Nom de l'organisation / Acronyme	Pays
1 (Coordinateur)	INRAE, Unité de recherche UR REVERSAAL	FRANCE
2	INSA Lyon, Laboratoire DEEP	FRANCE
3	Saur	FRANCE

Résumé :

Pour améliorer l'efficacité énergétique des STEP il est possible de réduire les consommations en captant la matière organique plutôt qu'en l'oxydant. Cet objectif s'inscrit dans le cadre du projet CAPTURE, initié en mai 2018, qui a pour ambition d'accompagner la transition des stations d'épuration (STEP) vers les Stations de Récupération de Ressources des Eaux (StaRRE). Ce projet vise la mise en pleine échelle de deux innovations : la décantation primaire améliorée (DPA) et les procédés biologiques à très forte charge. La décantation primaire améliorée consiste à ajouter des produits chimiques pour favoriser le captage et la décantation de matières organiques et de nutriments principalement le phosphore au sein d'unités de décantation placées en amont de la filière de traitement. Si l'utilisation de sels métalliques tels que le chlorure de fer et les sels d'aluminium est assez bien connue, leur empreinte écologique et la récente flambée de leurs coûts suite aux différentes crises suscitent un intérêt grandissant pour l'utilisation de polymères notamment bio sourcés. L'impact de ces produits sur l'étape de production de biométhane ainsi que sur la chaîne de traitement aval nécessite encore des retours d'expérience en conditions réelles. Ce rapport fait suite à un rapport d'étape (Rapport avancement CAPTURE-coagul soumis en juin 2021) dans lequel l'ensemble des résultats de sélection des produits en conditions statiques (jar test) sont proposés. La suite des travaux consiste en 1) des essais en jar tests permettant la comparaison de la combinaison des différents produits (coagulants + flocculants / FeCl_3 + coagulant polymérique) 2) des essais pilote pour évaluer la performance de ces combinaisons 3) des essais à pleine échelle à la Station d'épuration de Saint-Fons (69) pour étudier l'impact de la capture du carbone sur les chaînes de valorisation des boues en conditions réelles. Les résultats en jar test montrent que les combinaisons de coagulants permettent de capter plus de carbone que l'utilisation de produits purs, et que les flocculants améliorent la vitesse de sédimentation des floes mais pas nécessairement les performances épuratoires. Les essais en pilote montrent que la nature des effluents et les conditions environnementales ont plus d'influence sur les efficacités de capture de carbone que la nature des produits utilisés (à des doses comparables) bien que l'utilisation de flocculant et de coagulant polymériques améliorent la capture en cas de dilution des effluents (temps de pluie ou nuit). Les essais de pleine échelle confirment la possibilité de mettre en œuvre des DPA dans des stations de grandes collectivités avec des performances de capture élevées et un impact de la nature de l'effluent tout aussi important que dans les test pilotes.

Table des matières

1.	Description du projet	5
1.1.	Contexte et objectifs	5
1.2.	Revue de littérature, la décantation primaire améliorée	7
1.2.1.	DPA principes et principales questions scientifiques	7
1.2.2.	Efficacité des différents groupes de produits	8
1.2.1.	Paramètres optimaux et performance de la DPA	12
1.2.2.	Boues produites et sur leur potentiel de valorisation	14
1.3.	Conclusions, lien entre la revue de littérature et les objectifs du projet	15
2.	Matériel et méthode	17
2.1.	Les essais statiques, Couplage de coagulant et essais sur les flocculants	17
2.2.	Les essais dynamiques : le système pilote de DPA pilote de la plateforme de la Feyssine	18
2.3.	Les essais dynamiques : les essais pleine échelle sur le Multiflo® de la station d'épuration de Saint-Fons	19
2.4.	Traitement des données des sondes S::CAN	20
3.	Résultats de l'étude	21
3.1.	Essais en mode statique	21
3.1.1.	Essais avec les flocculants	21
3.1.2.	Essais de combinaisons de coagulants	24
3.1.3.	Conclusion, orientation des choix de produits pour les essais dynamiques	27
3.2.	Essais en conditions dynamiques	28
3.2.1.	Essais dans le dispositif pilote – plateforme de la Feyssine	28
3.2.2.	Résultats des essais à pleine échelle	35
3.3.	BMP des boues et comparaison avec la décantation primaire améliorée	37
4.	Conclusion	39
5.	Références	40
6.	Annexes	43
	Annexe 1. Rapport d'étape DPA soumis en juin 2021	43
	Annexe 2. Article de revue de littérature de la DPA	44
	Annexe 3. Photos du dispositif de décantation de la Feyssine	45
	Annexe 4. Détail des performances dynamiques en DCO pour l'essai pilote	46
	Annexe 5. Suivi des concentrations en MES au cours des différentes campagnes pilotes	51
	Annexe 6. Données de fractionnement mesurées pour l'ensemble des campagnes de suivi des pilotes	55
	Annexe 7. Comparaison des résultats obtenus à l'échelle pilote à différents moments de la journée	57
	Annexe 8. Profil DCOt et DCOf des 4 campagnes de suivi à la STEP de Saint-Fons.	58

Liste des abréviations :

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: sulfate d'aluminium - alun

BMP : Biochemical Methane Potential

CH_4 : Méthane

DBO_5 : Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours

DPA : Décantation Primaire Améliorée

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DCOff : Demande Chimique en Oxygène flocculée filtrée

DCOc : Demande Chimique en Oxygène colloïdale (= DCOt-DCOp-DCOff)

DCOp : Demande Chimique en Oxygène particulaire

DCOf: Demande Chimique en Oxygène soluble (simplement filtrée)

DCOt : Demande Chimique en Oxygène totale

EH : équivalent habitant

FeCl_3 : chlorure de fer

H_2S : Sulfure d'Hydrogène

HRT : Hydraulic Retention Time (temps de rétention hydraulique)

MES : Matières En Suspension

N : Azote

NGL : Azote totale

P : Phosphore

PACl : chlorure de polyaluminium

PCC : Procédés à Capture de Carbone

PNA : nitrification partielle/anammox

Polyacry- : Polyacrylamide anionique

rpm : rotation par minute

StaRRE : Station de Récupération des Ressources de l'Eau

STEP : Station d'épuration

TSC : temps de succion capillaire

1. Description du projet

1.1. Contexte et objectifs

L'objectif général du projet CAPTURE est de répondre à un besoin croissant de connaissances sur la mise en œuvre de procédés innovants pour la capture et la valorisation des polluants contenus dans les eaux usées. Le projet est focalisé sur le captage et la valorisation énergétique du carbone contenu dans les eaux usées domestiques (Figure 1). Dans le contexte actuel : "de la station d'épuration vers la station de valorisation des ressources des eaux usées", de nombreuses initiatives ont été développées visant à réduire l'empreinte écologique des STEP. Une des stratégies les plus en vue consiste à rediriger le carbone plutôt qu'à le minéraliser (Batstone et al. 2015, Wan et al. 2016, Sancho et al. 2019). La capture du carbone peut s'effectuer à l'aide de Procédés à Capture de Carbone (PCC). Il en existe différents types : les procédés biologiques type boues activées à très forte charge, des procédés physiques type micro-tamis ou les procédés physico-chimiques, basés sur la coagulation/floculation, comme la décantation primaire améliorée (DPA). La décantation primaire améliorée consiste à ajouter des produits chimiques pour favoriser le captage et la décantation de matières organiques et de nutriments principalement le phosphore au sein d'unités de décantations placées en amont de la filière de traitement. La valorisation des boues primaires et des boues issues de la DPA par digestion anaérobie permet de convertir de 25 à 40 % de la matière organique sous forme de CH_4 (Figure 1, Wan et al., 2016).

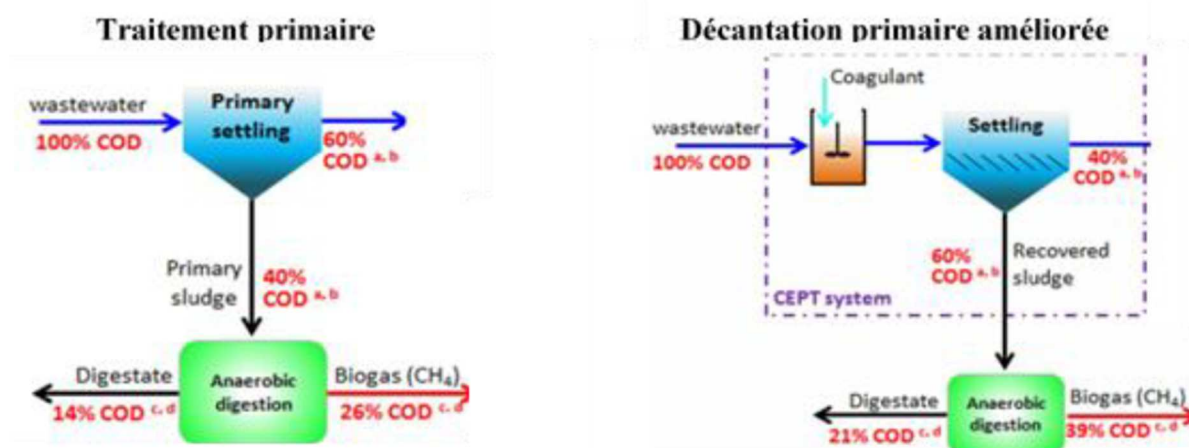


Figure 1. Comparaison des flux de DCO au sein de 2 filières de prétraitement: a) Décantation primaire conventionnelle b) Décantation I avancée

De la même façon que pour la mise sur le marché de procédés biologiques à forte charge il reste encore plusieurs questions concernant la technologie de DPA.

Tout d'abord des questions relatives à la nature chimique des produits utilisées se posent. En effet, il existe deux grandes familles de produits, les sels métalliques et les polymères organiques qui peuvent être bio- ou pétro sourcés. Si l'utilisation de sels métalliques tels que le chlorure de fer et les sels d'aluminium est assez bien connue, leur empreinte écologique et la récente flambée de leurs couts suite aux différentes crises suscitent un intérêt grandissant pour l'utilisation de polymères notamment bio sourcés. De plus, l'impact de ces produits sur l'étape de production de biométhane ainsi que sur la chaine de traitement aval nécessite encore de retours d'expérience en conditions réelles.

Dans ce contexte, les principaux objectifs du projet CAPTURE pour le développement du procédé de décantation primaire améliorée sont :

- 1) Evaluer les performances épuratoires d'un échantillon représentatif de tous les produits de coagulation / floculation qu'il soit métallique ou qu'ils puissent se substituer à tout ou partie des agents métalliques couramment employés.
- 2) Estimer l'impact de ces produits sur la qualité et la digestibilité des boues primaires ainsi produites en conditions contrôlées puis en conditions réelles.
- 3) Comparer les performances de la DPA à celles du système biologique à forte charge et l'impact de ces deux procédés de traitements sur les différentes fractions des eaux usées traitées (en fonction de la taille de la matière organique caractérisée par filtration).

Un échantillon de produits disponibles commercialement, ou en cours de développement a été obtenu auprès des fournisseurs du partenaire industriel du projet -la société Saur-. Au total plus de 80 produits ont été réceptionnés et testés sur des eaux usées brutes réelles, dans un premier temps lors d'essais en statique (jar test de 1 L), puis lors d'essais dynamiques (colonne de 40 L). Les performances épuratoires ont été analysées ainsi que l'impact des différents produits sur le surnageant et les boues ainsi produites.

Ce rapport fait suite à un rapport d'étape (Rapport avancement CAPTURE-coagul soumis en juin 2021) dans lequel l'ensemble des résultats de sélection des produits en conditions statiques (jar test) sont proposés. Ce rapport est fourni à l'Annexe 1.

1.2. Revue de littérature, la décantation primaire améliorée

Un article de revue de littérature a été rédigé dans le cadre du projet CAPTURE, il est en cours de soumission, la version soumise est proposée en Annexe 2. Cette section reprend les grandes lignes de l'article et met en avant les principales questions scientifiques qui restent ouvertes sur cette thématique. Les concepts de base de la DPA sont présentés dans le rapport intermédiaire (Annexe 1).

1.2.1. DPA principes et principales questions scientifiques

La matière organique sous forme soluble (DCOff), colloïdale (DCOc) et particulaire (DCOp) présente dans les eaux usées brutes interagit avec les boues activées dans le réacteur du procédé A selon de nombreux mécanismes complexes (Annexe 2). La DPA repose sur la coagulation et la floculation des particules présentes dans les eaux usées. L'ajout de coagulant neutralise la charge négative des particules en suspension et des matières colloïdales pour former des microflocs. Lors de l'étape de floculation, la collision de ces microflocs forme des floes de plus en plus gros, qui peuvent être renforcés par l'ajout de polymères (Tchobanoglous et al. 2003). Les coagulants les plus courants sont les sels métalliques, tels que le chlorure de fer (FeCl_3), l'alun ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), le chlorure de polyaluminium (PACl, $\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n-m)m}$) ou le sulfate de fer ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). En raison de la hausse des prix de l'énergie, le coût de ces produits a récemment augmenté et des alternatives sont recherchées par les exploitants de stations d'épuration. Au cours de ces deux dernières décennies, de nombreux polymères organiques ont été développés en tant que coagulants, et/ou floculants. Les polymères organiques peuvent être d'origine entièrement synthétique (à base de pétrole) ou produits à partir de ressources renouvelables telles que des végétaux. Certains produits peuvent avoir des effets inhibiteurs et/ou toxiques sur le traitement en aval et les processus de récupération du carbone (principalement sur l'étape de méthanisation), comme cela a été démontré avec certaines doses de produits à base d'aluminium (Diamantis et al. 2013, Shewa et al. 2020).

Un aspect particulièrement intéressant est que la DPA peut être mise en œuvre dans des décanteurs primaires existants (Andreadakis et al. 1995, Somlyódy et Knolmár 1997, Shewa et al. 2020, Budysh-Gorzna et al. 2021) et fonctionne efficacement dans différentes conditions de charge et pour différents types d'eaux usées (Shewa et Dagneu 2020). La DPA peut augmenter de manière significative la production de biogaz des boues récupérées (Wan et al. 2016) et représente une technologie de traitement primaire fiable vers le développement de stations compactes de récupération des ressources des eaux usées (Ødegaard 2016), notamment car on peut travailler avec des vitesses en eau élevées. Dans la mesure où la DPA permet de rediriger la majorité du carbone (60% DCOT) dès le traitement primaire, le traitement biologique de l'azote doit être adaptée, en effet la quantité nécessaire pour la dénitrification sera limitée. De nouvelles approches de traitement ont été développées au cours des deux dernières telles que le couplage de la DPA avec la nitrification partielle / Anammox (PNA) (Wan et al. 2016, Guven et al. 2019).

Cette revue de littérature vise à synthétiser l'ensemble des travaux relatifs à la DPA et disponibles dans la littérature pour le traitement des eaux usées brutes (en considérant tous les types de produits utilisés pour la coagulation et la floculation). Un intérêt particulier a été porté à l'impact de la DPA sur la production de biométhane. L'objectif de cette revue de la littérature est de (i) comparer l'efficacité des différents groupes de produits en fonction de la dose et de la nature des molécules ; (ii) identifier les facteurs d'influence sur les performances

de traitement et (iii) étudier l'impact de la coagulation - floculation sur la nature des boues produites et sur leur potentiel de valorisation.

1.2.2. Efficacité des différents groupes de produits

Les essais statiques en jar test représentent la majorité des études comparatives sur les performances des différents produits. Ces derniers sont faciles à mettre en œuvre, et peuvent être réalisés sur un temps très court (retour d'essais complet en 3-4 heures). Elles permettent ainsi de tester une large gamme de produits et de conditions. Les protocoles expérimentaux pour le mode statique étaient dans la plupart des cas une adaptation de la norme de l'ASTM D2035 (ASTM 2019), qui décrit la procédure des essais en jar test dans des béciers de 1,5 L comprenant une étape de coagulation -mélange rapide à 120 rpm pendant 1 min- suivie d'une étape de floculation -mélange lent à 30 rpm pendant 20 min- et enfin une phase de décantation -15 min-. Il existe de nombreuses adaptations avec des vitesses d'agitation plus rapides ou plus lentes, des temps d'agitation plus longs ou plus courts et des volumes testés allant de 0,6 à 50 L. Sur les 47 études en mode statique sélectionnées, 21 n'ont testé qu'un seul coagulant, dont six en combinaison avec un ou plusieurs flocculants. Cinq études testant plus d'un coagulant ont également testé la combinaison de coagulants ; des combinaisons de coagulants et de flocculants ont été réalisées dans dix études testant plus d'un coagulant. Les coagulants les plus fréquemment testés sont l'alun et le chlorure de fer, qui servent souvent de référence dans les études testant différents types de coagulants. Les principaux résultats des essais statiques sont présentés en Annexe 1 et 2.

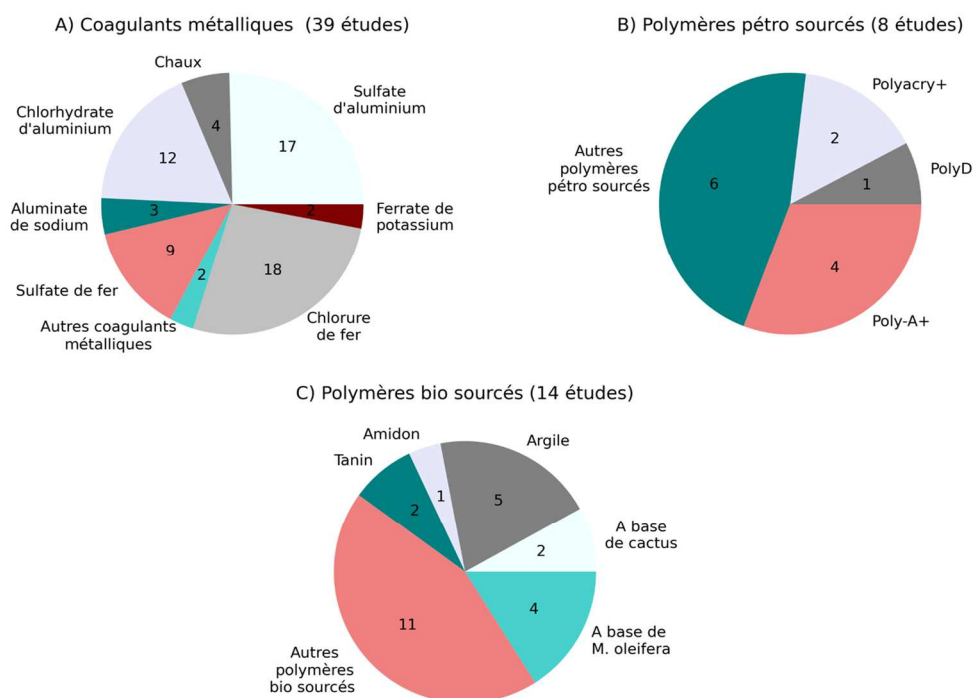


Figure 2. Types de coagulants étudiés et nombre d'études dans les essais statiques sélectionnés. A) coagulants métalliques ; B) polymères pétro sourcés et coagulants inorganiques ; C) coagulants bio sourcés.

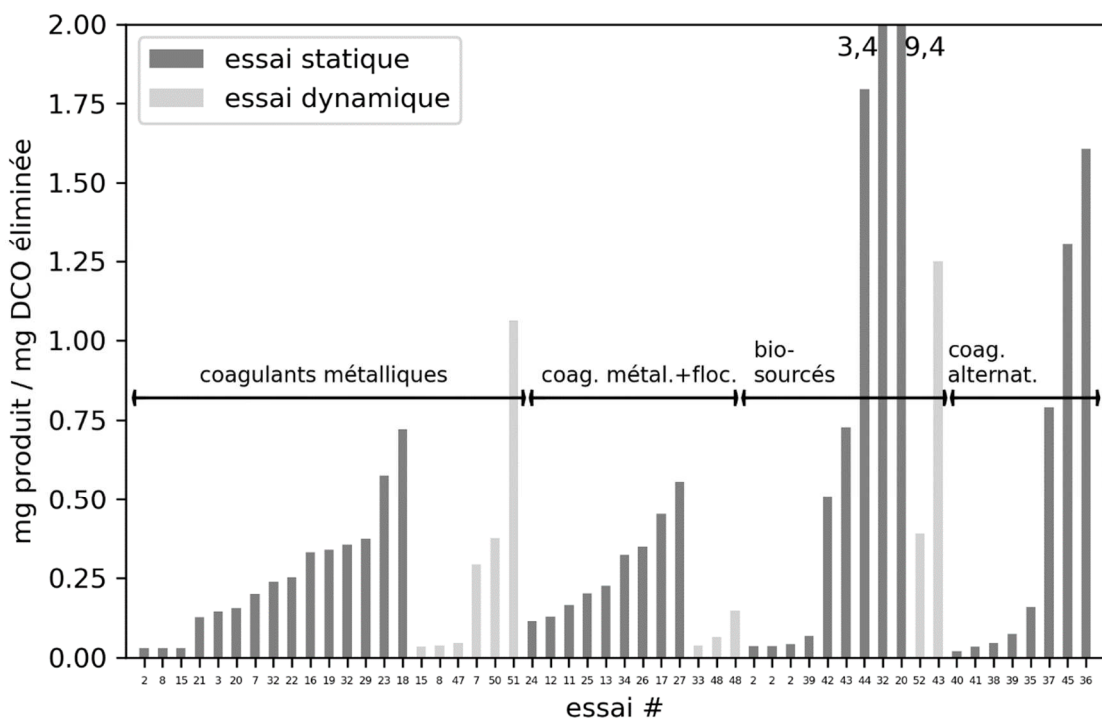
Les études dynamiques permettent de tester des produits sélectionnés dans des conditions plus proches de la réalité, mais elles nécessitent plus de temps et d'investissement. Plus les conditions sont proches de la réalité, plus les résultats sont transférables, notamment en ce qui concerne la réponse de la DPA aux fluctuations (conditions environnementales, composition de l'effluent etc.)

Tableau 1. Synthèse des résultats des performances d'essais dynamiques de DPA avec des effluents bruts (* un flocculant a été utilisé pour les essais)

Reference	Pays	Volume décanteur (m ³)	Coagulant		Effluent			Reduction (%)		
			Nature	Concentration (mg/L)	DCOt	MES	PT	DCOt	MES	PT
Sanchez-Martin et al. 2010	Espagne	0,005	Tannin	92	320	-	-	26	-	-
Bezigiannidis et al. 2019	Grèce	0,018	PACI*	10	502	229	7,0	62	72	71
Taboada-Santos et al. 2020	Espagne	0,035	FeCl ₃	50 (Fe)	563	-	-	84	-	-
Budyh-Gorzna et al. 2021	Pologne	0,28	Fe ₂ (SO ₄) ₃	7 (Fe)	1300	720	14,0	55	78	33
Hameed et al. 2018	Malaisie	1	Tannin	35	166	75	5,0	54	60	16
Jiménez-Cisneros and Chávez-Mejía 1997	Mexique	260	FeCl ₃ *	17 (Fe)	-	174	-	-	71	-
Dong et al. 2019	Canada	338	FeCl ₃ *	5 (Fe)	570	354	6,3	76	89	84
Shewa et al. 2020	Canada	338	FeCl ₃ *	5 (Fe)	438	219	14,0	76	89	84
Andreadakis et al. 1995	Grèce	1250	FeClSO ₄	35 (Fe)	480	250	10,9	65	80	90
Somlyody and Knolmár 1997	Hongrie	1460	FeClSO ₄	10 (Fe)	-	238	-	85	94	81
Moss et al. 1977	USA	1580	Al ₂ (SO ₄) ₃	14 (Al)	219	149	6,0	58	72	75
Budyh-Gorzna et al. 2021	Pologne	4375	Fe ₂ (SO ₄) ₃	7 (Fe)	1300	720	14,0	55	78	43

Les essais ont principalement été réalisés avec des sels métalliques de Fe ou d'Al. Peu d'essais ont été réalisés dans des conditions dynamiques avec des dispositifs pilotes ou de démonstration (de volume total de quelques m³) on passe rapidement de 1 à 260 m³, les investigations passent rapidement de la paillasse à la pleine échelle.

Pour les études réalisées dans des mêmes conditions apparentes, les modalités d'ajouts ne semblent pas clairement comparables. Ang et Mohammad (2020) ont souligné que les coagulants d'origine biologique doivent souvent être employés à des concentrations plus élevées car leur capacité de coagulation est plus faible, ce qui peut également être démontré par la comparaison du ratio de produit ajouté par DCO éliminée par groupe de coagulant dans



la

Figure 4. Une comparaison directe est évidente dans l'étude de De Feo et al. (2012), où 300 mg/L d'un polymère cationique naturel atteignent la même efficacité d'élimination que 50 mg/L de PACl. Cependant, dans une autre étude (Czerwionka et al. 2020) la dose la plus faible a été employée pour le seul polymère biodégradable de l'essai, et des doses beaucoup plus élevées pour les autres produits ont été testées.

La synthèse des essais en jar test permet de déterminer les doses optimales moyennes les plus performantes pour chaque type de produit (Figure 3), les concentrations utilisées dans les essais dynamiques y ont également été représentées.

Les résultats sur les performances sont la synthèse de plusieurs types d'études :

- des études sur l'efficacité de nouveaux types de coagulants et floculants dans des essais en jar test (par exemple Argawal et al. 2002, Aboussabiq et al. 2014),
- des essais dynamiques à pleine échelle (par exemple Dong et al. 2019, Shewa et al. 2020)
- des recherches sur de nouvelles configurations dans les STEP où les essais en jar test n'ont été que des étapes préliminaires (par exemple Aiyuk et al. 2004, Bezirgiannidis et al. 2019).

On peut noter que pour les essais statiques utilisant une combinaison de chlorure de fer et de floculants, la concentration en Fe ajoutée est généralement plus faible (médiane : 12,1 mg/L ; moyenne $12,7 \pm 4,8$ mg/L) que pour les essais utilisant uniquement du chlorure de fer (médiane : 17,2 mg/L ; moyenne $18,9 \pm 10,6$ mg/L ; Figure 3). Les données sur l'alun ne sont pas suffisantes pour permettre une telle comparaison. Pour les coagulants métalliques, les doses du composant actif (ion métallique) ont pu être utilisées pour la comparaison, alors que la concentration du produit complet apparaît pour les polymères, ce qui donne des concentrations beaucoup plus élevées pour ces derniers.

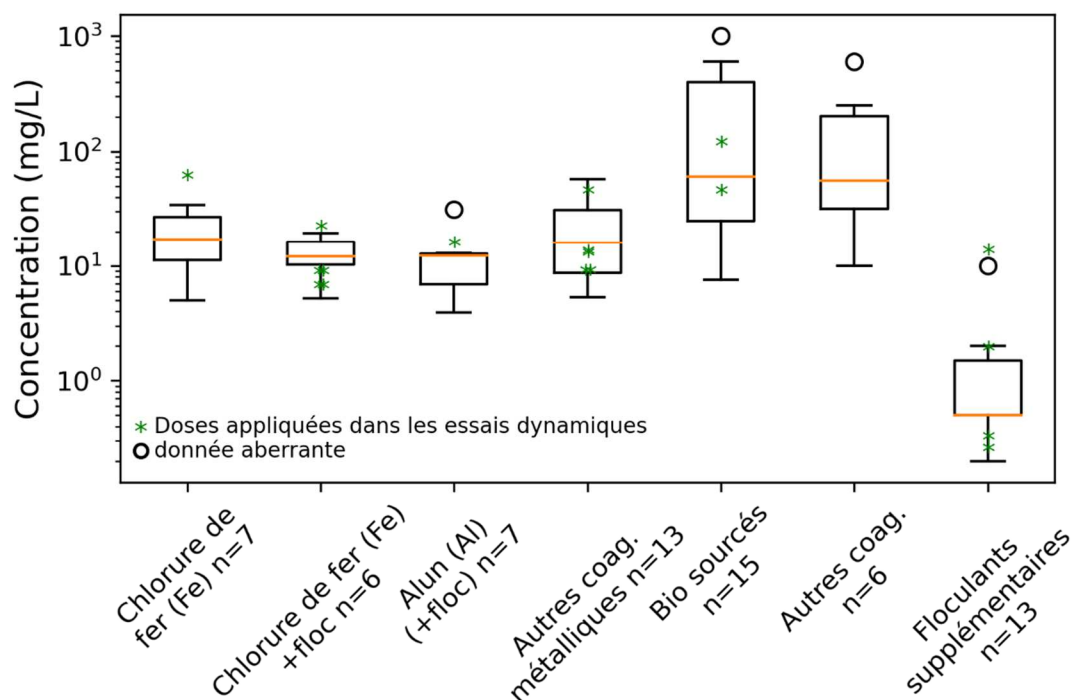


Figure 3. Doses de coagulants et de floculants optimales appliquées dans les essais statiques (boîtes à moustache) et dynamiques (étoiles vertes). Les concentrations d'ions métalliques ont été utilisées pour les coagulants métalliques, tandis que la concentration totale du produit a été utilisée pour les coagulants et floculants sous forme de polymères.

Pour des essais menés dans des conditions comparables avec des produits bio sourcés, les résultats suivants ont été obtenus pour l'efficacité d'élimination de la DCO en utilisant les mêmes eaux usées brutes :

- FeCl_3 (25 mg/L) > gomme de mesquite (50 mg/L) > gomme de guar (25 mg/L) > gomme de guar (50 mg/L) > mucilage d'Opuntia (cactus) (25 mg/L) > mucilage d'Opuntia (75 mg/L) à une concentration d'entrée de DCO de 1325 mg/L (Carpinteyro-Urban et Torres 2013).
- Tanfloc (Tanin) (100 mg/L) ~ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (100 mg/L) à une concentration d'entrée de DCO de 210 mg/L (Beltrán-Heredia et Sánchez-Martín 2009).

Bien que dix études aient évalué la performance des coagulants bio sourcés, il est difficile de proposer une synthèse rigoureuse des résultats. Seules trois études ont comparé les produits bio sourcés à la décantation primaire. La première n'a montré aucune différence pour l'utilisation de 30 mg/L d'un polymère à base de cactus sur un effluent brut concentré (>1100 mg DCO/L dans Czerwionka et al. 2020). Les deux autres ont montré une amélioration de l'ordre de 40 % pour des DCO de l'effluent brut plus faibles (284 et 166 mg/L, respectivement dans De Feo et al. 2012, Hameed et al. 2018).

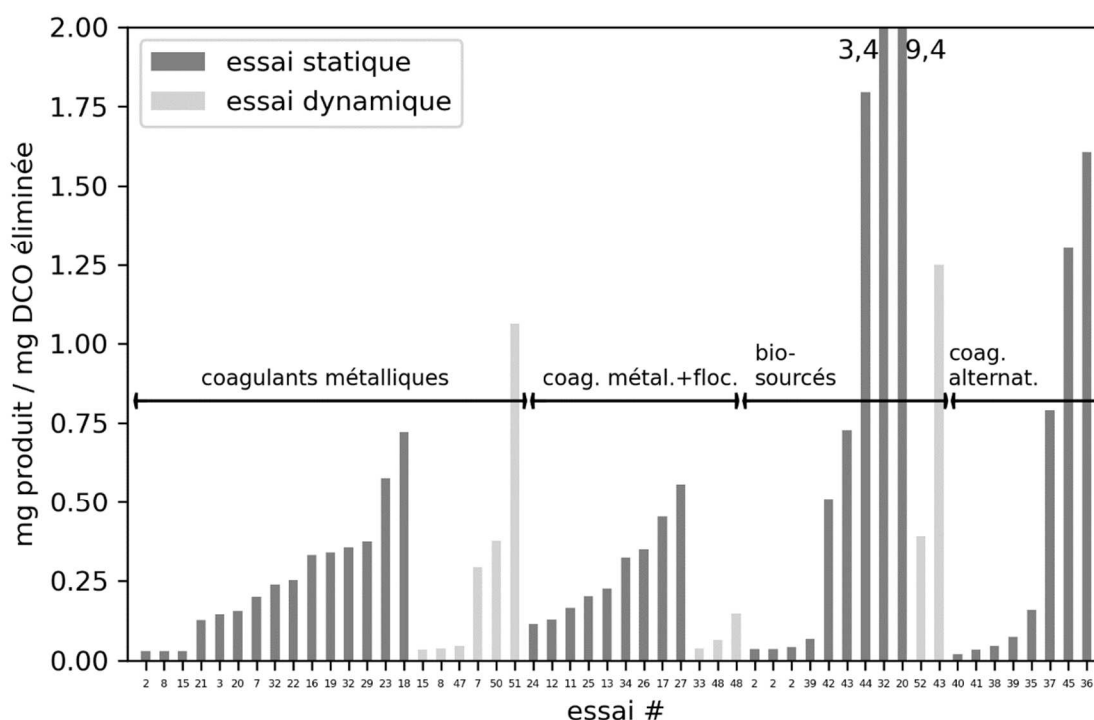


Figure 4. Comparaison du ratio quantité de coagulant ajoutée par mg de DCO éliminée dans les différents essais. Pour les coagulants métalliques, le poids du produit correspond à la molécule active (FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

1.2.1. Paramètres optimaux et performance de la DPA

1.2.1.1. Impact de l'ajout de flocculant et du pH

La plupart des flocculants ont été testés avec du chlorure de fer ou de l'alun et sont des polyacrylamides à charge anionique ou cationique. L'impact des flocculants sur l'élimination des MES est marginal, mais peut être significatif sur la DCO_f et le PT (Aiyuk et al. 2004, Alameddine et al. 2021, Dong et al. 2019). Toutefois, les études considérées n'ont pas fourni suffisamment d'informations pour élaborer un impact du poids moléculaire du flocculant ou de la densité de charge sur l'efficacité de l'élimination. En outre, même si l'impact du flocculant n'est pas visible sur les performances d'abattement, plusieurs auteurs suggèrent de considérer d'autres indicateurs tels que la vitesse de formation et la structure des floes, la compacité de la boue et la vitesse de décantation (Aiyuk et al. 2004, Nacheva et al. 1996).

Les coagulants métalliques entraînent le plus souvent une légère acidification du pH des eaux traitées (Zhao et Li 2019), quelques études montrent que le pH idéal des eaux usées brutes doit se situer autour de la neutralité (Guida et al. 2007, He et al. 2016, Zheng et al. 2021) aucune ne reporte le besoin de réaliser un prétraitement du pH des effluents bruts à traiter au préalable.

1.2.1.2. Influence de la nature des eaux usées traitées

Toutes les études sélectionnées traitent des effluents domestiques bruts, mais les concentrations des effluents sont très variables d'une étude à l'autre, couvrant la gamme comprise entre 100 et 1500 mg/L. Il existe une forte corrélation entre les concentrations de DCO_t et de MES de l'effluent et les performances de captage de DCO_t et de MES indépendamment de l'échelle des expériences et du produit utilisé (Figure 5).

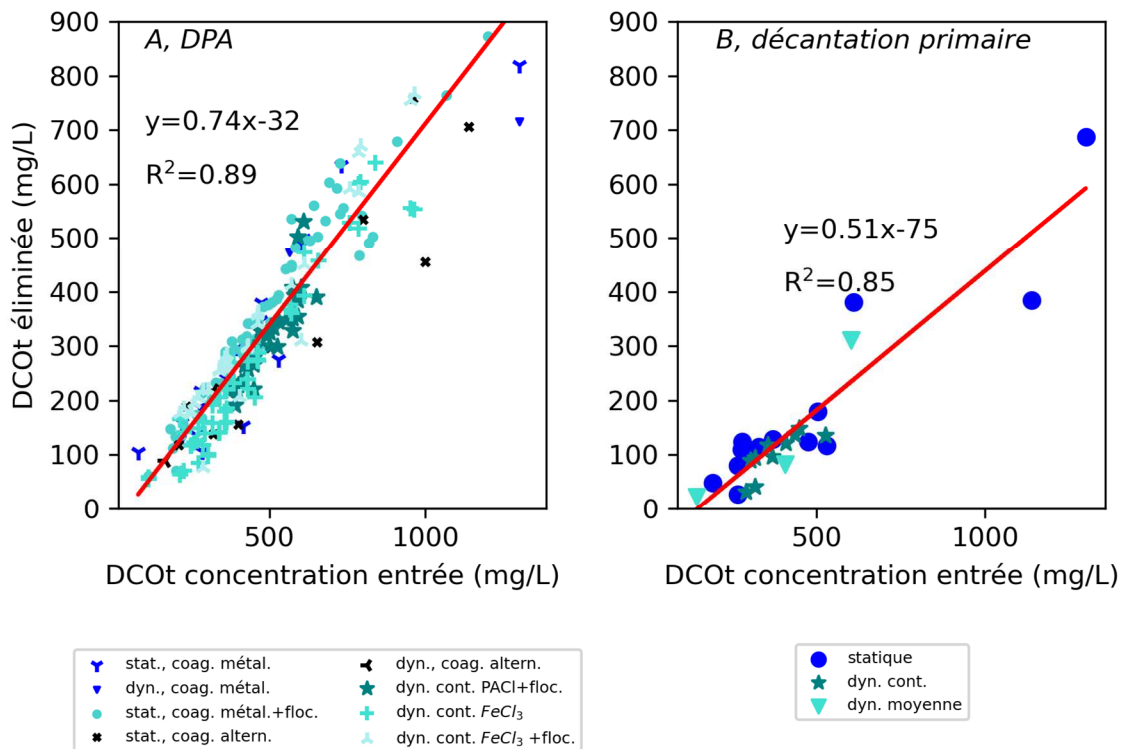


Figure 5. Performances d'abattement en DCOt de l'ensemble des résultats disponibles pour les essais en DPA et en décantation primaire seule

Les coagulants augmentent l'élimination de la DCO particulaire (DCOp), ainsi que celle de la DCO colloïdale (DCOc), ce qui augmente l'efficacité de l'élimination de la DCOt. Pourtant, aucun des articles évalués n'a fait la distinction entre les trois fractions de DCO (DCOp, DCOc et DCO_f), comme le proposent par exemple Mamais et al. (1993) ; seuls quelques articles ont considéré deux fractions, DCOp (>0,45 µm) et DCO_f (<0,45 µm). Dong et al. (2019) ont trouvé des différences claires dans la performance des produits floculants polymériques sur l'élimination de la DCO soluble (DCOf) dans les jar test, et dans les essais en continu. Dong et al. (2019) concluent également, après avoir surveillé une installation à grande échelle de DPA pendant un an en utilisant trois combinaisons de produits différentes, que l'élimination de la DCO_f dépend en partie de la concentration d'entrée et de la saison ; plus la concentration d'entrée est élevée et plus la température est élevée, plus l'élimination semble importante. L'ajout de polymère (PACl ou Polyacri-) est particulièrement intéressant pour améliorer le pourcentage de capture de la DCOt lorsque l'effluent est dilué, par exemple en période de fonte des neiges.

1.2.1.3. Influence des paramètres opératoires,

Le mode d'injection et de mélange des produits coagulant/floculant peut avoir un impact sur les résultats d'épuration observés. La plupart des études statiques ont suivi le protocole de jar test de la norme ASTM. Plusieurs études ont évalué l'effet de la variation des paramètres du protocole. Ils ont examiné, par exemple, l'impact des variations de la vitesse d'agitation et de la durée des phases de mélange rapide et de mélange lent, ainsi que du temps de décantation. Les résultats semblent être principalement influencés par le coagulant utilisé ; alors que Beltrán-Heredia et Sánchez-Martín (2009) n'ont trouvé aucune différence significative pour les phases de mélange modifiées lors de l'utilisation de Tanin, Alameddine et al. (2021) ont étudié trois coagulants métalliques et ont montré que des différences significatives pouvaient également se produire en fonction des doses de coagulant et des paramètres étudiés. Al Umairi et al. (2021) ont obtenu des résultats similaires pour la combinaison de K₂FeO₄ et d'un polymère. Des études portant sur différents temps de décantation ont montré que l'augmentation des temps de décantation au-delà de 30 à 40 min n'influence pas considérablement l'efficacité de l'élimination (Luo et al. 2014, Neupane et al. 2008).

Une seule étude dynamique propose un test paramétrique sur les paramètres opératoires. Hameed et al. (2018) ont fait varier le temps de rétention hydraulique (HRT) dans le décanteur primaire de 39 à 100 min. Les meilleures efficacités d'élimination des MES, DCO et TP avec l'ajout de 35 mg/L de Tanin ont été atteintes à un HRT de 55,5 min, et n'ont pas pu être augmentées davantage avec des HRT plus longues (71 et 100 min). Il convient toutefois de mentionner que Hameed et al. (2018) ont travaillé avec des eaux usées extrêmement diluées (concentrations d'entrée de DCOt de 165 à 206 mg/L).

Les autres études semblent avoir été menées sur des configurations standard ou des dispositifs de décantation lamellaire avec des systèmes de coagulation/floculation standard respectant les valeurs de dissipation d'énergie des pales d'agitation. Taboada-Santos et al. (2020) ont utilisé des temps de séjour très courts dans le décanteur, d'environ 30 minutes, alors que toutes les

autres études fournissant des données sur ce sujet ont choisi des temps de séjour supérieurs à 1 heure (Bezirgiannidis et al. 2019, Dong et al. 2019, Jiménez-Cisneros et Chávez-Mejía 1997, Sánchez-Martín et al. 2010, Shewa et al. 2020). Cependant, peu d'informations sont disponibles concernant les modes d'injection des produits (sous forme liquide ou solide) ou la nature des dispositifs de mélange.

1.2.2. Boues produites et sur leur potentiel de valorisation

Dans une logique de valorisation, la capture de carbone par DPA n'a d'intérêt que si les boues produites permettent d'augmenter la production de méthane par rapport à des boues primaires conventionnelles (Ødegaard 2016). Si un coagulant ou un flocculant inhibe la méthanisation, son utilisation est contre-productive pour l'ensemble du processus. Par exemple, l'utilisation de l'aluminium, en particulier du PACl, semble réduire la production de méthane malgré l'amélioration de l'efficacité de la capture. Cette toxicité a été signalée dans plusieurs études (par exemple, Diamantis et al. 2013, Shewa et al. 2020).

La moitié des études qui ont estimé le potentiel en biométhane des boues de DPA ont montré que 33 à 51 % de la DCO à l'entrée pouvait être convertie en méthane, ce qui est conforme à une étude de synthèse estimant un taux de conversion moyen de 39 % pour la décantation primaire améliorée (Wan et al. 2016).

Cependant, plusieurs références font état de taux de conversion nettement plus faibles (5,3 à 22,2 %). Les raisons de ces différences ne sont pas évidentes. Certaines études ont montré que la production de boues avec de fortes doses de coagulant métallique ($[Fe] > 20$ mg/L) peut conduire à une diminution du potentiel méthane à de faibles charges d'eaux usées (Dentel et Gossett 1982), ce qui est également montré par les résultats de Diamantis et al. (2013), mais Taboada-Santos et al. (2019) ont cependant atteint de très bons résultats avec 43 à 52 mg/L de $FeCl_3$.

Ces résultats peuvent toutefois être relativisés puisque la mesure de BMP peut être assez variable selon les protocoles appliqués et l'ensemencement réalisé, les valeurs obtenues peuvent varier d'un facteur de 1 à 5 (Shewa et al. 2020).

L'analyse paramétrique des coûts associés à la capture du carbone par la DPA, à la valorisation par biodigestibilité et donc à la revente de CH_4 donne une image claire des coûts OPEX et CAPEX (De Feo et al. 2008). Les besoins énergétiques de l'étape de coagulation et de floculation peuvent être estimés à 0,010 et 0,0003 kWh.m⁻³ d'eau traitée, respectivement (Diamantis et al. 2011).

La mise en œuvre d'un module d'injection de produits (coagulation + floculation) permettant la DPA est tout à fait envisageable sur des installations disposant d'un système de décantation primaire (Dong et al. 2019, Shao et al. 1996). L'estimation des coûts de la mise en œuvre de la DPA est souvent limitée aux coûts des réactifs (Aiyuk et al. 2004, Bezirgiannidis et al. 2020).

Diamantis et al. (2013) et Taboada-Santos et al. (2019) ont estimé les OPEX résultants des coûts pour les réactifs et le traitement des boues compensés par les revenus issus de la combustion ou production d'électricité à partir de biogaz. Cela représente, un coût supplémentaire de ~0,06 €/m³ d'eaux usées traitées par rapport à un traitement primaire classique dans les deux études. Toutefois le gaz n'est pas racheté tel quel après traitement et

injection dans un réseau de gaz naturel. Dans Diamantis et al., (2013) il est brûlé et uniquement utilisé pour chauffer un digesteur qui n'était pas implanté avec la décantation primaire pour une STEP de 2000 EH. Dans Taboada-Santos et al. (2019) il est utilisé dans un générateur. Dans les deux cas le calcul ne prend pas en compte l'économie de traitement réalisé sur les traitements en aval de la DPA.

Diamantis et al. (2013) ont également fait une hypothèse sur le CAPEX d'une petite station d'épuration (2000 EH) et ont estimé à 0,03 €/m³ d'eaux usées traitées. Dans des conditions réelles, Budych-Gorzna et al. (2021) ont testé l'impact du dosage de sulfate de fer sur la digestion des boues. Malgré les coûts du coagulant, les auteurs ont calculé une réduction nette des coûts du processus de traitement, qui a été largement influencée par la réduction des coûts de déshydratation des boues en raison de l'augmentation du ratio boues primaires/boues activées résiduelles et d'une concentration plus faible de solides volatils dans les boues digérées, ce qui a permis d'améliorer la déshydratabilité.

La capture de carbone en tête de station a un impact très important notamment sur la dénitrification nécessaire en aval. Budych-Gorzna et al. (2021) ont observé une augmentation de la concentration de nitrates dans l'effluent (en moyenne 5,8 mg/L contre 3,5 mg/L sans DPA avec des rapports C:N de 7,2:1 et 9,4:1, respectivement). Si l'on considère qu'il faut en moyenne 4 g de DCO biodégradable pour dénitrifier 1 g de N-NO₃, et que jusqu'à 75 % de la DCO est éliminée par le DPA, un procédé alternatif d'élimination de l'azote serait nécessaire pour atteindre les limites de rejet de l'azote total.

1.3. Conclusions, lien entre la revue de littérature et les objectifs du projet

Sur la base de cette revue de littérature, les conclusions suivantes peuvent être proposées :

- L'ajout de coagulants et de flocculants appropriés augmente généralement l'élimination de la DCO de 26 à 46% et des MES de 21 à 30% par rapport à la décantation primaire (différence décroissante avec l'augmentation de la concentration du flux entrant), avec une forte influence des concentrations du flux entrant de polluants sur l'efficacité globale de l'élimination.
- Les concentrations optimales de coagulants avec et sans flocculant ajouté étaient en moyenne pour FeCl₃ 16.05±8.94 mg Fe/L (n=13), pour l'alun 12.4±8.6 mg Al/L (n=7), pour les autres coagulants métalliques 23.0±17.1 mg ions métalliques/L et pour les coagulants bio sourcés 229.5±278.1 mg produit/L.
- Jusqu'à présent, aucune relation permettant de déterminer la dose équivalente de coagulants à base de polymères correspondant aux sels métalliques n'a été établie ; cependant, pour les coagulants biosourcés, la masse de produit nécessaire par g de DCO éliminé doit généralement être plus élevée que celle de sels de Fe ou d'Al.
- Les polymères pétro sourcés sont principalement utilisés comme flocculants, bien que certains d'entre eux puissent également être utilisés comme coagulants. Les flocculants augmentent par exemple les vitesses de décantation, mais peu d'effets ont été mis en avant dans les essais en jar test.
- L'augmentation de l'élimination de la DCO permet une exploitation plus importante du biogaz à partir des boues primaires. Cependant, des travaux supplémentaires sont nécessaires pour vérifier l'augmentation réelle.

- Il existe peu d'études dynamiques et peu d'informations sur le comportement des produits dans des conditions réelles, mais il semble les températures basses et la dilution soient les deux facteurs majeurs qui réduisent l'efficacité du captage (Dong et al. 2019).

Il est difficile de proposer des conclusions plus détaillées car la grande diversité des conditions des essais et des produits testés ne permet pas de généraliser les résultats. En outre, pour tous les essais, il y a un manque d'essais de référence (comparaison avec la décantation primaire). A notre connaissance, il n'y a pas d'études sur les digesteurs. Dans les études futures, le fractionnement de la DCO et en particulier l'élimination des matières colloïdales devraient être pris en compte car l'ajout de coagulants et de floculants a un impact important sur ce point.

Bien que la mise en œuvre à grande échelle de la DPA soit une option de modernisation économiquement intéressante pour les stations d'épuration, par exemple avec un processus de boues activées, l'impact sur les procédés en aval (principalement manque de carbone pour la dénitrification) doit être évalué.

Dans la première partie du projet CAPTURE plus de 50 produits coagulants ont été testés et les molécules les plus efficaces (en plus des sels de fer et d'aluminium) ont été sélectionnées. Les coagulants sélectionnés ont montré des affinités différentes selon les fractions polluantes considérées. En outre des différences de comportement ont également été relevées en fonction de la nature des effluents traités (concentrés ou dilués).

Dans la seconde partie du projet les essais ont été menés avec pour objectif principal :

-de tester l'ensemble des molécules floculantes (pétro ou bio sourcées) dans des conditions expérimentales similaires (coagulant et eau usée traitée identiques pour la majorité des essais) ;

-explorer les complémentarités entre coagulants pour maximiser les fractions retenues (colloïdale + particulaire) ;

-tester les meilleurs coagulants et floculants en conditions dynamiques en pilote et sur un dispositif de pleine échelle.

2. Matériel et méthode

L'ensemble des manipulations présentées ci-dessous ont été réalisées sur la plateforme expérimentale de la Feyssine. Cette plateforme expérimentale se situe à côté d'Aqualyon, la STEP traitant les eaux usées de l'est lyonnais (69). Cette proximité permet un approvisionnement en eaux usées en temps réel à différents stades de traitement. Pour les expérimentations de ce projet, l'eau usée utilisée a été préalablement dégrillée. Pour les essais jar test, le volume nécessaire à la manipulation a été prélevé au début de la manipulation et utilisé au maximum jusqu'à 3 heures après le prélèvement. Les essais de pleine échelle ont été réalisés au sein de la station d'épuration des eaux résiduaires de Saint-Fons.

2.1. Les essais statiques, Couplage de coagulant et essais sur les flocculants

Les essais jar-test ont été réalisés avec une série de 6, 7 ou 10 béchers de 1 L. Le contenu de ces béchers a été agité à l'aide d'une unité d'agitation (un banc de jar test) ayant une puissance uniforme pour l'ensemble des béchers. Un litre d'eau usée brute a été introduit dans chaque bécher. Une décantation primaire sans produit, a été réalisée comme référence pour chaque essai.

Deux types différents d'essais jar test ont été effectués :

COUPLAGE DE COAGULANTS	COMBINAISON DE COAGULANT/FLOCCULANT
<ul style="list-style-type: none">. Ajout simultané de FeCl₃ et du coagulant complémentaire- Phase de coagulation : 120 rpm pendant 1 min- Phase de floculation : 30 rpm pendant 20 min- Phase de décantation : retrait des pales de mixage, 0 rpm pendant 15 min	<ul style="list-style-type: none">- Ajout de FeCl₃ (coagulant de référence)- Phase de coagulation : 120 rpm pendant 1 min- Ajout du flocculant- Phase de floculation : 30 rpm pendant 20 min- Phase de décantation : retrait des pales de mixage, 0 rpm pendant 15 min

Après l'essai, un volume de 250 mL de surnageant a été prélevé dans chaque bécher à 3 cm en dessous de la surface et conservé au frigo dans l'attente des analyses.

Pour chaque type d'essais, les tests ont été effectués en deux étapes :

- 1) Choix du dosage : Chaque couplage ou combinaison de produits a été testé avec différentes doses déterminées lors de la phase d'étude précédente (voir Annexe 1) et de la littérature.
- 2) Choix du produit : Une fois la dose optimale déterminée, tous les produits ont été testés en même temps, avec la même eau brute. Des mesures de turbidité ainsi qu'un suivi visuel ont été réalisés pour chaque essai.

Un des intérêts qui s'ajoute à ces critères a été d'évaluer l'efficacité des produits en fonction de la concentration de l'eau brute. Dans la mesure du possible, les essais ont été réalisés pour deux eaux brutes différentes. Une eau prélevée en début de matinée avec une DCO d'environ 400 mg/L (turbidité environ 100 NTU), que l'on appellera charge faible et une eau brute d'une DCO d'environ 800 mg/L (turbidité environ 220 NTU) prélevée en début d'après-midi, que l'on appellera charge moyenne.

Tableau 2. Essais jar test: combinaison de coagulant-coagulant et coagulant-floculant: doses en mg/L

FeCl₃	0	5	10	15	20	25	30
Coagulant complémentaire	30	25	20	15	10	5	0

FeCl₃	15	15	15	30	30	30	
Floculant	0.5	1.0	1.5	0.5	1.0	1.5	

Des mesures de NTU, DCO, MES et pH ont été réalisées pour chaque essai. L'eau usée brute ainsi que les échantillons obtenus ont été analysés pour les paramètres suivants :

- La DCO a été mesurée à l'aide de microméthodes spectrophotométriques WTW C3/25 et C4/25, mesurée avec un spectrophotomètre WTW photoLab 6100.
- La DCOc a été mesurée par microméthode après filtration sur filtre cellulose à 1.5 µm de 20 mL d'un échantillon.
- La DCOff a été mesurée par microméthode après floculation et filtration sur un filtre cellulose à 0.45 µm de 20 mL de l'échantillon préalablement filtré à 1.5 µm. Pour la floculation 400 µL de chlorure de zinc ont été ajoutés, l'échantillon a ensuite été agité pendant 10 min puis laissé au repos pour décantation. Le surnageant est ensuite filtré à 0.45 µm.
- La DBO a été mesurée par méthode Oxitop.
- Les MES ont été mesurées par pesée et filtration. L'échantillon a été filtré à l'aide d'une pompe à vide sur un filtre de verre (~0.7 µm). Le filtre et les matières solides retenues par le filtre ont été séchés pendant 24h minimum dans un four à 105°C puis pesés. Les MES sont alors la masses de matières retenues par le filtre/volume de surnageant filtré.
- La turbidité a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre WTW Turb 430IR.
- Le pH a été mesuré à l'aide d'un pHmètre WTW ProfiLine 3310.

Pour les essais de caractérisation des floculants deux analyses complémentaires ont été réalisées pour mieux caractériser les boues formées : la vitesse de décantation et la déshydratabilité des boues :

- La vitesse de décantation a été déterminée par l'observation des béciers en phase de décantation et par la mesure du temps écoulé jusqu'à ce que la plupart des particules soient décantée et qu'aucun mouvement de floc ne puisse être observé.
- la déshydratabilité des boues a été estimée par le temps de succion capillaire (TSC) qui a été mesuré à l'aide d'un dispositif Triton (Electronics Ltd, Dunmow, Essex, UK) et selon le protocole standard proposé par Dichtl et Kopp (2001).

2.2. Les essais dynamiques : le système pilote de DPA pilote de la plateforme de la Feyssine

Le pilote de DPA était composé d'un réservoir de mélange rapide de 1,5 L (HRT de 1,5 min à 120 rpm) suivi d'un réservoir de floculation de 12 L (HRT de 12 min à 30 rpm) et enfin d'un clarificateur de 44 L (Figure 6, Annexe 3). Le système a fonctionné avec un débit entrant de

40 L/h pour une durée allant jusqu'à 48 h. La phase de coagulation (mélange rapide) a duré 1 min à 120 rpm, suivie de la phase de floculation (mélange lent) à 30 rpm pendant 20 min et d'une phase finale de décantation de 15 min. Le flux entrant utilisé pour alimenter le système provenait de l'entrée de la station d'épuration des eaux usées (STEP) adjacente "La Feyssine" (400 000 équivalents-habitants (EH)), desservant un bassin versant densément peuplé avec un réseau d'assainissement unitaire et l'influence de rejets industriels ponctuels.

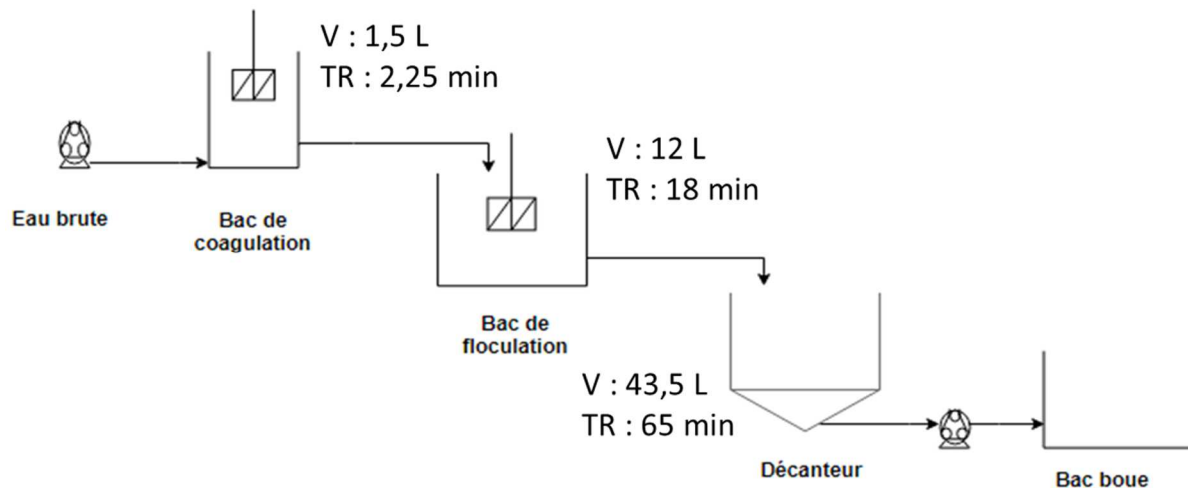


Figure 6. Schéma du dispositif expérimental de DPA

Les coagulants et les floculants ont été dilués de manière à atteindre la concentration cible dans les eaux usées par ajout continu de 10 ml de solution de coagulant / floculant par litre d'eaux usées à l'aide d'une pompe doseuse dans chaque réservoir. Les boues décantées dans le décanteur ont été extraites à intervalles réguliers à l'aide d'une pompe péristaltique.

Deux sondes S::CAN ont été placées à l'entrée et à la sortie pour mesurer la DCO totale (DCOt), la DCO soluble (DCOs) et les solides en suspension (MES). La sonde S::CAN pour la mesure du débit sortant a d'abord été placée dans le déversoir du clarificateur (essais en 2020 et 2021). La sonde S::CAN a été positionnée dans un morceau de tuyau en plexiglas (0,2 m de diamètre) scellé en sortie de décanteur à partir de fin de 2021 pour réduire au maximum les interactions dans le décanteur lors des séquences de nettoyage.

Des échantillons instantanés ont été prélevés régulièrement pour l'étalonnage de la sonde. Les valeurs ont été enregistrées à des intervalles de 5 min (2020 et 2022) et de 10 min (2021).

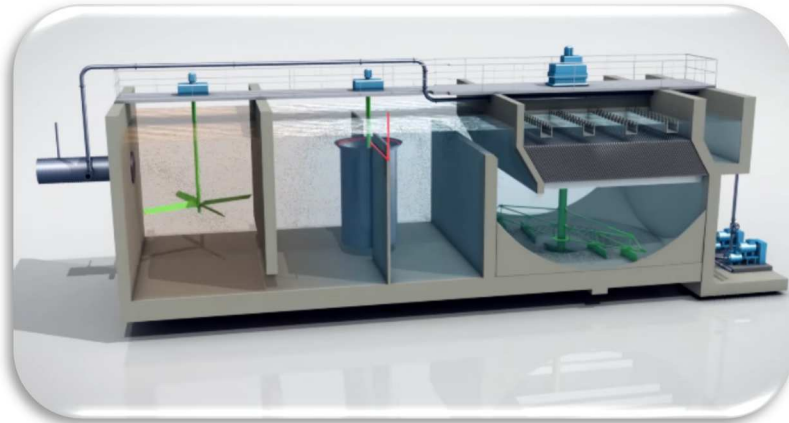
Des combinaisons de produits coagulants et floculants ont été sélectionnées sur la base des essais préliminaires en jar test et comparées aux essais avec décantation primaire uniquement et aux essais utilisant uniquement du chlorure de fer comme coagulant sans floculant supplémentaire.

2.3. Les essais dynamiques : les essais pleine échelle sur le Multiflo® de la station d'épuration de Saint-Fons

Des essais à grande échelle ont été réalisés à la STEP de St Fons (France) dans une unité Multiflo® (traitant 1000 m³/h d'eaux usées brutes). Cette technologie dispose d'une chambre de coagulation, d'une chambre de floculation et d'un système de décantation lamellaire. Il est

généralement mis en fonctionnement par temps de pluie pour écrêter les pointes de débit en entrée de la station de Saint-Fons. Une unité de traitement a été équipée d'un système de suivi en temps réel (2 sondes UV-Vis S::CAN ont été placées en entrée et en sortie). Des prélèvements ponctuels ont également été réalisés pour suivre l'évolution des différentes fractions.

Les produits utilisés ont été fournis par le partenaire industriel du projet. Le contexte très complexe pendant la période de suivi n'a malheureusement pas permis de tester de produits issus des essais en pilote.



*

Figure 7. Schéma de l'unité de traitement Multiflo(R)

Des campagnes de suivi de 8 h ont été lancées, au cours desquelles les performances entrée/sortie étaient suivies en continu et couplées à des prélèvements ponctuels permettant de calibrer les sondes. Quelques échantillons de boues ont également été prélevés. Parmi les 6 campagnes de suivi lancées seules 4 sont exploitables, elles seront présentées dans ce rapport.

2.4. Traitement des données des sondes S::CAN

Les données des sondes S::CAN ont été importées dans Excel 2016. Les courbes de débit entrant et sortant ont été tracées pour une première analyse visuelle.

Une première compilation a été réalisée en retirant les données aberrantes (chute soudaine de la courbe d'un paramètre ou oscillation chaotique des valeurs). Pour remplacer les valeurs retirées, une moyenne des trois valeurs antérieures et des trois valeurs postérieures a été faite dans le cas où une valeur différait de plus de 20% de sa valeur précédente. Une deuxième correction a été effectuée pour réduire l'effet des courbes oscillantes en remplaçant les valeurs corrigées par des moyennes flottantes sur une heure.

Les concentrations de polluants de l'effluent brut varient au cours de la journée, avec des concentrations maximales le matin et vers le soir, et des concentrations décroissantes au cours de la nuit. Pour comparer les différents essais, une journée a été divisée en quatre périodes type de six heures (de 2 à 8 heures, de 8 à 14 heures, de 14 à 20 heures et de 20 à 2 heures). Les efficacités d'élimination des intervalles de 5/10 minutes ont été déterminées en respectant le temps de séjour dans le dispositif pilote (85 minutes), et l'efficacité d'élimination globale d'un intervalle de six heures a été calculée comme la moyenne des efficacités d'une seule étape.

3. Résultats de l'étude

3.1. Essais en mode statique

3.1.1. Essais avec les flocculants

Plusieurs molécules bio ou pétro sourcés peuvent être utilisées à la fois comme coagulant et comme flocculant. Toutes les molécules disponibles pouvant être utilisées en tant que flocculant (voir Annexe 1 – tableau 6) ont donc été testées selon un protocole standard.

D'après quelques essais initiaux et la revue de littérature, la concentration en flocculant autour de 1 mg/L semble le meilleur compromis alors que la concentration en flocculant semble avoir moins d'impact sur la performance d'enlèvement. La dose de FeCl₃ a été fixée à 26 mg/L de FeCl₃ (~ 9 mg/L de Fe, ce qui est assez proche de la valeur médiane de 16.05±8.94 mg Fe/L de la littérature). Ces doses sont en accord avec ce que l'on peut retrouver dans la littérature (Dong et al. 2019). Sur la base de ces conditions, 40 flocculants ont été testés au moins 5 fois entre 2020 et 2021 avec donc 26 mg/L de FeCl₃ et 1 mg/L pour chaque flocculants avec des contrôles en DPA sans flocculant et en décantation primaire simple.

Pour chaque essai les indicateurs suivants ont été mesurés:

- l'enlèvement de turbidité -%NTU (plus rapide que la mesure de DCO mais très fiable et bien corrélé à cette dernière);
- la vitesse de décantation des floccs;
- la déshydratabilité des boues selon le protocole CST;
- une estimation du potentiel de dégradabilité de la molécule selon un ratio DBO/DCO;
- et lorsque disponible le cout du produit (ramené à une utilisation en €/m³ d'effluents traités).

A l'instar de ce qui avait été fait pour les produits coagulants (voir Annexe 1), les résultats ont été traités en donnant des points selon chaque critère (Tableau 3) ce qui a permis de proposer une sélection des meilleurs produits.

Tableau 3. Critères d'évaluation de la performance des différents flocculants

Abattement DCO		Décantation (temps)		Biodégradabilité		Deshydratabilité		Prix	
%	points	Min	points	DCO/DBO	points	CST/MS	points	ct HT/m ³	points
>90	10	<1	10	45-49	10	0-4	10	0,30-0,39	10
85-89	9	2	9	40-44	9	5-9	9	0,40-0,49	9
80-84	8	3	8	35-39	8	10-14	8	0,50-0,59	8
75-79	7	4	7	30-34	7	15-19	7	0,60-0,69	7
70-74	6	5	6	25-29	6	20-24	6	0,70-0,79	6
65-69	5	6	5	20-24	5	25-29	5	0,80-0,89	5
60-64	4	7	4	15-19	4	>30	4		
55-59	3	8	3	10-14	3				
50-54	2	9	2	5-9	2				
45-49	1	10	1	0-4	1				
<45	0	>10	0						

Les moyennes des performances observées selon les 5 indicateurs sont présentées dans la Figure 8 par type de molécule. Les produits de type Polyacrylamide représente la majorité des produits disponibles sur le marché. Les flocculants diffèrent entre eux par leur masse molaire, leur charges et/ou fonctionnalités et par la nature de leur préparation (voir Annexe 1).

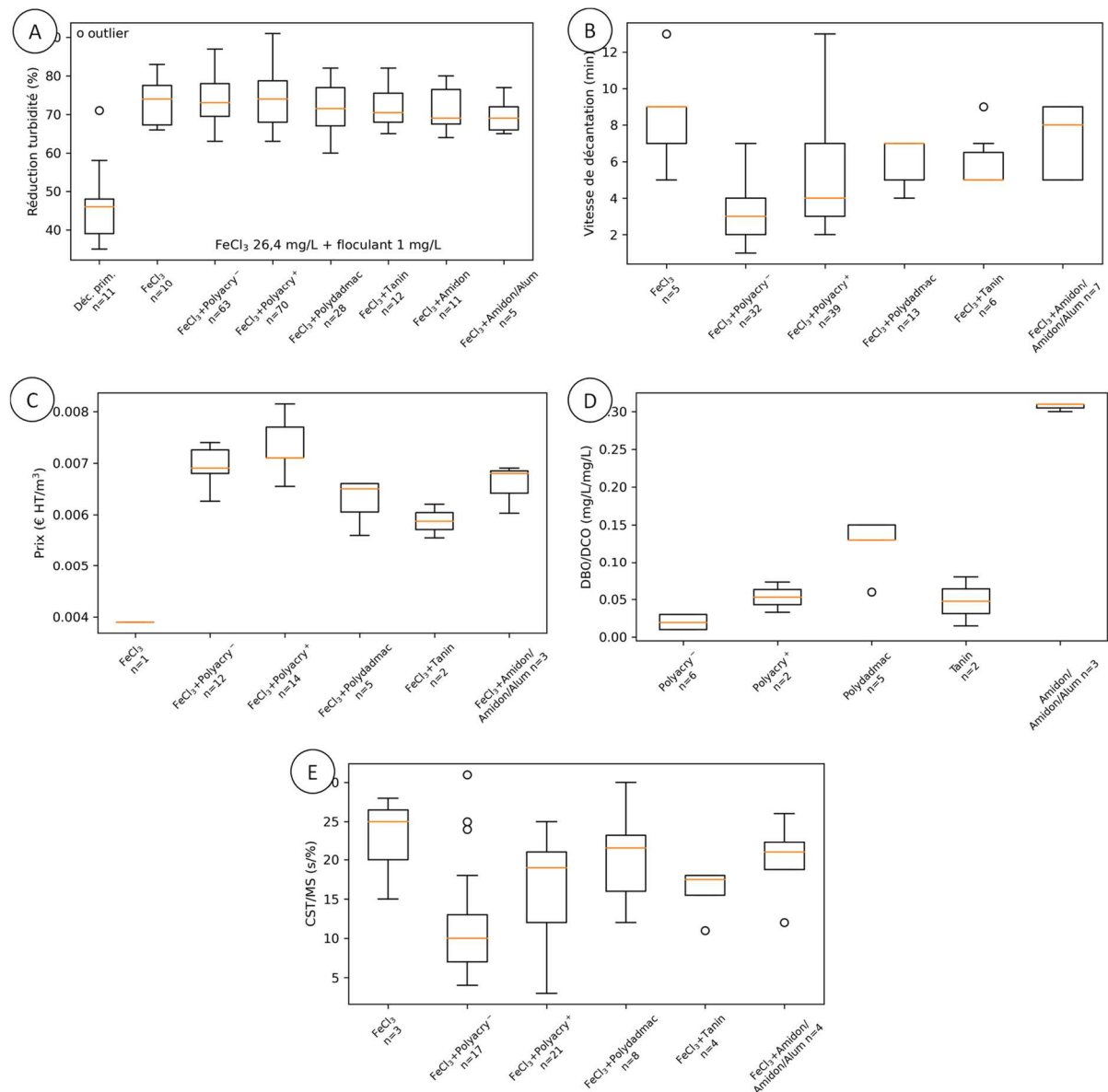


Figure 8. Comparaison des performances des différents flocculants pour la DPA

Toutes les performances d'abattement de la turbidité sont supérieures à une décantation primaire simple (Figure 8A), mais les différences entre avec ou sans ajout de flocculant sont très faibles. L'effet du flocculant est beaucoup plus clair sur la vitesse de décantation avec, malgré une grande variabilité selon les différents fournisseurs, un temps de décantation beaucoup plus court pour les polyacrylamides anioniques, un peu plus élevé pour les polyacrylamides cationiques et des performances moins élevées pour le Polydadmac et les produits bio sourcés (Figure 8B). On retrouve plus ou moins cette tendance sur le temps de succion des boues produites (Figure 8E), bien que cette mesure montre une grande variabilité.

La biodégradabilité est maximale pour les produits à base d'Amidon, et comparativement plus faible pour les tanins et les polymères pétro sourcés. En termes de couts, les polyacrylamides sont plus chers que le Polydadmac et les Amidons, les Tanins représentant l'alternative la plus économique.

Sur la base des résultats obtenus, plusieurs pondérations ont été proposées :

- Meilleure performance générale (qui considère tous les indicateurs et ajoute un poids équivalent à la vitesse de décantation et la déshydratation des boues qui semblent être les facteurs les plus différenciants):

$$Perf = \frac{\sum \text{points } \%}{Nbval(\text{points } \%)} + 0,4 \frac{\sum \text{points } \text{déc}}{Nbval(\text{points } \text{déc})} + 0,4 \frac{\sum \text{points } CST/MS}{Nbval(\text{points } CST/MS)}$$

Tableau 4. Liste des meilleures flocculants selon le calcul de performances moyennes

Fournisseur	(Réf)	Molécule	Perf
SNF	AN 923	Polyacry-	16,5
Adipap	Zetag 4145	Polyacry-	16,3
SNF	Fo 4190	Polyacry+	15,2
SNF	FL 5323	Tanin	14,1
Aquaprox	MFC 1024	Amidon/Alun	13,6
Kemira	C592	PolyD	13,6
Aquaprox	MFC 1022	Amidon	13,2

- Meilleure prix (qui met l'accent sur le cout du traitement en reprenant la note de performance générale):

$$Prix = Perf + 1,5 * \text{points } \text{prix}$$

Tableau 5. Classement des meilleures molécules selon le prix

Fournisseur	(Réf)	Molécule	Prix
SNF	AN 923	Polyacry-	27,0
Adipap	Zetag 4145	Polyacry-	26,8
SNF	FL 5323	Tanin	26,1
Aquaprox	MFC 7900 D	Polyacry+	25,5
SNF	FL 4820	PolyD	25,4
Aquaprox	MFC 1024	Amidon/Alun	24,1
Aquaprox	MFC 1022	Amidon	23,8

- La meilleure biodégradabilité (qui met l'accent sur l'indice DBO/DCO de chaque molécule en reprenant la performance générale):

$$Eco = Perf + 1,5 * \text{points } \text{biodég}$$

Tableau 6. Classement des meilleures molécules selon la biodégradabilité du produit

Fournisseur	(Réf)	Molécule	Eco
Aquaprox	MFC 1024	Amidon/Alum	24,1
Aquaprox	MFC 1022	Amidon	23,8
Adipap	KCG 750	Amidon	22,9
Aquaprox	MFC 1013	Tanin	16,3
Aquaprox	MFA 7130	Polyacry-	15,1
SNF	FL 4440	PolyD	19,4

En appliquant les pondérations proposées dans cette section, plusieurs listes des produits les plus intéressants ont été proposées selon les objectifs visés (Tableau 4, Tableau 5, Tableau 6).

Les polyacrylamides anioniques sont les polymères pétro sourcés les plus performants en association avec le FeCl_3 . La combinaison des deux produits est très répandue pour des applications autres que le traitement des eaux usées brutes et montrent que la complémentarité de charge est un facteur important.

Parmi les molécules bio sourcées, les tanins et le produit combinant Amidon et Alum semblent être les plus intéressants. Ces molécules semblent également être le meilleur choix en terme de couts de traitement. La combinaison de produits a d'ailleurs fait l'objet d'une étude complémentaire présentée dans la section suivante.

3.1.2. Essais de combinaisons de coagulants

Les coagulants étudiés ont des effets différents selon la fraction de DCO traitée. (voir Annexe 1 section 3.4.3 – Tableau 13). Sur la base de ces résultats une étude sur l'impact que pourrait avoir la combinaison de coagulants a été menée. Les hypothèses scientifiques étant que, 1) substituer une quantité de coagulant métallique par un polymère (possiblement bio sourcés) permet de réduire l'empreinte écologique du traitement; et 2) l'action cumulée des molécules permet d'améliorer les performances de traitement (ce qui revient *in fine* à réduire l'empreinte écologique). A notre connaissance c'est une approche qui n'a jamais fait l'objet de recherches publiés dans la littérature. Dans un premier temps la combinaison FeCl_3 / polymère a été testé sur une gamme large de concentration. Pour ce faire, sur une même eau usée brute, des essais de combinaisons en jar test allant de 0 à 40 mg/L de FeCl_3 (concentration max testée dans notre étude) couplé à des concentrations en polymère allant inversement de de 0 à 30 mg/L (gamme de concentration optimales déterminées au début du projet) ont été menées (voir Tableau 7). Après réactions, des analyses du fractionnement en DCO ont été réalisées.

Tableau 7. Concentrations des différents essais de combinaison de coagulants

N° Bécher	[FeCl_3] mg/L	[Poly.] mg/L
DC	0	0
FB	40	0
1	0	30
2	7	25
3	13	20
4	20	15
5	26	10
6	33	5

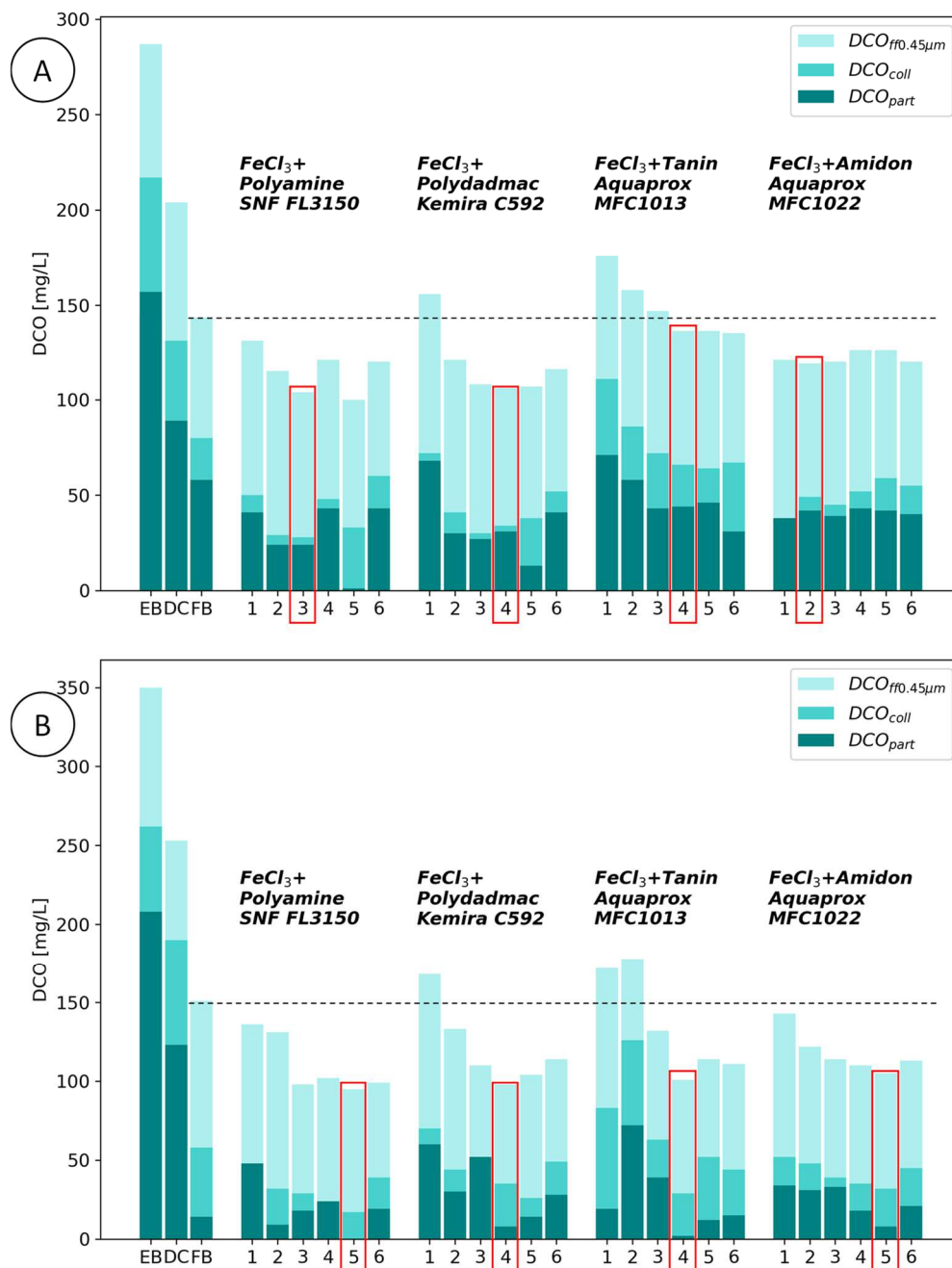


Figure 9. Histogramme cumulé des différentes fractions de DCO avant/après des essais avec des coagulants utilisés purs ou en mélange (voir Tableau 7). Eau usée brute de concentration A : 297 mg/L et B : 350 mg/L.

Les différences de performances pour un produit donné et entre les différentes concentrations ne sont pas très grandes et compte tenu de l'incertitude de l'analyse (DCO : ± 7 mg/L) on peut parfois conclure qu'elles sont similaires. Les performances de tous les produits et de tous les mélanges sont meilleures lorsque la DCO de l'eau brute est plus concentrée.

Seules la Polyamine et l'Amidon permettent d'atteindre un meilleur abattement que le $FeCl_3$ pur. Ces derniers sont d'ailleurs beaucoup plus performants que le $FeCl_3$ pour l'enlèvement des colloïdes. Il s'agit des produits suivants : Polyamine SNF FL 3150 et Amidon Aquaprox MFC 1022 (qui sera retiré du marché et donc remplacé par l'Amidon Adipap KCG 750 pour les essais dynamiques). D'une façon générale l'utilisation de mélanges semble presque

toujours permettre d'améliorer l'abatement par rapport à du FeCl₃ pur. Lorsque l'effluent est plus dilué la dose de polymère plus importante dans le mélange permet d'atteindre les meilleurs abattements. Dans tous les cas une petite dose de polymère (10 voir 15 mg/L) permet d'améliorer les enlèvements et de réduire à la fois les fractions colloïdales et particulaires par rapport à un traitement au FeCl₃ pur.

La fraction soluble n'est jamais réduite par le traitement de DPA, au contraire il semble parfois qu'elle augmente légèrement, ce qui peut être une conséquence de résidus de polymères qui restent en solution après injection et réaction. Cela reste toutefois très difficile à évaluer car les valeurs sont assez faibles et proches de l'ordre de grandeur de l'erreur de la mesure.

La nature de l'effluent traité semble avoir un impact majeur sur les performances des mélanges de coagulants, aussi afin de tester une gamme plus large de combinaison nous avons souhaité conclure cette expérience en testant d'autres molécules. Le mélange le plus performant indépendamment des polymères testés et de la qualité de l'eau était le N°4, nous avons donc appliqué ce ratio et testé les meilleurs polymères (voir Annexe 1, Tableau 10) avec un ratio FeCl₃ 13 mg/L et Polymère 20 mg/L.

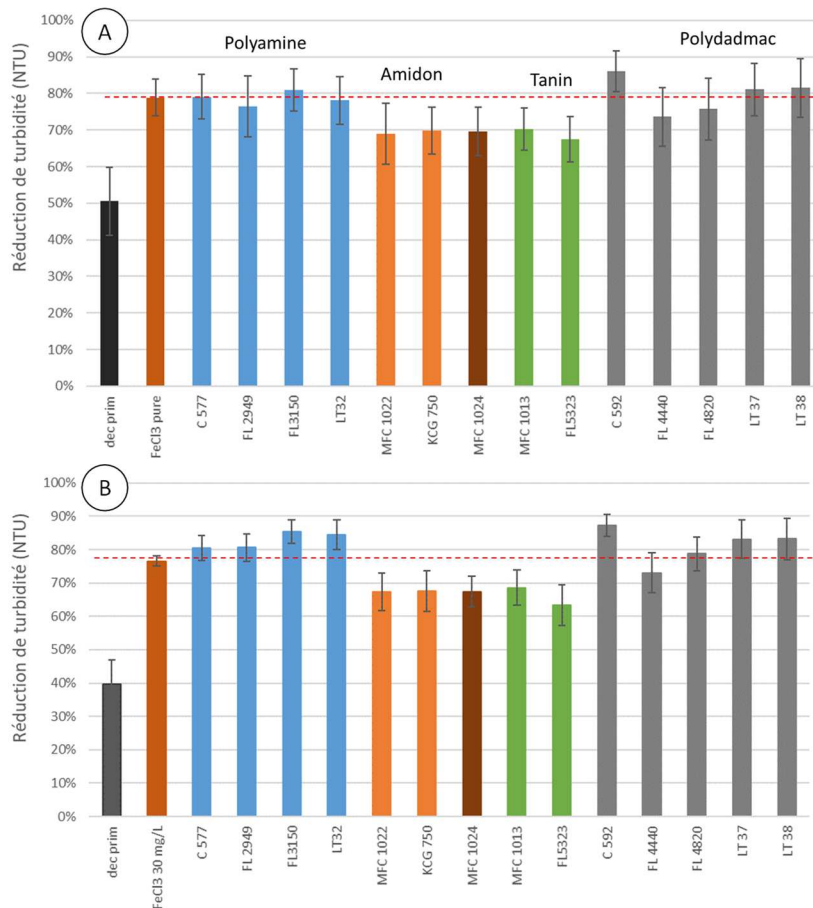


Figure 10. Essais en combinaison de coagulants (n=3), A eau concentrée DCO 600-700 mg/L. B eau légèrement diluée DCO 340 - 435 mg/L

Les essais réalisés en triplicatas (sur 3 effluents différents de concentrations équivalentes) n'ont pas permis de retrouver les performances observées lors des essais précédents avec les produits bio sourcés notamment les Amidons. Cela confirme l'influence potentielle de la

nature des eaux traitées. Sur ces essais, les Polyamines et les Polyadmacs couplés au FeCl_3 montrent une efficacité plus intéressante que le FeCl_3 pur. Cette efficacité est d'ailleurs plus intéressante lorsque les effluents sont légèrement dilués, ce qui confirme que les produits polymériques sont intéressants dans ces conditions de traitement.

3.1.3. Conclusion, orientation des choix de produits pour les essais dynamiques

Les différents flocculants ont été testés dans des conditions similaires et les plus intéressants semblent être les polyacrylamides anioniques. Un classement a été proposé sur la base des essais réalisés en conditions similaires. Les molécules polymériques flocculantes n'ont toutefois pas été testées avec d'autres coagulants polymérique. Ce choix s'explique par le fait que la plupart des coagulants polymériques ont des capacités de floculation et que le mélange coagulant polymérique – flocculant polymérique n'est pas préconisé par les fournisseurs.

Les produits présélectionnés lors de la première partie du projet ont été testés de nouveau avec succès en combinaison avec le chlorure de fer. La mise en œuvre de ces résultats à pleine échelle nécessitera toutefois un travail de mise au point de formules combinées auprès des différents fournisseurs car les équipements en place ne seront pas adaptés à un mélange et un dosage précis de ces coagulants. Un mélange amidon/Aluminium (société Aquaprox) est d'ores et déjà disponible sur le marché et montre des performances intéressantes sur des eaux usées brutes ce qui laisse entrevoir un développement potentiel de cette approche à court terme.

3.2. Essais en conditions dynamiques

3.2.1. Essais dans le dispositif pilote – plateforme de la Feyssine

3.2.1.1. Performances globales

Les essais dans le dispositif pilote avaient pour objectif de tester les meilleurs coagulants et les meilleures combinaisons coagulants-floculants (sélectionnés en jar test) dans des conditions dynamiques. La finalité étant de voir le comportement des différents produits face au changement de composition de l'effluent à traiter au cours du temps et dans des conditions réelles. Les concentrations cibles étaient d'environ 30 mg/L par coagulant et 26,4 mg/L pour le FeCl₃ avec ajout de 1 mg/L de floculant. L'objectif initial était de mettre en œuvre 11 essais en triplicatas pour tester les combinaisons suivantes:

- Décantation primaire (référence),
- DPA avec FeCl₃ seul (référence pour l'impact des floculants),
- 4 DPA avec les meilleurs coagulants pétro et bio sourcés à savoir : Polydadmac, Polyamine, Tanin et Amidon,
- 5 DPA avec FeCl₃ combiné aux 5 meilleurs floculants Polyacrylamide anionique, Polyamine, Polydadmac, Tanin et Amidon.

Malheureusement cet objectif n'a pas été atteint, sur les 33 essais prévus sur la période initiale d'étude prévue de 12 mois (mai 2020, mai 2021) nous n'avons été capables d'en réaliser seulement 18 et ce malgré l'ajout d'une période d'essais supplémentaire de 3 mois à la fin du projet (avr.-juil. 2022). En effet, le second confinement, couplé à des problèmes récurrents du dispositif de pompage de la Station d'épuration de la Feyssine vers la plate-forme expérimentale ont considérablement réduit le nombre de jours d'expérimentations exploitables.

Tableau 8. Liste des essais réalisés dans le dispositif pilote de DPA et performances moyennes observées

Nature de l'essai	Date	Durée (h)	Floculant (1mg/L)	DCO entrée (mg/L)	DCO traitée (%)	T (°C)
Décantation primaire	21/09/2020	5	-	712 ± 29	21 ± 2	22
	13/04/2021	18	-	608 ± 97	33 ± 8	15
	23/05/2022	21	-	726 ± 136	60 ± 6	21
DPA avec FeCl ₃	15/12/2020	17	-	306 ± 98	26 ± 11	12
	02/06/2022	23	-	749 ± 178	60 ± 11	21
DPA avec Polyamine	26/07/2022	11		716 ± 90	73 ± 2	24
DPA FeCl ₃ + floc petro	28/05/2020	24	Polyacry-	796	69	20
	11/06/2020	12	Polyacry-	743 ± 176	62 ± 12	18
	16/06/2020	9	Polyacry-	1923 ± 737	79 ± 5	14
	07/07/2020	9	Polyacry-	685 ± 154	60 ± 4	18
	15/06/2022	24	Polyamine	796 ± 63	64 ± 3	22
	16/12/2020	48	Polyacry-	521 ± 38	43 ± 6	14
	01/03/2021	48	Polyacry-	647 ± 121	54 ± 7	15
	23/07/2020	9	Polydadmac	605 ± 133	48 ± 6	24
	12/04/2021	26	Polydadmac	572 ± 80	43 ± 5	15
DPA FeCl ₃ + floc bio	17/07/2020	9	Amidon	617 ± 130	52 ± 4	20
	21/07/2020	9	Tanin	724 ± 139	40 ± 15	27
	30/11/2020	5	Tanin	709 ± 70	40 ± 3	12

Les essais étaient généralement prévus pour durer 24 ou 48 heures. Dans 50% des cas cela n'a pas été possible, l'essai devant être stoppé avant son terme à cause de problèmes techniques, ce qui explique la disparité des durées étudiées.

Dans deux essais de décantation primaire la performance est bien en dessous de 40% qui représente généralement la performance observée dans la littérature pour des décanteurs primaires de pleine échelle (Figure 1). La taille du dispositif expérimental peut expliquer ces différences et cela sera pris en compte pour favoriser l'exploitation des résultats plutôt de façon relative qu'absolue. L'essai de décantation primaire du 23/05/2022 montre des performances inhabituellement élevées ce qui est vraisemblablement lié à la composition de l'effluent traité (très riches en DCO particulaire), qui sera l'objet d'une analyse spécifique dans cette section.

Deux des essais en décantation primaire améliorée montrent des performances supérieures ou égales à 60% (ce qui représente la cible de la DPA), toutefois l'essai du 15/12/2020 réalisé par temps de pluie et température basse montre des performances très faibles. Cela confirme les limites de l'utilisation du chlorure de fer sur effluent dilué qui ont été observées lors des essais statiques, et montre également l'influence potentielle de la température sur les performances de la DPA.

Cinq des neuf essais réalisés avec le FeCl_3 couplé à un flocculant polymérique ont permis d'atteindre une efficacité de plus de 60%, quatre ont permis d'atteindre entre 40 et 50% d'enlèvement de la DCO. L'usage de flocculant ne permet pas de conclure à une amélioration nette des performances du FeCl_3 contrairement à ce qui a pu être observé lors des essais statiques. On note toutefois une performance supérieure à la décantation primaire dans les conditions de l'étude. Les différences de performances entre les flocculants pétro sourcés n'est pas flagrante, l'évolution des conditions de l'essai telles que la concentration en DCO et la température de l'effluent traité semblent avoir plus d'influence.

Les performances des trois essais réalisées avec des flocculants bio sourcés sont plutôt groupées autour de 40%, en moyenne plus faibles que celles des flocculants pétro sourcés (>50% dans de nombreux cas).

3.2.1.2. Suivi de la dynamique des performances épuratoires

Les profils de concentration de DCO et de MES ont été suivis au cours du temps à l'aide des sondes sc::an (Annexe 4, Annexe 5). Trois essais ont été plus particulièrement sélectionnés (Figure 11) pour mettre en avant l'impact du flocculant par temps de pluie et comparer l'efficacité de flocculants pétro et bio-sourcés dans des conditions expérimentales similaires.



Figure 11. Suivi de la performance d'enlèvement de la DCOt et de la DCOf au cours de 3 essais sur le dispositif pilote : A Coagulant FeCl_3 26,4 mg/L, 15/12-16/12/2020, B Coagulant FeCl_3 26,4 mg/L, flocculant Polyacrylamide anionique AN923 1 mg/L, 16/12-18/12/2020 C Coagulant FeCl_3 26,4 mg/L, flocculant Tanin FL5323 1 mg/L, 30/11/2020

Lors de l'essai de DPA avec FeCl₃ du 15/12 au 16/12 2020 (Figure 11A), une chute soudaine de la concentration en DCOt de l'effluent brut intervient suite à un temps de pluie. Très rapidement la performance d'abattement s'effondre dès lors que la concentration d'entrée passe sous les 400 mg/L. Les conditions de l'essai réalisé le jour suivant sont très similaires, à la différence près que du polyacry- est ajouté en plus du FeCl₃ (16/12 au 18/12 2020). Un épisode de temps de pluie intervient au milieu de l'essai (Figure 11B), mais les performances semblent résister malgré une dilution de l'effluent d'entrée au-dessous de 400 mg/L. L'influence positive des polymères lors de dilution est confirmée en conditions dynamiques. Par ailleurs, l'essai réalisé quelques jours plus tôt avec du FeCl₃ et un Tanin flocculant (Figure 11C) ne montre pas de différence majeure en terme de performances (en moyenne 40%) par rapport à l'usage d'un flocculant petro sourcé. Dans des conditions expérimentales similaires la nature des molécules utilisées semble avoir moins d'influence que les conditions expérimentales elles-mêmes.

Les profils de la DCO_f sont similaires en entrée et en sortie. On note une très légère différence qui pourrait correspondre à l'abattement de la fraction colloïdale qui se trouve dans la mesure de la DCO_f (voir annexe 1).

Tableau 9. Comparaison des résultats obtenus à l'échelle pilote sur les 4 périodes de la journée (analyse de variance des profils de DCOt de l'effluent brut* à une voie avec test post-hoc de Tukey).

Groupe	Date	Horaire	Coagulant	Flocculant	DCOt entrée		MES/DCOt	DCOf/DCOt	T° + pluie
					(moy-mg/L)	Abattement			
a, d	01/03/2021	nuit	FeCl ₃	Polyacry	684	52%	0,38	0,34	15.2°C
a	02/03/2021	après-midi	FeCl ₃	Polyacry	725	53%	0,12	0,34	15.3°C
a, d	02/03/2021	nuit	FeCl ₃	Polyacry-	678	55%	0,13	0,34	15.3°C
a	02/03/2021	matin	FeCl ₃	Polyacry	705	56%	0,18	0,37	14.5°C
a	23/05/2022	nuit	-	-	708	59%	0,42	0,26	21.0°C
a	24/05/2022	nuit	-	-	736	59%	0,37	0,29	21.9°C
b, d	16/06/2022	petit matin	FeCl ₃	Polyamine	765	62%	0,62	0,3	22.0°C
b	24/05/2022	après-midi	-	-	777	62%	0,38	0,28	21.2°C
b	15/06/2022	nuit	FeCl ₃	Polyamine	777	63%	0,58	0,32	22.1°C
b	16/06/2022	matin	FeCl ₃	Polyamine	782	64%	0,59	0,34	22.1°C
b	26/07/2022	après-midi	Polyamine	Polyacry-	785	74%	0,45	0,43	24.0°C
c	16/12/2020	après-midi	FeCl ₃	Polyamine	585	41%	0,37	0,39	pluie, 13.8°C
c	17/12/2020	après-midi	FeCl ₃	Polyamine	602	44%	0,39	0,35	pluie, 14.4°C
c	12/04/2021	nuit	FeCl ₃	Polyadmac	611	45%	0,34	0,39	pluie, 14.8°C
c, h	03/06/2022	petit matin	FeCl ₃	-	578	48%	0,57	0,35	20.8°C
c	24/05/2022	petit matin	-	-	590	54%	0,35	0,31	20.9°C
d, a	01/03/2021	nuit	FeCl ₃	Polyacry	684	52%	0,38	0,34	15.2°C
d, a	02/03/2021	nuit	FeCl ₃	Polyacry	678	55%	0,13	0,34	15.3°C
d	02/06/2022	nuit	FeCl ₃	-	834	56%	0,59	0,34	20.9°C
d	25/05/2022	petit matin	-	-	668	56%	0,37	0,29	21.9°C
d, b	16/06/2022	petit matin	FeCl ₃	Polyamine	765	62%	0,62	0,3	22.0°C
d	26/07/2022	matin	Polyamine	Polyacry	647	73%	0,41	0,47	23.5°C
h	17/12/2020	nuit	FeCl ₃	Polyacry	493	40%	0,38	0,37	pluie, 14.1°C
h	13/04/2021	petit matin	FeCl ₃	Polyadmac	465	43%	0,32	0,41	14.6°C
h	02/03/2021	petit matin	FeCl ₃	Polyacry	486	46%	0,47	0,37	14.7°C
h, c	03/06/2022	petit matin	FeCl ₃	-	578	48%	0,57	0,35	20.8°C
h	18/12/2020	petit matin	FeCl ₃	Polyacry	473	51%	0,37	0,36	14.4°C

*Les données des profils de la décantation primaire du 13-14/04/21 étaient statistiquement différents de tous les autres et n'ont pas été classés dans ce tableau

L'hypothèse de départ était que les effluents d'entrée suivaient des variations journalières et que ces dernières pouvaient avoir un impact sur les performances des différents produits testés. Dans la mesure où les durées d'analyse étaient très différentes, une répartition des données disponibles par période de la journée a été réalisée afin de pouvoir les comparer statistiquement. Ainsi, lorsque les données étaient disponibles, l'ensemble des essais a été réparti en 4 périodes (de façon arbitraire) de 6 heures par jour:

- Le matin de 8:00 à 14:00,
- L'après-midi de 14:00 à 20:00
- La nuit de 20:00 à 2:00
- Le petit matin de 2:00 à 8:00

Pour chaque profil de DCOt de l'effluent brut sur une période de 6 heures selon la répartition proposée, un traitement statistique a été réalisé : l'analyse de variance à une voie avec test post-hoc de Tukey. Les résultats permettent de distinguer 5 groupes de profils de DCOt de l'effluent brut en entrée du dispositif pilote ayant des variances similaires. Toutes les données sont présentées dans le Tableau 9 (elles sont également représentées de façon graphique à l'Annexe 7). Les données de l'essai réalisé sur la période considérée (produits utilisés, concentration moyenne en DCOt, ratio MES/DCOt, ratio DCOf/DCOt et température et présence de pluie) ont également été ajoutées.

La première conclusion est qu'il n'y a pas de différence significative entre les périodes matin, après-midi et nuit. Seule la période petit matin (2:00-8:00) présente des profils similaires avec des effluents plutôt dilués (groupe h). La saison ne semble pas avoir d'influence majeure sur les différents profils, bien que la présence de pluie soit assez récurrente dans les profils du groupe c. Les groupes a, b et d sont assez similaires et comportent des similitudes quant à la présence de temps sec et de concentration de DCOt plutôt élevées. C'est d'ailleurs dans les groupes b, d et a que les meilleures performances d'enlèvement de la DCO ont été observées respectivement.

Lorsque le ratio MES/DCOt est élevé (>0.4) la décantation primaire atteint de bonnes performances (campagne de décantation primaire du 23/05 au 25/05/2022) et lorsque qu'il est combiné à un ratio DCOf/DCOt faible (~ 0.3) les meilleures performances d'abattement sont atteintes (groupe b). En revanche lorsque le ratio DCOf/DCOt est élevé, on observe l'inverse, (groupe h et c). Dans les essais continus présentés par Dong et al. (2019) et Shewa et al. (2020) sur la même installation à pleine réelle, l'ajout d'un flocculant a clairement permis d'améliorer les performances d'enlèvement. Les fractions colloïdales sont au cœur de ces différences d'efficacité et parvenir à les déstabiliser en conditions diluées est probablement facilité par l'ajout de polymères (en tant que coagulant et/ou flocculant). C'est un aspect qui sera abordé dans la section suivante.

La température des effluents représente vraisemblablement le dernier facteur d'influence puisque les températures les plus élevées sont toujours associées aux meilleures performances observées indépendamment de la nature du traitement (en dehors du groupe h). L'impact positif de la température sur la coagulation/floculation a été démontré (Xiao et al. 2008), bien que cela ne semble pas être le cas pour tous les produits (Beltrán-Heredia et Sánchez-Martín 2009). Cependant, la performance de décantation des particules elle-même semble être positivement influencée par des températures plus élevées (Rommel et Helmreich 2018).

3.2.1.3. Suivi du fractionnement entrée/sortie du dispositif pilote

Plusieurs échantillonnages instantanés ont été réalisés lors des différentes campagnes et analysés pour leurs fractions en DCO. Toutes les données disponibles sont présentées en Annexe 6. Le fractionnement des échantillons instantanés du 02/03/2021 (matin et après-midi) est assez représentatif et montre que l'enlèvement de la fraction particulaire est majoritaire et que la fraction colloïdale représente 10% de l'efficacité d'élimination globale. Une partie de la DCO floculée-filtrée est également traitée mais cela reste assez proche de l'incertitude sur la mesure de DCO (Figure 12). Ces résultats ont été comparés à la mesure de décantation primaire réalisée dans des conditions comparables (21/09/2020). Les performances d'abattement sont liées uniquement à la décantation des matières particulaires, on n'observe pas d'enlèvement des fractions colloïdales et solubles (Figure 12). La mesure de ces fractions est peu commune dans la littérature, toutefois des études parviennent à des conclusions similaires en se basant sur l'enlèvement de la fraction filtrée (DCOf) avec ou sans coagulant/floculant (Dong et al., 2019).

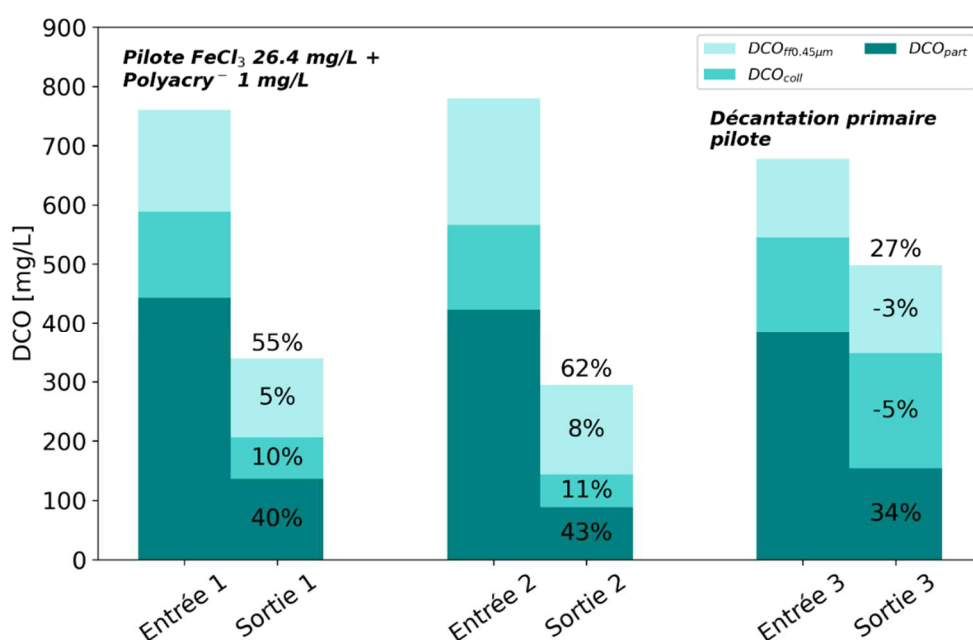


Figure 12. Concentrations à l'entrée et à la sortie des différentes fractions de DCO contributions à l'efficacité globale d'élimination essais du 02/03/2021 avec coagulant et floculant (essais 1 et 2) et décantation primaire le 21/09/2020 (essais 3).

Les essais réalisés avec le Polyamine (30 mg/L) combiné avec le Polyacry⁻ montrent les meilleures performances d'enlèvement (groupes b et d du Tableau 9). Le fractionnement de cet essai montre une élimination élevée de la DCOc sur le premier échantillonnage lorsque l'effluent est assez dilué (Figure 13). C'est un aspect récurrent dans nos essais, la performance des polymères pour l'enlèvement de la fraction colloïdale dans des conditions d'effluents dilués. Dans ce cas particulier l'essai a été réalisé avec une température d'effluent élevée ce qui a certainement joué un rôle. La combinaison la plus performante dans les autres essais est la combinaison de FeCl₃ avec une dose faible d'un autre coagulant, le Polyamine (1 mg/L). Malheureusement nous ne disposons pas de répliques pour ces deux combinaisons, il est donc difficile de formuler des conclusions solides.

Lorsque tous les essais réalisés avec une combinaison FeCl_3 – Polyacri- sont comparés, des variations dans les performances sont observées, même dans le cas de profils d'effluents d'entrée similaires (Figure 13). Plusieurs autres études présentent également des différences dans les résultats qui restent inexplicables (Bezirgiannidis et al. 2019, Dong et al. 2019). La composition des eaux usées, leur pH, leur dureté et la teneur en surfactants pourrait expliquer ces différences et représente des pistes de réflexions pour les travaux à venir (Guida et al. 2007).

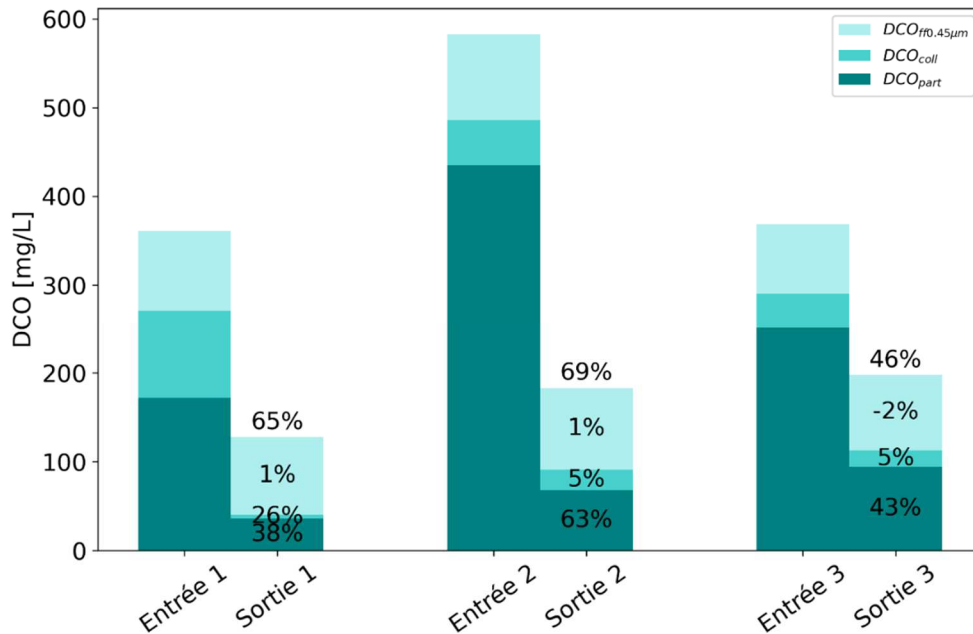


Figure 13. Résultats du fractionnement de la DCO de l'essai pilote du 26/07/2022 et du 27/07/2022 en utilisant la combinaison de Polyamine comme coagulant (30 mg/L) et de Polyacrylamide anionique (1 mg/L).

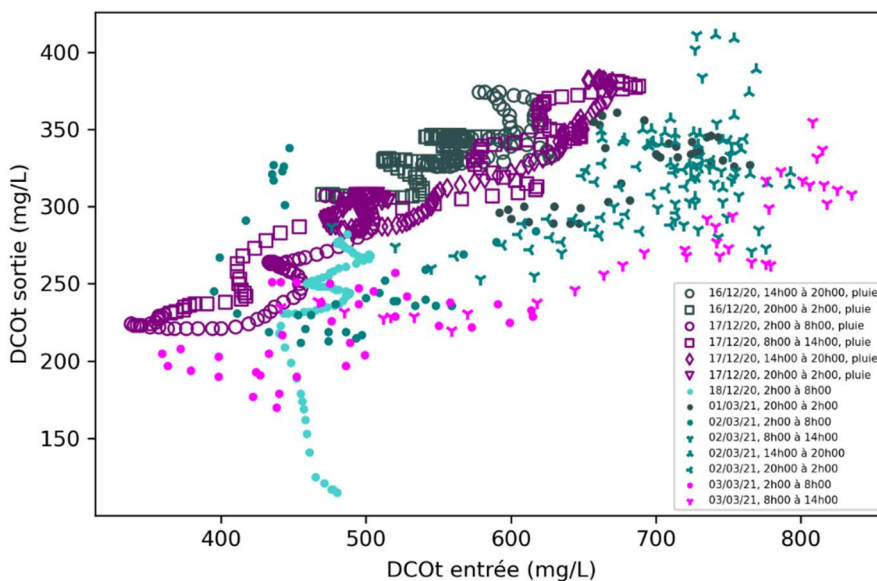


Figure 14. DCOt en entrée comparée à la concentration de sortie pour les essais avec ajout de chlorure de fer (26,4 mg/L FeCl_3) et d'un Polyacrylamide anionique (1 mg/L).

3.2.2. Résultats des essais à pleine échelle

La dernière étape du projet CAPTURE était la mise en place d'essais de pleine échelle au sein de la station d'épuration de Saint-Fons, supervisé par le partenaire industriel du projet (Saur). Le Multiflo® utilisé est équipé de d'une cuve de stockage d'Alum sous forme liquide et d'un système de préparation de floculant en poudre. Le planning initial prévoyait l'ajout d'une cuve complémentaire permettant d'injecter d'autres coagulants et d'utiliser le système d'injection de floculant en place pour tester d'autres molécules. Sur la base des résultats des essais statiques et dynamiques une stratégie a été proposée combinant essais coagulation-floculation et combinaison de coagulants (Tableau 10).

Tableau 10. Stratégie de test de DPA à pleine échelle

Essai n°	Produit 1	Conc. mg/L	Produit 2	Conc. mg/L
0	Al ₂ (SO ₄) ₃		AN 923	1
1	Al ₂ (SO ₄) ₃		AN 923	1
2	FeCl ₃	26,4	AN 923	1
3	FL 3150 (PolyA)	30	AN 923	1
4	KCG 750 (Amidon)	30	AN 923	1
5	FeCl ₃	26,4	C592 (PolyD)	10
6	FeCl ₃	20	FL 3150 (PolyA)	10
7	FeCl ₃	20	MFC 1013 (Tanin)	10
8	FeCl ₃	20	KCG 750 (Amidon)	10
9	FeCl ₃	26,4	FL 5323 (Tanin)	1

Malgré une mobilisation importante des équipes et des équipements de l'INRAE, les ressources humaines et matérielles du partenaire industriel nécessaires à la mise en place des essais de recherche n'ont pas été disponibles au cours de la période d'étude prévue dans le cadre du projet. Les besoins pour l'exploitation de la station ayant été très importants et naturellement privilégiés pour assurer la conformité des rejets.

Quatre campagnes ont malgré tout été réalisées avec les produits disponibles sur site cette section en présentera les principaux résultats.

Pour toutes les campagnes, les produits préinstallés à Saint-Fons ont été utilisés, soit l'alun combiné à un Polyacrylamide anionique. Les concentrations ajoutées sont légèrement variables bien que le système d'injection ne soit pas régulé (dosage en continu).

Les doses injectées étaient de 30 mg/L d'alun soit environ 7mg/L d'Al pour le coagulant et le floculant (Polyacri-) était dosé entre 1 et 2 mg/L. Ces doses sont comparables avec celles appliquées dans les essais menés en jar test et en pilote (bien que l'alun n'ait pas été testé systématiquement).

Pour toutes les campagnes un retour en tête parfois assez concentré a été observé et lié à des contraintes d'exploitation pendant la période considérée.

Tableau 11. Liste des campagnes de suivi et paramètres moyens mesurés

Date	Durée (h)	DCO entrée (mg/L)	Abattement (%)	pH		Cond (mS/cm)		T° (°C)
				in	out	in	out	
02/12/2021	7h40	842 ± 214	72 ± 6	6,97 ± 0,05	7,08 ± 0,18	1,12 ± 0,03	1,21 ± 0,03	15,7
09/12/2021	4h45	645 ± 62	67 ± 3	6,94 ± 0,04	7,02 ± 0,09	0,91 ± 0,04	0,95 ± 0,03	13,8
13/01/2022	6h30	1537 ± 452	68 ± 9	6,55 ± 0,06	6,87 ± 0,14	1,19 ± 0,08	1,30 ± 0,07	14,2
23/03/2022	7h20	410 ± 23	71 ± 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14,1

Les mesures du 13/01/2022 montrent des valeurs d'entrée extrêmement élevées pour les MES, et la DCO. Elles étaient même hors de la gamme des sondes (max. pour la DCO : 1500 mg/L). C'est pourquoi les résultats de cette campagne sont à prendre avec précaution.

Le pH et la conductivité ont été mesurés pour l'entrée et la sortie, ainsi que la température des effluents. Dans tous les cas une légère basification de l'effluent intervient après le traitement ainsi qu'une légère augmentation de la conductivité. L'ajout d'alun a pour conséquence la consommation d'une part d'alcalinité de l'effluent aussi la basification est assez surprenante, une légère acidification aurait dû être observée. A ce jour nous n'avons pas connaissance de l'ajout d'une source de base pour maximiser la coagulation/floculation. L'augmentation de conductivité (en moyenne 0.1 mS/cm) est en revanche assez logique et correspond à l'ajout de sels pour le traitement.

Les profils de concentration en DCO_t et en DCO_f pour les 4 campagnes sont proposés en Annexe 8. Ces profils montrent que la fraction de DCO_f est assez faible pour les 3 campagnes de l'hiver 2021-2022 comparativement à la DCO_t, en entrée de DPA l'effluent a une valeur constante autour de 100 mg/L ce qui est assez faible en comparaison des essais pilote où la concentration en DCO_f était autour de 200 mg/L. Des problèmes de retour en tête ont été signalés et compte tenu de l'ensemble des difficultés rencontrées, des investigations complémentaires seront nécessaires pour affiner l'exploitation des données recueillies et mettre en œuvre d'autres campagnes avec les produits ciblés.

3.3. BMP des boues et comparaison avec la décantation primaire améliorée

Deux essais de caractérisation des boues produites par DPA et procédé A ont été menés avec succès en parallèle permettant une première estimation de la valorisation de la DCO. Les paramètres expérimentaux sont présentés dans le Tableau 12. Le procédé A a fonctionné en continu, le pilote DPA a fonctionné 5 heures pour l'essai 1 et 48 heures pour l'essai 2. L'analyse de la BMP pour la DPA a été effectuée sur la totalité des boues récupérées pour l'essai 1, et sur les boues collectées pendant 4 h le même jour (matin) pour l'essai 2. En outre, le BMP des boues primaires (sans ajout de produits chimiques) a également été déterminée pour la DPA.

Tableau 12. Paramètres expérimentaux des essais parallèles pour le procédé A et la DPA

		Essai 1	Essai 2
Procédé A	débit traité [L/h]	750	600
	TSH du réacteur [min]	33	41
	charge organique F/M (kg DCO.kgMES-LM ⁻¹ .j ⁻¹)	15.2	11.8
DPA	débit traité [L/h]	40	
	Coagulant	FeCl ₃ (Fe 9.1 mg/L)	
	Floculant	Tanin (1 mg/L)	Polyacrylamide anionique (1 mg/L)

Les résultats de l'analyse BMP présentés dans le Tableau 13 montrent des performances de conversion de DCOt en méthane allant de 14 à 35%. Wan et al. (2016) ont estimé une valorisation de 39% pour le procédé A et de 43% pour la DPA, le maximum atteint dans cette étude étant de 26% et 35%, respectivement.

Pour le pilote de DPA, les essais en décantation primaire sans ajout de produits ont permis de rediriger 32 % de la DCOt entrante dans les boues avec une charge entrante de 30 g/h en moyenne pendant l'essai, conduisant à une valorisation totale de 18 % sous forme de CH₄. Wan et al. (2016) ont estimé à 26 % la valorisation de la décantation primaire. Cela met en évidence les limites de l'installation pilote qui ont été décrites dans la section 3.2.1.

Alors que la charge d'entrée moyenne de la DCOt par heure est similaire dans tous les essais, la redirection et la valorisation de la DCO augmentent comme prévu avec l'utilisation d'un coagulant et d'un floculant. Le Tanin (polymère biosourcé) n'atteint cependant pas le niveau de performance du Polyacri- (polymère petrosourcé). Le prix du marché au moment de l'évaluation (été 2021) pour la combinaison de FeCl₃ et du Tanin choisi était de 0,56 ct/m³ d'eaux usées traitées contre 0,68 ct/m³ pour la combinaison avec le polyacrylamide.

Tableau 13. Performances de redirection du carbone dans les deux essais

	DCOt entrée (g/h)	% de DCOt de l'entrée vers les boues		% de DCOt en entrée converti en CH ₄	
		Procédé A	DPA	Procédé A	DPA
Essai 1	26	23	44 ± 4	14	28.5 ± 1.5
Essai 2	28	29	57.5 ± 1.5	26	35 ± 1

La DPA a permis d'obtenir des rendements d'élimination plus élevés que le procédé A pour les mêmes concentrations d'entrée et est plus facile à mettre en œuvre. Néanmoins, les coûts supplémentaires des produits chimiques ainsi que l'empreinte environnementale des composés restant dans les boues traitées doivent être pris en compte.

Le potentiel de biométhane a été déterminé avec succès pour la décantation primaire et deux combinaisons de produits.

4. Conclusion

Cette étude a permis de sélectionner les meilleures combinaisons de produits (couplant FeCl_3 et molécules organiques) de quatre fournisseurs et de les tester sur des eaux usées brutes en conditions dynamiques et statiques.

Les molécules ont un mode d'action différent selon la nature de l'effluent et les fractions considérées. Les résultats confirment que l'utilisation combinée d'un mélange de coagulants permet de réduire l'empreinte écologique tout en maximisant le spectre d'action sur différentes fractions avec une efficacité du FeCl_3 surtout sur la DCOp et un atout certain des polymères pétro et bio sourcés sur les fractions colloïdales et l'amélioration des paramètres de décantation (vitesse de décantation des floes et temps de succion capillaire).

La variation journalière de la qualité des effluents n'a pas représenté un problème majeur pour les essais de DPA en pilote, bien qu'une légère dilution peut intervenir la nuit.

Les fluctuations liées aux conditions environnementales représentent en revanche des paramètres d'influence majeurs. Lorsque l'effluent est très riche en DCOp avec des ratios $\text{MES}/\text{DCOt} > 0.5$ (retours en tête, surcharge organique liée à des effluents industriels etc.) la différence de performances entre les produits coagulants ne semble pas significative et l'amélioration par rapport aux performances de décantation primaire conventionnelle pourrait ne pas se justifier en termes de coûts de traitement. Lorsque les effluents sont dilués ($\text{DCOf}/\text{DCOt} > 0.35$ et/ou froids $T^\circ < 15^\circ \text{C}$) l'utilisation de combinaison de coagulants ou de FeCl_3 avec un flocculant organique permet d'améliorer sensiblement la capture de carbone. Dans ces conditions, les produits biosourcés sont toujours légèrement moins performants que les produits pétro-sourcés, ce qui, compte tenu de leurs prix au moment de l'étude, représente un frein à leur utilisation.

Les essais en combinaison de coagulants montrent un potentiel assez intéressant, une discussion sur l'opportunité de développement de produits mixtes (à l'instar de l'Alun/amidon d'Aquaprox) sera engagée avec les principaux fournisseurs de produits.

Les essais à pleine échelle ont montré la faisabilité du traitement mais les conditions expérimentales n'ont pas permis d'établir de grandes conclusions sur la redirection du carbone et le potentiel de valorisation en bio-méthane.

Il existe encore des recherches à mener sur les stratégies de dosages et de régulation pour permettre d'atteindre des niveaux de performances adaptés aux traitements en aval. En effet, il est tout à fait possible d'imaginer une cellule de DPA permettant de capturer le maximum de carbone tout en laissant assez de DCO (sous forme soluble) pour alimenter une unité de dénitrification.

Le couplage procédé A- DPA représente une stratégie qui permettrait de rediriger le carbone en tout temps tout en maintenant le procédé biologique. Cette approche pourrait également être l'objet de recherches dans le futur.

5. Références

- Aboussabiq, F. E., Yettefti, I. K., Amine, J., Socias-Viciano, M. D., Assobhei, O., 2014. COAGULATION - FLOCCULATION OF DOMESTIC WASTEWATER BY MOROCCAN CLAYS: REMOVAL OF ORGANIC MATTER AND SUSPENDED SOLIDS. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* 9(1), 33-42.
- Alameddine, M., Al Umairi, A.R., Shaikh, M.Z., El-Din, M.G. (2021) Bench to full-scale enhanced primary treatment of municipal wastewater under wet weather flow for minimized pollution load: evaluation of chemical addition and process control indicators. *Canadian Journal of Civil Engineering* 48(5), 470-481.
- Al Umairi, A.R., How, Z.T., Gamal El-Din, M., 2021. Enhanced primary treatment during wet weather flow using ferrate as a coagulant, coagulant aid and disinfectant. *Journal of Environmental Management* 290, 112603.
- Andreadakis, A.D., Kristensen, G.H., Papadopoulos, A., Oikonomopoulos, C., 1995. Two-stage chemical-biological treatment at Thessaloniki greater area WWTP — Experiences and potentials. *Water Science and Technology* 32(9), 75-84.
- Ang, W.L., Mohammad, A.W., 2020. State of the art and sustainability of natural coagulants in water and wastewater treatment. *J. Clean. Prod.* 262, 121267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121267>
- ASTM, 2019. ASTM D2035: Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water, ASTM Internation.
- Aiyuk, S., Amoako, J., Raskin, L., van Haandel, A., Verstraete, W., 2004. Removal of carbon and nutrients from domestic wastewater using a low investment, integrated treatment concept. *Water Research* 38(13), 3031-3042.
- Agarwal, M., Srinivasan, R., Mishra, A., 2002. Synthesis of plantago psyllium mucilage grafted polyacrylamide and its flocculation efficiency in tannery and domestic wastewater. *Journal of Polymer Research-Taiwan* 9(1), 69-73. <https://doi.org/10.1023/a:1020658802755>
- Batstone, D.J., Hülsen, T., Mehta, C.M., Keller, J., 2015. Platforms for energy and nutrient recovery from domestic wastewater: A review. *Chemosphere* 140: 2-11.
- Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J., 2009. Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent. *Desalination* 249(1), 353-358.
- Bezirgiannidis, A., Plesia-Efstathopoulou, A., Ntougias, S., Melidis, P., 2019. Combined chemically enhanced primary sedimentation and biofiltration process for low cost municipal wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 54(12), 1227-1232.
- Budyh-Gorzna, M., Szatkowska, B., Jaroszynski, L., Paulsrud, B., Jankowska, E., Jaroszynski, T., Oleskowicz-Popiel, P., 2021. Towards an Energy Self-Sufficient Resource Recovery Facility by Improving Energy and Economic Balance of a Municipal WWTP with Chemically Enhanced Primary Treatment. *Energies* 14(5).
- Carpinteyro-Urban, S., Torres, L. G., 2013. Use of response surface methodology in the optimization of coagulation-flocculation of wastewaters employing biopolymers. *International Journal of Environmental Research* 7(3), 717-726.
- Czerwionka, K., Wilinska, A., Tuszyńska, A., 2020. The Use of Organic Coagulants in the Primary Precipitation Process at Wastewater Treatment Plants. *Water* 12(6).
- De Feo, G., De Gisi, S., Galasso, M., 2008. Definition of a practical multi-criteria procedure for selecting the best coagulant in a chemically assisted primary sedimentation process for the treatment of urban wastewater. *Desalination* 230(1-3), 229-238.
- De Feo, G., Galasso, M., Landi, R., Donnarumma, A., De Gisi, S., 2012. A comparison of the efficacy of organic and mixed-organic polymers with polyaluminium chloride in chemically assisted primary sedimentation (CAPS). *Environmental Technology* 34(10), 1297-1305.
- Dentel, S.K., Gossett, J.M., 1982. EFFECT OF CHEMICAL COAGULATION ON ANAEROBIC DIGESTIBILITY OF ORGANIC MATERIALS. *Water Research* 16(5): 707-718.

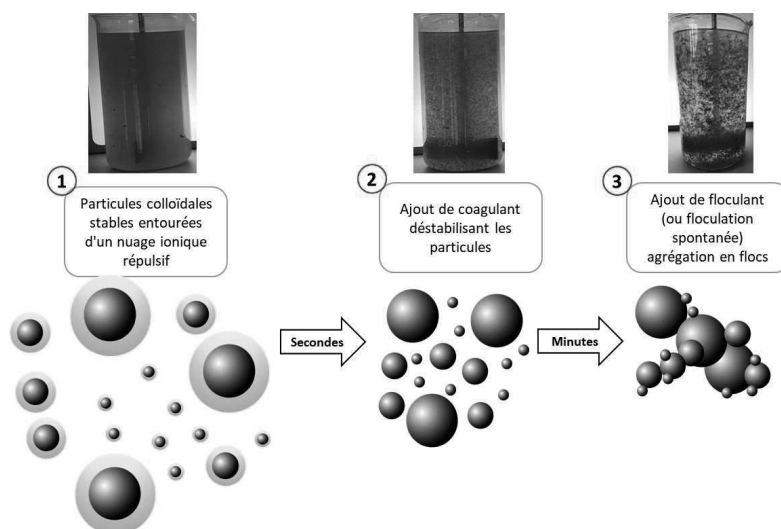
- Diamantis, V., Melidis, P., Aivasidis, A., Verstraete, W., Vlaeminck, S.E., 2011. Efficiency and Sustainability of Urban Wastewater Treatment with Maximum Separation of the Solid and Liquid Fraction. *Comprehensive Biotechnology*, Second Edition. 6: 507-515.
- Diamantis, V., Verstraete, W., Eftaxias, A., Bundervoet, B., Vlaeminck, S.E., Melidis, P., Aivasidis, A., 2013. Sewage pre-concentration for maximum recovery and reuse at decentralized level. *Water Science and Technology* 67(6), 1188-1193.
- Dichtl, N., Kopp, J., 2001. Kennwerte zur Entwässerbarkeit von Klärschlämmen. (Parameters for the dewaterability of sewage sludge). In: Dohmann, M. (ed.): *Gewässerschutz, Wasser, Abwasser* 184, ISBN 3-932590-77-5
- Dong, T.C., Shewa, W.A., Murray, K., Dagnew, M., 2019. Optimizing Chemically Enhanced Primary Treatment Processes for Simultaneous Carbon Redirection and Phosphorus Removal. *Water* 11(3).
- Guida, M., Mattei, M., Della Rocca, C., Melluso, G., Meriç, S., 2007. Optimization of alum-coagulation/flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater. *Desalination* 211(1), 113-127.
- Güven, H., Dereli, R.K., Özgün, H., Ersahin, M.E., Öztürk, I., 2019. Towards sustainable and energy efficient municipal wastewater treatment by up-concentration of organics. *Prog Energy Combust Sci* 70, 145–168. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2018.10.002>.
- Hameed, Y.T., Idris, A., Hussain, S.A., Abdullah, N., Man, H.C., Suja, F., 2018. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment for biofilm process. *Journal of Cleaner Production* 182, 198-205.
- He, Q.L., Wang, H.Y., Xu, C.Y., Zhang, J., Zhang, W., Zou, Z.C., Yang, K., 2016. Feasibility and optimization of wastewater treatment by chemically enhanced primary treatment (CEPT): a case study of Huangshi. *Chemical Speciation and Bioavailability* 28(1-4), 209-215.
- Jiménez-Cisneros, B., Chávez-Mejía, A., 1997. Treatment of Mexico City wastewater for irrigation purposes. *Environmental Technology* 18(7), 721-729.
- Luo, J.H., Huang, C.H., Zhang, Y., 2014. Study on chemical enhanced primary treatment of sewage. *Applied Mechanics and Materials* 464, 189-193
- Nacheva, P.M., Bustillos, L.T., Camperos, E.R., Armenta, S.L., Vigueros, L.C., 1996. Characterization and coagulation-flocculation treatability of Mexico City wastewater applying ferric chloride and polymers. *Water Science and Technology* 34(3), 235-247.
- Neupane, D. R., Riffat, R., Murthy, S. N., Peric, M. R., Wilson, T. E., 2008. Influence of source characteristics, chemicals, and flocculation on chemically enhanced primary treatment. *Water Environment Research* 80(4), 331-338. <https://doi.org/10.2175/106143007X221355>.
- Ødegaard, H., 2016. A road-map for energy-neutral wastewater treatment plants of the future based on compact technologies (including MBBR). *Front Environ Sci Eng* 10(4), 02. <https://doi.org/10.1007/s11783-016-0835-0>.
- Rommel, S.H., Helmreich, B. (2018) Influence of Temperature and De-Icing Salt on the Sedimentation of Particulate Matter in Traffic Area Runoff. *Water* 10(12), 1738. <https://doi.org/10.3390/w10121738>
- Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Solera-Hernández, C., 2010. Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. *Journal of Environmental Management* 91(10), 2051-2058.
- Sancho, I., Lopez-Palau, S., Arespacochaga, N., Cortina, J.L., 2019. New concepts on carbon redirection in wastewater treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.* 647, 1373–1384. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.070>
- Shao, Y.J., Liu, A., Wada, F., Crosse, J., Jenkins, D., 1996. Advanced primary treatment: An alternative to biological secondary treatment. The city of Los Angeles hyperion treatment plant experience. *Water Science and Technology* 34(3), 223-233.
- Shewa, W.A., Dagnew, M., 2020. Revisiting Chemically Enhanced Primary Treatment of Wastewater: A Review. *Sustainability* 12, 5928. <https://doi.org/10.3390/su12155928>.

- Shewa, W.A., Dong, T.C., Mu, W.J., Murray, K., Dagnew, M., 2020. The impact of chemically enhanced primary treatment on the downstream liquid and solid train processes. *Water Environment Research* 92(3), 359-368.
- Somlyody, L., Knolmár, M., 1997. Chemical upgrading of the north-budapest wastewater treatment plant. *Periodica Polytechnica Civil Engineering* 41(2), 119-134.
- Taboada-Santos, A., Lema, J.M., Carballa, M., 2019. Energetic and economic assessment of sludge thermal hydrolysis in novel wastewater treatment plant configurations. *Waste Management* 92, 30-38.
- Taboada-Santos, A., Rivadulla, E., Paredes, L., Carballa, M., Romalde, J., Lema, J.M., 2020. Comprehensive comparison of chemically enhanced primary treatment and high-rate activated sludge in novel wastewater treatment plant configurations. *Water Research* 169.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., 2003. *Wastewater Engineering – Treatment and Reuse*. Metcalf & Eddy Inc., McGraw-Hill.
- Wan, J., Gu, J., Zhao, Q., Liu, Y., 2016. COD capture: A feasible option towards energy self-sufficient domestic wastewater treatment. *Sci. Rep.* 6, 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep25054>
- Xiao, F., Ma, J., Yi, P., Huang, J.-C.H. (2008) Effects of low temperature on coagulation of kaolinite suspensions. *Water Research* 42, 2983-2992.
- Zhao, Y.X., Li, X.Y., 2019. Polymerized titanium salts for municipal wastewater preliminary treatment followed by further purification via crossflow filtration for water reuse. *Separation and Purification Technology* 211, 207-217.
- Zheng, L., Feng, H., Liu, Y.Q., Gao, J.S., Sarkar, D., Deng, Y. 2021. Chemically enhanced primary treatment of municipal wastewater with ferrate(VI). *Water Environment Research* 93(6), 817-825.

6. Annexes

Annexe 1. Rapport d'étape DPA soumis en juin 2021

Projet CAPTURE : Rapport avancement CAPTURE-coagul



Titre du Projet:

Station d'épuration du futur : Captage et valorisation du carbone des eaux usées par procédé de décantation primaire avancée.

Acronyme : CAPTURE-Coagul

Liste des participants

Participant No *	Nom de l'organisation / Acronyme	Pays
1 (Coordinateur)	Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture centre de Lyon-Villeurbanne / Irstea	FRANCE
2	INSA de Lyon	FRANCE
3	Saur	FRANCE

Table des matières

Table des matières

1. Description du projet 3

1.1. Contexte et objectifs 3

1.2. Revue de littérature, la décantation primaire améliorée les produits biosourcés 4

1.2.1. Interaction eaux usées brutes –coagulants/floculants..... 4

1.2.2. Présentation des principaux produits coagulation / floculation 6

1.2.3. Performance des produits, relation dose et efficacité sur eaux usées brutes..... 9

1.2.4.	Impact de la coagulation sur la capture de matières organiques et la production de boues et de méthane / étude économique	12
1.2.5.	Bilan économique opération positive ou négative ?.....	13
1.3.	Conclusions, lien revue de littérature et objectifs du projet	14
2.	Matériel et méthode.....	15
2.1.	Présentation et sélection des produits.....	15
2.1.1.	Les produits testés lors de l'étape de pré-sélection.....	15
2.1.2.	Les essais en Jar test.....	16
2.1.3.	Le classement des essais en jar test - coagulants	17
2.2.	Les essais en colonne.....	17
2.2.1.	Echantillonnage.....	19
2.2.2.	Analyses	19
2.3.	Essais jar test complémentaires	Erreur ! Signet non défini.
3.	Résultats de l'étude	21
3.1.	Tendances générales, bilan des essais avec les coagulants	21
3.2.	Sélection des produits par fournisseurs	22
3.2.1.	Les produits Adipap	24
3.2.2.	Les produits d'Aquaprox	24
3.2.3.	Les produits de Kemira	24
3.2.4.	Les produits de SNF.....	25
3.3.	Essais en colonne 2018.....	26
3.3.1.	Vitesses de décantation, performances épuratoires.....	26
3.3.2.	Effet de la coagulation sur l'enlèvement de DCO	Erreur ! Signet non défini.
3.4.	Essais en colonne 2019.....	28
3.4.1.	Présentation de l'essais – objectifs et conditions d'expérimentation	28
3.4.2.	Performances générales des différents essais.....	28
3.4.3.	Mécanismes d'abattement en MES.....	30
3.4.1.	Performances sur les ions, le carbone organique et le phosphore.....	32
3.4.2.	Biodégradabilité des boues, production de biométhane.....	33
4.	Références	35

1. Description du projet

1.1. Contexte et objectifs

Le projet CAPTURE-coagul représente un des axes du projet CAPTURE. L'objectif général du projet CAPTURE est de répondre à un besoin croissant de connaissances sur la mise en œuvre de procédés innovants pour la capture et la valorisation des polluants contenus dans les eaux usées. Le projet est focalisé sur le captage et la valorisation énergétique du carbone contenu dans les eaux usées domestiques (Figure 1). Dans le contexte actuel : "de la station d'épuration vers la station de valorisation des ressources des eaux usées", de nombreuses initiatives ont été développées visant à réduire l'empreinte écologique des STEP. Une des stratégies les plus en vue consiste à rediriger le carbone plutôt qu'à le minéraliser (Batstone, Hülsen et al. 2015, Wan, Gu et al. 2016, Sancho, Lopez-Palau et al. 2019). Un des procédés étudié est la décantation primaire améliorée et consiste à ajouter des produits chimiques pour favoriser le captage et la décantation de matières organiques et de nutriments principalement le phosphore au sein d'unités de décantations placées en amont de la filière de traitement. Si l'utilisation de sels métalliques tels que le chlorure ferrique et les sels d'aluminium est assez bien connue, l'impact de ces produits sur l'étape de production de bio-méthane ainsi que leur empreinte écologique restent à démontrer sur des unités de pleine échelle. Dans ce contexte les principaux objectifs du projet CAPTURE-coagul sont :

- 1) Evaluer les performances épuratoires d'un échantillon représentatif de tous les produits de coagulation / floculation pouvant se substituer à tout ou partie des agents métalliques couramment employés.
- 2) Estimer l'impact de ces produits sur la qualité et la digestibilité des boues primaires ainsi produites en conditions contrôlées puis en conditions réelles.

Un échantillon représentatif de produits disponibles commercialement, ou en cours de développement a été obtenu auprès des fournisseurs de notre partenaire industriel -la société Saur-. Au total 54 produits ont été réceptionnés et testés dans un premier temps dans des essais en jar test sur des eaux usées brutes réelles puis au sein d'essais en colonne de 40 L. Les performances épuratoires ont été analysées ainsi que l'impact des différents produits sur le surnageant et les boues ainsi produites.

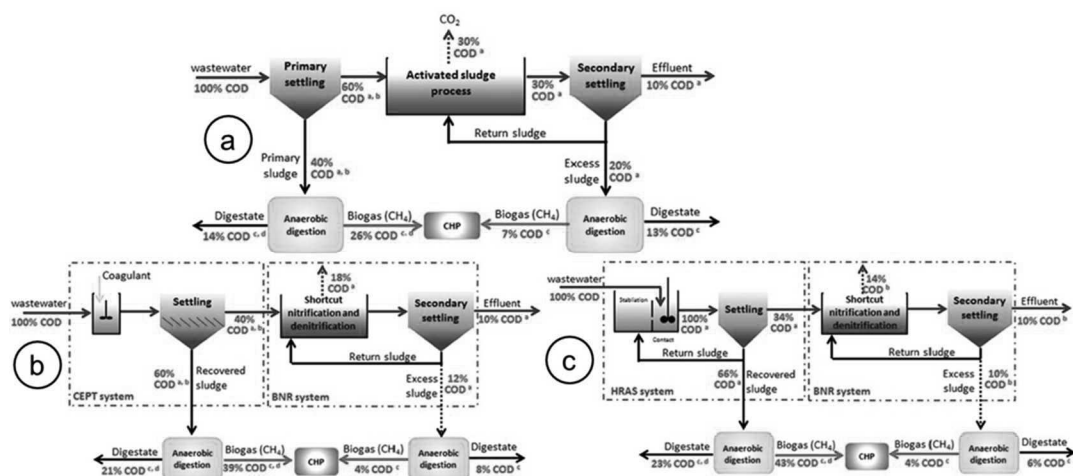


Figure 1. Comparaison des flux de DCO au sein de 3 filières : a) boues activées syst. Conventionnel b) Décantation I avancée et N autotrophe, c) Proc. A et N autotrophe)

Ces espèces cohabitent et sont toutes plus ou moins affectées par l'ajout de substances polymérique / ou sels métalliques.

Les particules de très petites tailles contenues dans les eaux usées (matière colloïdale) ont une charge électrostatique négatives et se repoussent ce qui les maintient en suspension. L'utilisation d'un coagulant cationique (et possiblement d'un flocculant) permet d'annuler les charges répulsives, pour atteindre le point de charge zéro, et d'agglomérer ces petits colloïdes en particules ayant une masse critique permettant la décantation (Figure 3).

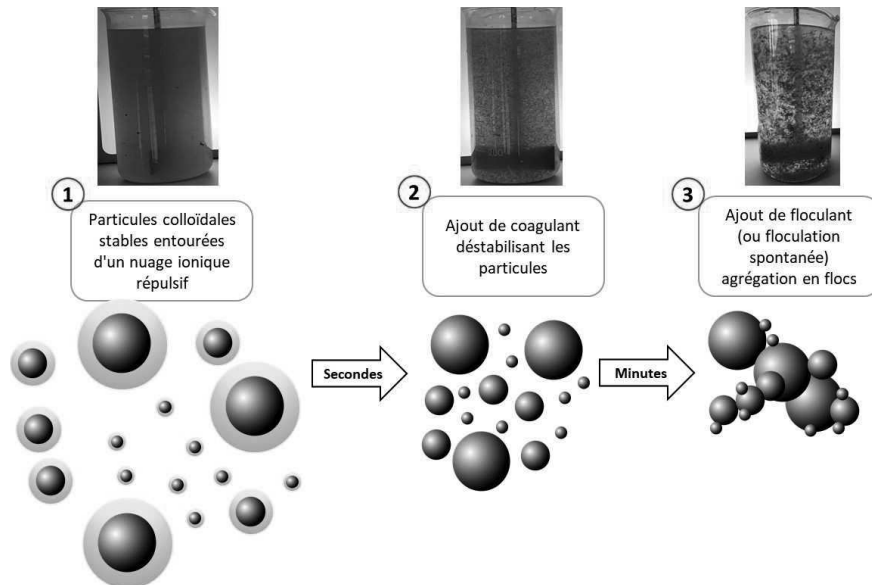


Figure 3. Mécanismes de coagulation, flocculation. 1) eau usée brute 2) réduction jusqu'à neutralisation de la charge de surface 3) flocculation sur polymère et/ou coagulation/flocculation par entrainement lors de la décantation

La nature des interactions entre matières colloïdales, petites particules et coagulants flocculants est très difficile à prévoir compte tenu de la complexité du milieu et de la diversité des réactions potentielles mises en jeu (Mishra 1989). C'est pourquoi il convient de pratiquer des essais en milieu contrôlé pour définir le dosage optimal adapté à chaque type d'eaux usées.

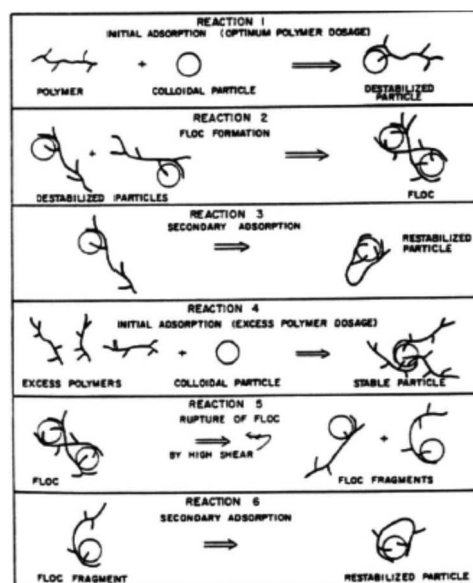


Figure 4. Interactions entre matière colloïdale et polymères (Mishra 1989)

1.2.2. Présentation des principaux produits coagulation / floculation

Avant tout il convient de faire un point sur les unités des doses utilisées pour les différents coagulants et floculants. Il existe principalement 3 type : le mg/L, le PPM (ou partie par million) et enfin les mmol/L. Si les mg/L et les PPM se réfère à la masse totale de produit coagulant/floculant ajoutée par litre ou m³ d'eaux usées traitées, il est important de faire attention à la masse réelle car certains produits sont hydratés. Par exemple les sels d'aluminium peuvent être proposés sous différentes formes : 14 H₂O ou 18 H₂O pour l'alum. C'est pourquoi lorsque les sels de Fe ou d'Al sont considérés il n'est pas rare de les présenter en mg Fe/L ou mg Al/L.

On distingue principalement trois familles de coagulants floculants, les sels métalliques, les molécules organiques pétro-sourcées et les molécules organiques biosourcées.

Les sels métalliques :

Les sels métalliques sont les coagulants les plus répandus, C'est la multivalence de ces cations qui leur permet d'attirer les colloïdes chargés négativement et de passer sous forme insoluble facile à séparer. L'utilisation de l'aluminium a été décriée de par sa toxicité environnementale et les problèmes que cet élément peut représenter lorsque présent dans des boues à épandre.

Tableau 1. Liste des principaux sels métalliques utilisés en coagulation (Droste, 1997)

Electrolyte	Relative power of coagulation	
	Positive colloids	Negative colloids
NaCl	1	1
Na ₂ SO ₄	30	1
Na ₃ PO ₄	1 000	1
BaCl ₂	1	30
MgSO ₄	30	30
AlCl ₃	1	1 000
Al ₂ (SO ₄) ₃ ^a	30	>1 000
FeCl ₃	1	1 000
Fe ₂ (SO ₄) ₃ ^a	30	>1 000

^aThe most common coagulating agents.

Les molécules organiques pétro-sourcés :

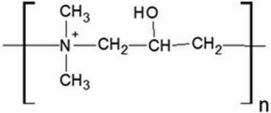
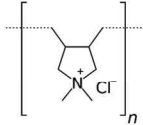
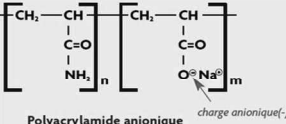
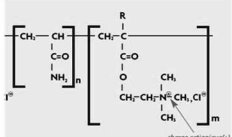
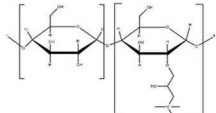
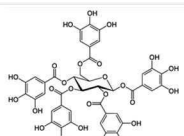
Les coagulants/floculants : les polymères type *polyamine* sont utilisés comme coagulants; il s'agit de polymères cationiques de faible masse molaire. Ils se trouvent sous forme de solutions assez simples à mettre en œuvre avec des dilutions de l'ordre de 100 à 200 fois.

Le *PolyDADMAC* est un homopolymère de chlorure de diallyldiméthylammonium. La masse molaire est de l'ordre de 100 à 1000 g/mol. Ce produit est souvent sous forme de liquide concentré de 10 à 50%. C'est un polymère cationique de haute charge qui permet d'être efficace à la fois en coagulation et en floculation.

Les floculants : Les *polyacrylamides* sont des polymères de très haute masse molaire utilisés comme floculants. On trouve essentiellement ces polymères sous forme de poudre ou d'émulsion. Ces polymères peuvent être sous forme anionique, cationique ou neutre, et permettent de produire des floes compacts. Ces molécules sont 10 à 100 fois plus coûteuses que les sels métalliques mais leur dosage est 5 à 10 fois plus faible. Les polymères non-ioniques sont presque exclusivement des polyacrylamides ayant une masse molaire comprise entre 1 et 30

millions de g/mol. Les polymères anioniques ont des masses molaires autour de 1 million, ils contiennent des groupes qui permettent l'adsorption et des groupes chargés négativement - carboxyliques ou sulfuriques-. Les polymères cationiques ont des masses molaires inférieures à 1 million, leurs chaînes contiennent des amines, des imines ou des ammoniums quaternaires qui leurs procurent leurs charges positives.

Tableau 2. Liste des principaux coagulants/floculants petro et bio-sourcés

Famille de produits	Acronyme	Emploi	Forme physique	Masse Molaire g/mol	Formule chimique	Charge ionique
Polyamines	Poly-A	Coagulant	Liquide	150-15000		100% Cationique
PolyDADMAC	Poly-D	Coagulant /Floculant	Liquide	100-1000		100% Cationique
Polyacrilamides neutres	Polyacri	Floculants	Poudre	$1 \cdot 10^6 - 30 \cdot 10^6$	$\begin{matrix} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \text{ Acrylamide (AMD)} \\ \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	Neutre
Polyacrilamides anioniques	Polyacri-	Floculants	Poudre	$\approx 1 \cdot 10^6$	 Polyacrylamide anionique charge anionique(-)	5-50% Anionique
Polyacrilamides cationiques	Polyacri+	Floculants	Poudre	$< 1 \cdot 10^6$	 charge cationique(+)	20-100 % Cationique
Masse Molaire (Da)						
Amidon	Bio-A	Coagulant /Floculant	poudre / liquide	$10^4 - 10^6$		Cationique
Tanins	Bio-T	Coagulant /Floculant	Liquide	jusqu'à $20 \cdot 10^3$		Neutre/Cationique/A nionique

Les molécules organiques biosourcées

Comme leurs noms l'indiquent ces molécules sont produites à partir de matière biologiques renouvelables tels que des farines ou des écorces d'arbres, des algues, des plantes grasses des carapaces de crustacés... On retrouve principalement les molécules telles que les amidons, les tanins, le chitosan, les alginates. Ces molécules aux poids moléculaires très élevées sont soit neutres soit fonctionnalisées (anioniques, cationiques) par des processus similaires à la fonctionnalisation des polyacrylamides. Ces molécules peuvent être employées en tant que coagulants et/ou en tant que floculants et en mélange avec des coagulants conventionnels permettant ainsi d'en réduire la dose. C'est une industrie en plein développement pour répondre

à de nombreuses attentes sociétales. Plusieurs molécules sont d'ores et déjà disponibles sur le marché certaines sont en cours de développement. Il existe également des mélanges de sels de fer et d'aluminium et de molécules biosourcées vendus comme coagulants/floculants.

L'amidon est un polyside, composé de chaînes de molécules de D-glucose, constituant essentiel des réserves énergétiques des plantes. De formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$, l'amidon est un mélange de deux homopolymères qui diffèrent par leur taux de branchement et leur degré de polymérisation : l'amylose, légèrement ramifiée avec de courtes branches, constituée de 600 à 1 000 unités de D-glucose, conduisant à une masse molaire de 10^4 à 10^6 dalton, l'amylopectine, avec de longues ramifications, comportant de 10 000 à 100 000 molécules de D-glucose, conduisant à une masse molaire de 10^6 à 10^8 dalton.

Les tannins végétaux sont les composés poly-phénoliques qui forment des complexes avec les protéines et d'autres bio-polymères. On les retrouve dans quasiment tout type de partie végétale exposée à des risques de prolifération microbienne (écorces, racines, feuilles, fruits, etc.), et donc, dans certaines boissons comme le thé, le café, la bière, le cidre et le vin. Lorsque les interactions tannin-protéine sont non-covalentes les molécules peuvent être chargées avec des fonctionnalités anioniques ou cationiques.

L'ensemble des produits décrits ci-dessus peuvent avoir une grande variété d'interaction avec la matière colloïdale et les petites particules (Mishra 1989). Il est donc couramment admis que les essais en conditions réelles avec les eaux usées à traiter représentent les meilleures approches pour définir les doses à appliquer et affiner le choix des molécules à employer. Pour ce faire on a le plus souvent recours à des essais de type "Jar Test" ou les produits coagulants floculants sont testés simultanément à plusieurs doses et comparés avec un témoin de décantation primaire. Les essais en jar test et en conditions statiques peuvent être réalisés suivant la norme ASTM D2035-08 dont le principe est de mettre en œuvre un dosage croissant de produits pour traiter une même eau usée au sein de 6 béchers de 1 à 2 L munis d'un système d'agitation commun permettant de mettre en œuvre une phase de coagulation, une phase de floculation et une phase de décantation. Il existe de nombreux tests qui s'inspirent de cette norme dont la principale singularité est de mettre en œuvre des volumes de 10 à 100 fois plus grands. Le dispositif d'agitation peut être externe (dans ce cas seule la décantation est suivie dans le réacteur) soit interne.

Les essais en dynamique sont mis en œuvre sur des dispositifs permettant de traiter des eaux usées en continu, soit sur des pilotes de laboratoire en milieu contrôlés (<5 EH ou <25 L/h), des dispositifs démonstration en milieu réels ou semi-contrôlés (<100 EH ou <500 L/h) ou des essais de pleine échelle (>100 EH) dans des infrastructures à tailles réelles.

La littérature récente propose de nombreux articles sur des essais statiques et dynamiques, la section suivante en proposera une synthèse avec un intérêt particulier pour les essais avec des molécules bio-sourcées.

1.2.3. Performance des produits, relation dose et efficacité sur eaux usées brutes

Les essais statiques et plus particulièrement en jar test représente la majorité des études comparatives sur les performances des différentes molécules. Ceci s'explique par la facilité de leur mise en œuvre. Plusieurs essais en conditions dynamique permettent également de voir l'efficacité des produits utilisés en conditions de procédé voir à pleine échelle. Plus les conditions se rapprochent de la réalité plus les résultats sont transposables, notamment en ce qui concerne la réponse du traitement aux variations de la qualité des eaux à traiter. Une majorité d'étude se base sur l'ajout de FeCl_3 avec un polymère, le plus souvent un polyacrylamide anionique, ce qui permet de contrebalancer les charges du coagulant cationique. Seules 3 études, menées par la même équipe, porte sur l'utilisation de molécules biosourcées, ce qui confirme le caractère innovant de l'utilisation de ces produits en traitement primaire. Les doses optimales sont comprises entre 15 et 150 mg/L de coagulant et entre 0.2 et 10 mg/L de floculant. Les essais menés à l'échelle démonstration utilise des doses plus faibles qu'en essais statique, le surdosage semble plus fréquent en essais jar test avec de petits volumes réactionnels. Les performances en DCO varient de 50 à 95% d'enlèvement, si on regarde le fractionnement plusieurs études montre que la DCO particulaire semble mieux enlevée que la DCO soluble (Taboada-Santos, Rivadulla et al. 2020), bien que cela soit lié à la façon dont le fractionnement est réalisé.

Tableau 3. Données de performances essais de coagulation/floculation sur des eaux brutes. (Seules les meilleures combinaisons sont présentées pour les jar test)

Eaux usées (mg/L)			Pays	Vol (L)	Coagulant		Floculant		% Abatement			Reference
DCO	MES	PT			(type)	mg/L	(type)	mg/L	DCO _t	MES	PT	
Statique												
522	200	8,0	Belgique	0.6	FeCl_3	50	Polyacri-	10	73	85	91	Aiyuk et al., 2004
625		8,0	Belgique	50	FeCl_3	57	Polyacri	0,2	84	-	91	Diamantis et al., 2013
570	354	6,3	Canada	1	FeCl_3	15	PAC	0,5	94	96	78	Dong et al., 2019
105	134	1,7	Chine	1	FeCl_3	25	Polyacri	0,5	75	40	90	He et al., 2016
240		2,5	Chine	1	PAC	100	-	-	65	-	80	Wang et al. 2009
210			Espagne	1	Bio-T+	60	-	-	50	-	-	Beltran-Heredia et Sanchez-Martin, 2009
320			Espagne	1	Bio-T+	100	-	-	55	-	-	Sanchez-Martin et al., 2010
600		2,6	Espagne	1	FeCl_3	150	-	-	88	-	99	Taboada-Santos et al., 2020
	450		Hong Kong	10	FeCl_3	30	Polyacri-	0,5	-	87	47	Poon et Chu, 1999
173	78	16,0	Iran	1	FeCl_3	70	-	-	60	48	73	Sarparastzadeh et al., 2007
			USA	1	FeCl_3	40	Polyacri-	0,5	-	83	-	Johnson et al., 2008
Dynamique												
				Décanteur (L)								
320			Espagne	5	Bio-T+	92	-	-	68			Sanchez-Martin et al., 2010
563		2,3	Espagne	35	FeCl_3	138	-	-	86			Taboada-Santos et al., 2020
	235	6,5	Grèce	18	PAC	10	Polyacri+	1,5	62	72	71	Bezirgiannidis et al., 2019
570	354	6,3	Canada	337×10^3	FeCl_3	15	PAC	0,5	76	89	84	Dong et al., 2019
450	350	6,3	Canada	337×10^3	FeCl_3	15	PAC	0,5	89			Shewa et al., 2019

Valeurs estimées

PAC Poly Aluminium chlorure ($\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n-m)}\text{m}$)

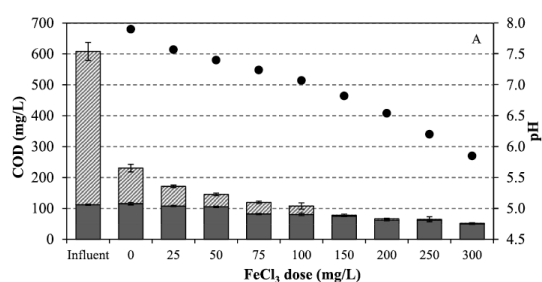


Figure 5. Influence de la dose de FeCl_3 sur l'enlèvement de la DCO selon la fraction, soluble en bleu (sans précision de la taille de filtration), particulaire en hachuré. Selon. (Taboada-Santos, Rivadulla et al. 2020)

L'enlèvement du phosphore très efficace dans l'ensemble des études, ce qui est normal puisque des coagulants métalliques ont été utilisés dans la presque totalité des cas. Une étude montre toutefois sur des essais dynamiques que l'ajout de tannins bien que très efficace pour l'enlèvement de DBO5 (en moyenne 60%) n'avait que peu d'impact sur le phosphore total (Hameed, Idris et al. 2016).

Les principaux paramètres d'influence identifiés sur les performances de capture de carbone sont les suivants:

-Influence des paramètres expérimentaux :

Les paramètres des essais en mode statique ne sont pas toujours les mêmes, bien qu'une norme soit le plus souvent appliquée (ASTM D2035) il existe de nombreuses adaptations avec des vitesses d'agitations plus ou moins rapides et plus ou moins longues et des volumes testés allant de 0.6 à 50 L. Ainsi, il est montré que les vitesses et les temps d'agitations optimaux diffèrent légèrement de ceux de la norme ASTM par exemple 2 min à 100 rpm au lieu de 1 min à 120 rpm pour la coagulation et 30 min à 40 rpm au lieu de 20 min à 30 rpm pour la floculation dans (Beltran-Heredia and Sanchez-Martin 2009) ou que les effets de changements de vitesse d'agitation et de temps de floculation ont un impact mineur sur les performances relevées (Neupane, Riffat et al. 2008). Dans une autre étude l'influence du temps de sédimentation a été étudié et montre qu'un temps de décantation de 40 min au lieu de 30 min semble améliorer l'enlèvement de DCO et MES de 10 à 15 % (Luo, Huang et al. 2014). D'une façon générale toutes les publications qui ont essayé différents modes d'agitation et de temps de coagulation et floculation montrent que les effets de ces paramètres sont assez limités en essais statiques.

Il y a peu d'essais paramétriques menés sur des dispositifs continus, mais la plupart des essais semblent avoir été menés sur des dispositifs de décantation lamellaire avec des systèmes de coagulation-floculation standard respectant les valeurs de dissipation d'énergie (Figure 6). Ainsi dans l'étude de (Sánchez-Martín, Beltrán-Heredia et al. 2010) on retrouve un temps de séjour de 20 min dans le flocculateur et de 60 min dans le décanteur, des temps de décantation plus grand sont en moyenne observé dans les essais de pleine échelle, 1.7-1.8 h dans (Dong, Shewa et al. 2019), mais peu d'informations sont disponibles concernant les modes d'injection des produits (sous forme liquide ou solide) ou sur la nature des dispositifs de mélange.

Energy Dissipation in mixing and Flocculation

Mixing with an impeller in a mixing chamber causes two actions to occur: circulation and shearing of the fluid. The power input per unit volume of liquid is a rough measure of mixing effectiveness, based on the assumption that more input power creates greater turbulence, and greater turbulence leads to better mixing. Research on the establishment and effect of velocity gradients in coagulation and flocculation tanks of various types resulted in the following equation for use in the design and operation of systems with mechanical mixing devices (e.g., paddles).

$$G = \left[\frac{P}{\mu V} \right]^{0.5} \tag{1}$$

where
 G = average velocity gradient, s⁻¹
 P = power requirement, W
 μ = dynamic viscosity, Nsm⁻²
 V = flocculator volume, m³

The value of G depends on the power input, the viscosity of the fluid, and the volume of the basin. Multiplying both sides of Equation 1 by the detention time T = V/Q yields

$$GT = \frac{V}{Q} \left[\frac{P}{\mu V} \right]^{0.5} = \frac{1}{Q} \left[\frac{PV}{\mu} \right]^{0.5} \tag{2}$$

where
 T = detention time, s
 Q = flowrate, m³ s⁻¹
 Typical values that have been used for G for various mixing operations are reported in table 1.

Process	Detention Time	Average velocity gradient $G s^{-1}$
Mixing		
Typical rapid mixing operations in wastewater treatment	5 – 30 seconds	500 – 1500
Rapid mixing for effective initial contact and dispersion of chemicals	< 1 second	1500 – 6000
Rapid mixing of chemicals in contact filtration processes	< 1 second	2500 – 7500
Flocculation		
Typical flocculation processes used in wastewater treatment	30 – 60 minutes	50 – 100
Flocculation in direct filtration processes	2 – 10 minutes	25 – 150
Flocculation in contact filtration processes	2 – 5 minutes	25 – 200

Figure 6. Principes de dissipation d'énergie et grandeurs commune dans les procédés de coagulation, floculation (D'après von Sperling, 2007)

-Influence de la nature de l'effluent traité

La nature de l'effluent a une grande incidence sur la performance de capture. Toutes les études sélectionnées ont traité des effluents domestiques bruts mais les concentrations en DCO sont très variables d'une étude à l'autre (Tableau 3) et peu d'études relatent l'impact de la variation de la nature de l'effluent sur la performance de traitement. Il est ainsi clairement montré qu'une perte d'efficacité de capture est observée lorsque l'effluent est dilué avec des performances d'enlèvement de 20-40 % pour des effluents de 200- 400 mg/L DCO.

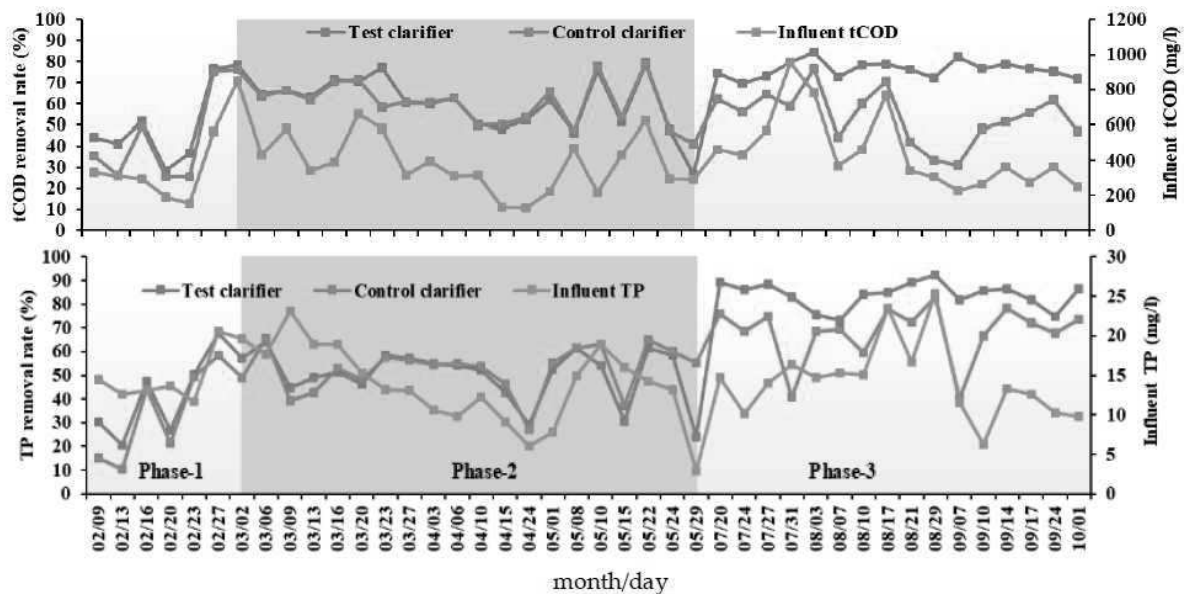


Figure 7. Influence de la saison sur les performances de capture de la DCO totale, (test = $FeCl_3$ + polymère, control = $FeCl_3$) selon (Dong, Shewa et al. 2019)

Dans l'étude de (Dong, Shewa et al. 2019) le suivi d'une année sur une installation à pleine échelle permet de conclure que

- 1) l'enlèvement de la DCO soluble dépend de la concentration en entrée et de la saison, plus la concentration est élevée en entrée et plus la température est élevée plus l'enlèvement est important,
- 2) l'enlèvement de MES est indépendant de la concentration d'entrée et de la saison
- 3) l'ajout de polymère (PaCl ou Polyacri-) permet d'améliorer le pourcentage de capture en DCO principalement lorsque l'effluent est dilué (temps de fonte des neiges).

-Influence de la nature des produits utilisés sur une même eau

Plusieurs études proposent la comparaison de différents coagulants ou coagulants/floculants principalement par des essais en jar tests. Certaines études proposent des méthodes de sélection basées sur les performances épuratoires uniquement (Aiyuk, Amoako et al. 2004), d'autres sur des méthodes de sélection multicritères (De Feo, De Gisi et al. 2008).

Si la première approche est très répandue, elle présente des limites aussi bien au niveau de l'aspect éphémère des performances considérées qu'au niveau de l'impact des paramètres d'influence présentés ci-dessus. L'approche multicritère consiste à lister pour chaque essais jar test les paramètres de performances, de dose, un indice de boues produites, de coûts de réactif, de variation de pH. Des poids sont donnés à chaque critère et un indice global est produit permettant de classer chaque essai.

Des critères plus globaux comme la biodégradabilité des boues, le coût du traitement par rapport à une décantation primaire classique ou encore l'empreinte environnementale des produits utilisés ont été proposés dans quelques études (Dentel and Gossett 1982, Ju, Wang et al. 2016). Ces critères sont cruciaux pour le choix des produits à utiliser dans la station du futur aussi une section spécifique leur a été dédiée.

1.2.4. Impact de la coagulation sur la capture de matières organiques et la production de boues et de méthane / étude économique

La décantation primaire améliorée est de plus en plus populaire pour la production de méthane. C'est pourquoi la majorité des articles récents montre que la priorité n'est plus uniquement la performance de captage de matière organique mais plutôt la biodégradabilité des boues chimiques captées et le taux de conversion DCO eaux brutes sous forme de CH₄. La quantité de boues produites par CEPT avec des sels métalliques est 1,5 à 2 fois plus importante en volume que la production de boues primaires (Diamantis, Melidis et al. 2011). L'analyse paramétrique des coûts associés à la capture de carbone par CEPT, la valorisation par biodigestibilité et donc la vente du CH₄ permet d'avoir une idée précise des coûts OPEX et CAPEX (De Feo, De Gisi et al. 2008). Le besoin énergétique de l'étape de coagulation floculation peut s'estimer à respectivement 0.010 et 0.0003 kwh.m⁻³ d'eaux traitées (Diamantis, Melidis et al. 2011). Il est important de noter toutefois que la production de boues avec des dosées élevées de coagulant métallique (ex: FeCl₃ >100 mg/L) peut entraîner une baisse du potentiel méthane dans certains cas avec des eaux usées faiblement chargées (Dentel and Gossett 1982)(Diamantis, 2013, Sewage pre-concentration for maximum recovery and reuse at decentralized level).

Tableau 4. Performances de captage et production de méthane (Sta. = statique, dyn. = dynamique)

DCOt mg/L	Eaux usées	Pays	Coagulant		Floculant		Set-up	CEPT sludge			Reference
			(type)	mg/L	(type)	mg/L		Vol boues	% DCOin en CH4	CH ₄ yield (m ³ /kgDCO _{boues})	
625	Belgique		FeCl ₃	37	Polyacri+	0,2	Sta. 40L	1,5	46,0	0,19	Diamantis et al., 2013
625	Belgique		FeCl ₃	170	Polyacri+	0,2	Sta. 40L	3,5	6,4	0,03	Diamantis et al., 2013
503	Pays-Bas		-	-	Polyacri+	10	Sta. 80L	-	42,0	0,15	Koojiman et al., 2017
503	Pays-Bas		-	-	Polyacri-	10	Sta. 80L	-	51,0	0,18	Koojiman et al., 2017
503	Pays-Bas		Poly-A	10	Polyacri+	2	Sta. 80L	-	45,0	0,16	Koojiman et al., 2017
450	Hong Kong		FeCl ₃	20			Sta. 50L	5,5	36,4	-	Lin et al., 2017
450	Canada		FeCl ₃	15			dyn. 630 m3	-	5,3	0,04	Shewa et al., 2019
450	Canada		FeCl ₃	15	PaCl	0,5	dyn. 337 m3	-	9,2	0,08	Shewa et al., 2019

Une étude de synthèse indique que le taux de conversion moyen de la décantation primaire améliorée est de 39 % (DCO en entrée récupérés sous forme de méthane, voir Figure 1). Si cette valeur est confirmée par la plupart des études en jar test ou en mode statique, les quelques essais réalisés à pleine échelle montrent des taux de conversion nettement moins élevés.

L'utilisation d'aluminium notamment de PaCl semble également réduire la production de méthane malgré une meilleure efficacité de captage. Cette toxicité est reportée dans plusieurs études. D'une façon générale les boues sont assez biodégradables avec des valeurs autour de 0.15 m³ CH₄/kgDCO), ce qui est assez proche de la valeur de 0.3 m³ CH₄/kg de MV de boues d'épuration couramment rencontré.

Toutes les valeurs de production de méthane ont été estimées par BMP, et en fonction des protocoles appliqués et des ensemencements réalisés les valeurs obtenues peuvent varier d'un facteur 1 à 5 (Shewa, 2019).

1.2.5. Bilan économique opération positive ou négative ?

Plusieurs études ont proposé une estimation des coûts de décantation primaire améliorée soit par estimation globale d'une installation neuve et revenus liés à la production de méthane (OPEX + CAPEX), soit plus simplement par estimation du cout des réactifs (Tableau 5).

Tableau 5. Coûts de la mise en œuvre de décantation primaire améliorée.

Pays	CAPEX cEUR/m ³	OPEX cEUR/m ³	Commentaires	Référence
Grèce	3,0	6,2*	15 ans durée vie, intérêts 6%, coagul alum 100 mg/L, polymère 0,2 mg/L	Diamantis et al., 2013
Espagne	-	6,0*		Taboada-Santos et al., 2020
Belgique	-	4,0	Coûts produits	Aiyuk et al., 2004
Grèce	-	5,0	Coûts produits	Bezirgiannidis et al., 2019
Chine	-	5,6	Coûts produits	Wang et al., 2009

* Coûts produits + coûts gestion boues - revenus electricité

Une étude intéressante compare d'ailleurs les OPEX entre le CEPT et le HRAS et conclue qu'avec un effluent eaux brutes assez concentré (>500 mg/L DCO) le HRAS est moins couteux, cette différence étant surtout au niveau des entrants (O₂ pour HRAS et produits pour CEPT) (Diamantis, 2011, Efficiency and Sustainability of Urban Wastewater Treatment with Maximum Separation of the Solid and Liquid Fraction).

Finalement une piste intéressante consiste à contrôler le dosage de produits par mesure de la turbidité en entrée ou en sortie du poste de coagulation (Tik, 2017, Chemically enhancing primary clarifiers: Model-based development of a dosing controller and full-scale implementation).

1.3. Conclusions, lien revue de littérature et objectifs du projet

La plupart des références présentent des résultats statiques obtenus par jar test, les produits les plus étudiés étant le FeCl_3 et l'Alum et quelques polyacrylamides. Seules 3 références ont été trouvées sur un produit biosourcé: le TANFLOC (un tannin). Il y a très peu de résultats présentant des essais sur des polymères utilisés en tant que coagulants.

Les polymères sont principalement utilisés en tant que floculant, leur impact est principalement observé sur l'augmentation des vitesses de décantation, ils permettent d'améliorer les performances de capture surtout en présence d'effluents dilués voir très dilués, peu d'effets sont mis en avant dans les essais jar tests.

Les résultats des essais jar test couplés à une étude paramétrique associant plusieurs indicateurs tels que la performance d'abattement, la dose, le volume de boues etc. permet d'identifier les meilleurs produits disponibles.

On dispose de peu d'études dynamiques et de peu d'informations sur le comportement des produits en conditions réelles, il semblerait toutefois que le froid et la dilution soient des facteurs majeurs réduisant significativement l'efficacité de captage.

Les protocoles permettant d'estimer le potentiel CH_4 des boues produites par CEPT ne semblent pas uniformes entre les différentes publications, notamment avec impact de l'ensemencement il n'y a pas eu d'études sur des digesteurs à notre connaissance.

Il n'y a pas de modèles de décantation primaire améliorée pour estimer le gain par rapport à la décantation primaire simple.

2. Matériel et méthode

2.1. Présentation et sélection des produits

2.1.1. Les produits testés lors de l'étape de pré-sélection

Les produits ont été sélectionnés auprès de 4 entreprises : Adipap, AQUAPROX, Kemira et SNF.

Tableau 6. Liste des produits testés

Type de produit	Fournisseur	Molécule	Réf fournisseur	Forme physique	Source	Charge ionique	Densité	Degré d'hydratation (ou % humidité)	Masse molaire	Prix
Coagulant	Adipap	PolyAmine	LT31	liquide	petro					
Coagulant	Adipap	PolyAmine	LT32	liquide	petro					
Coagulant / Flocculant	Adipap	PolyDadmac	LT35	liquide	petro					
Coagulant / Flocculant	Adipap	PolyDadmac	LT37	liquide	petro					
Coagulant / Flocculant	Adipap	PolyDadmac	LT38	liquide	petro					
Coagulant / Flocculant	Adipap	PolyDadmac	KD435	poudre	petro					
Coagulant / Flocculant	Adipap	PolyDadmac	KD451	poudre	petro					
Coagulant / Flocculant	Adipap	Amidon	KCG 750	liquide	bio					
Coagulant / Flocculant	Adipap	Amidon	KA10	poudre	bio					
Coagulant / Flocculant	Adipap	Amidon	GO7130	liquide	bio					
Coagulant / Flocculant	Adipap	Tanin	GT25	liquide	bio					
Flocculant	Adipap	Polyacrylamide	Zetag 4110	poudre	petro	anionique	-			
Flocculant	Adipap	Polyacrylamide	Zetag 4139	poudre	petro	anionique	-			
Flocculant	Adipap	Polyacrylamide	Zetag 4145	poudre	petro	anionique	-			
Flocculant	Adipap	Polyacrylamide	Zetag 4100	poudre	petro	anionique	-			
Flocculant	Adipap	Polyacrylamide	Zetag 4105	poudre	petro	anionique	-			
Flocculant	Adipap	Polyacrylamide	Zetag 4120	poudre	petro	anionique	-			
Flocculant	Adipap	Polyacrylamide	Zetag 4125	poudre	petro	anionique	-			
Flocculant	Adipap	Polyacrylamide	Zetag 4190	poudre	petro	anionique	-			
Coagulant / Flocculant	Aquaprox	Tanin	MFC 9710	liquide	bio	moyennement cat.	> 1			2,71 €/HT/kg
Coagulant / Flocculant	Aquaprox	Amidon	MFC 1022	liquide	bio	fortement cat.	1,17			3,22 €/HT/kg
Coagulant / Flocculant	Aquaprox	Amidon/Aluminium	MFC 1024	liquide	mélange	fortement cat.	> 1			2,17 €/HT/kg
Coagulant / Flocculant	Aquaprox	Tanin	MFC 1013	liquide	bio	fortement cat.	> 1			2,75 €/HT/kg
Flocculant	Aquaprox	Polyacrylamide	320 C	poudre	bio	20% cat.	-			
Flocculant	Aquaprox	Polyacrylamide	330 C	poudre	bio	30% cat.	-			
Flocculant	Aquaprox	Polyacrylamide	355 C	poudre	bio	55% cat.	-			
Flocculant	Aquaprox	Polyacry. base eau	MFC 6000TG	liquide	petrol	64% cat.	1,2			
Flocculant	Aquaprox	Polyacry. base eau	MFC 7900D	liquide	petrol	80% cat.	> 1			
Flocculant	Aquaprox	Polyacrylamide	380 C	poudre	bio	80% cat.	-			
Flocculant	Aquaprox	Polyacrylamide	520 A	poudre	bio	20% an.	-			
Flocculant	Aquaprox	Polyacrylamide	530 A	poudre	bio	20% an.	-			
Flocculant	Aquaprox	Polyacry. base eau	MFA 7130GO	liquide	petrol	30% an.	> 1			
Coagulant	Kemira	FeCl3	PIX-311	liquide	mineral			35-45%	162	
Coagulant	Kemira	PolyAmine	SUPERFLOC C-577	liquide	petro		1,16	49-52%	> 10 000 < 250 000	
Coagulant / Flocculant	Kemira	PAC	PAX-XL9	liquide	petro			15-25 %		
Coagulant / Flocculant	Kemira	PolyDadmac	SUPERFLOC C-587 (replaced by C-592)	liquide	petro					
Coagulant / Flocculant	Kemira	PolyDadmac	SUPERFLOC C-592	liquide	petro			35 - 45%	> 100 000 < 500 000	
Flocculant	Kemira	PolyAcrylamide	SUPERFLOC C-492	poudre	petro	cationique	-	< 9,9 %	> 5 000 000	
Coagulant	SNF	PolyAmine	FL2949	liquide	petro	100% cationique	1,14	50%	10000 à 50 000 Daltons (plus faible que FL 3150)	
Coagulant	SNF	PolyAmine	FL3150	liquide	petro	100% cationique	1,14	50%	10000 à 50 000 Daltons (plus élevé que FL 2949)	
	SNF		FL3543							
	SNF		FL2727							
Coagulant / Flocculant	SNF	PolyDadmac	FL4440	liquide	petro	100% cationique	1,08	60%	50 000 à 3 000 000 Daltons (Plus faible que FL 4820)	
Coagulant / Flocculant	SNF	PolyDadmac	FL4820	liquide	petro	100% cationique	1,05	80%	50 000 à 3 000 000 Daltons (Plus élevé que FL 4440)	
Coagulant / Flocculant	SNF	Tanin	FL5323	liquide			1,08			3 €/kg
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4490	poudre	petro	40% cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4650	poudre	petro	55% cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4700	poudre	petro	70% cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4800	poudre	petro	80% cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4290	poudre	petro	20% cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4140	poudre	petro	5% cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4115	poudre	petro	2 % cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4550	poudre	petro	45% cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4440	poudre	petro	35% cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4190	poudre	petro	10% cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4990	poudre	petro	100% Cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4350	poudre	petro	25% cationique	-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	AN905	poudre	petro	5% anionique	-	humidité résiduelle	10 à 15 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	AN910	poudre	petro	10% anionique	-	humidité résiduelle	10 à 15 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	AN923	poudre	petro	20% anionique	-	humidité résiduelle	10 à 15 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	AN920	poudre	petro		-	humidité résiduelle	10 à 15 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	AN934	poudre	petro	30% anionique	-	humidité résiduelle	10 à 15 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	AN945	poudre	petro	40% anionique	-	humidité résiduelle	10 à 15 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	AN956	poudre	petro	50 % anionique	-	humidité résiduelle	10 à 15 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FAM4802	poudre	petro	80% cat. / 2% an.	-	humidité résiduelle	3 à 5 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FAM4351	poudre	petro	25% cat. / 10% an.	-	humidité résiduelle	3 à 5 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FAM4241	poudre	petro	15% cat. / 10% an.	-	humidité résiduelle	3 à 5 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Polyacrylamide	FO4650	poudre	petro		-	humidité résiduelle	5 à 8 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Amphothère	FAM 6028	poudre	petro	60% cat. / 20% an.	-	humidité résiduelle	3 à 5 millions de Daltons	
Flocculant	SNF	Amphothère	FAM 4028	poudre	petro	30% cat. / 20% an.	-	humidité résiduelle	3 à 5 millions de Daltons	

2.1.2. Les essais en Jar test

Les essais en Jar test ont été menés sur des effluents bruts de la STEP de La Feysine. Pour chaque session d'analyse environ 40 L d'effluent brut étaient recueillis après dégrillage et déhuilage-désablage. Le dispositif d'analyse comprenait un Jar test munis de 6 et tous les essais ont été réalisés selon la méthode ASTM D2035 qui peut être résumé par les étapes suivantes :

- les 6 Béchers sont remplis d'1 L d'eau brute;
- l'agitation à 120 rpm est déclenchée;
- l'ajout de coagulant est réalisée dans tous les béchers sauf le bécher témoin (décantation primaire);
- L'agitation à 120 rpm est maintenue durant 1 min (flash mix étape de coagulation)
- l'ajout de floculants est réalisée dans tous les béchers sauf le bécher témoin, l'agitation est baissée à 30 rpm durant 20 min;
- l'agitation est stoppée et un temps de décantation de 15 min est mis en œuvre.

Pour les coagulants seuls:

Une première étape a permis de définir les gammes de concentration optimales en testant des concentrations allant de 0 à 120 mg/L de produit. Les concentrations ou la turbidité du surnageant était la plus basse ont été sélectionnées et une étape d'analyse recentrée a ensuite été réalisée avec des gammes de concentration allant de 0 à 25 mg/L au maximum.

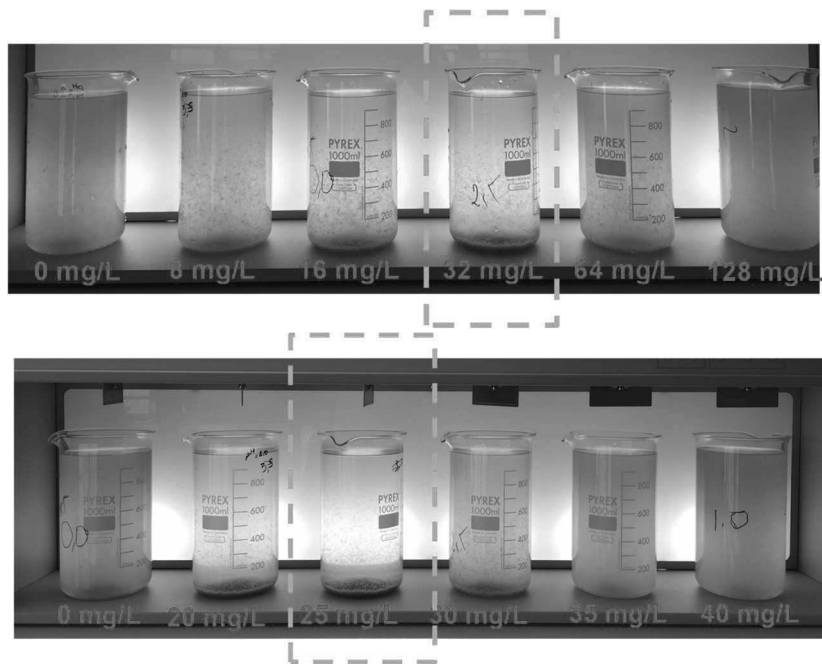


Figure 8. Essais jar test pour le Polydamac, sélection des meilleures concentrations sur eaux usées brutes (DCO~500 mg/L, étape 1 gamme élargie, étape 2 gamme recentrée)

Pour les essais coagulants floculants :

Le meilleur coagulant de chaque fournisseur a été sélectionné et sa concentration optimale a été appliquée. Les différents floculant ont été préparés selon les indications de chaque fournisseur et utilisées aux doses suggérées (généralement 1 ou é mg/L de produit).

2.1.3. Le classement des essais en jar test - coagulants

A l'instar de l'étude réalisée par (De Feo, De Gisi et al. 2008) qui ont réalisé 126 jar test pour définir le meilleur produit selon différents critères nous avons défini 4 critères permettant de classer les différents produits par fournisseur :

- La performance d'abattement en DCO (% massique abattu);
- La quantité de DCO abattue par quantité de produit ajouté;
- Le coût estimé en EUR/m³ d'effluent traité à la dose testée;
- L'indice de biodégradabilité du produit estimé par le ratio DBO₅/DCO du produit pur.

Une note a été attribué selon la valeur des indicateurs pour chaque essai (voir Tableau 7) de telle sorte que : 1) une note nulle sur un des 4 critères élimine l'essais, les meilleurs essais soient sélectionnés selon les notes maximale pour chaque coagulant pour chaque fournisseur (note maximale de 16/16).

Tableau 7. Indicateurs, valeur mesurée et note pour chaque indicateur (* note de 1 pour ID DBO₅/DCO <5% pour ne pas éliminer les essais avec FeCl₃)

Indicateur	0	2	4
Perf. DCO	<50%	50-70%	>70%
gDCO/g prod.	<20	20-40	>40
Coût EUR/m ³	>0,10	0,10-0,02	<0,02
DBO ₅ /DCO	<5%	5-30%	>30%

2.2. Les essais en colonne

Ces essais ont été réalisés au sein d'une colonne de 40 L alimentée par un système de pompes péristaltiques. Les essais en colonne permettent à la fois de mesurer la vitesse de décantation et de faire un essai sur un volume plus conséquent d'effluent permettant de produire suffisamment de boues pour effectuer des tests de BMP.

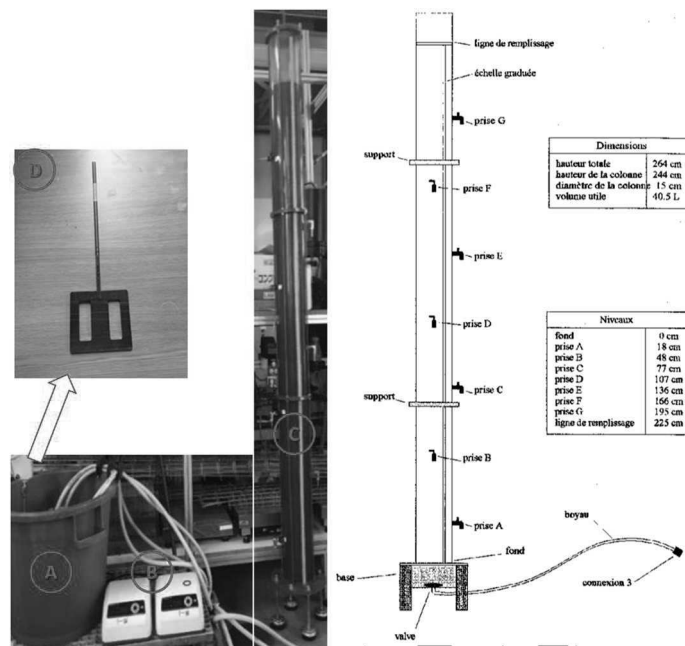


Figure 9. Photo et schéma du dispositif expérimental d'essais en colonne (A bac de coagulation-floculation, B système de pompage, C colonne de décantation, D zoom sur l'agitateur)

Au cours de chaque essai, 200 L d'eaux usées brutes sont d'abord prélevés et stockés dans un conteneur agité de telle sorte que 5 essais puissent être réalisés à partir de la même eau usée brute. Pour chaque essai, 40 L d'eau brute sont d'abord ajoutés au bac de coagulation / floculation. Le système d'agitation développe une puissance nécessaire aux étapes de coagulation ($G \sim 1000 \text{ s}^{-1}$) pendant 1 min après ajout du coagulant puis de floculation pendant 20 min avec ou sans ajout de floculant ($G \sim 100 \text{ s}^{-1}$). Le mélange eau usée brute coagulant/floculant est ensuite ajouté à la colonne rapidement (pompage en moins de 1 min). La décantation est réalisée pendant 60 min.

-Mesure des isothermes de décantation (essais réalisés en 2018):

La décantation d'eaux brutes coagulées est de type 2 (décantation floculée) et à la différence de la décantation de boues activées (type 3 décantation freinée) aucun front de décantation n'est visible. Aussi la seule façon de suivre la vitesse de décantation est de mesurer la concentration en MES sur l'ensemble des points d'échantillonnage (prise A à prise G) et de tracer des isothermes de décantation. Pour ces mesures de courbes d'iso-décantation, un échantillon de 10 mL a été prélevé chaque 10 min dans l'ensemble des points d'échantillonnage et analysé pour la MES et/ou la turbidité.

Les caractéristiques d'une décantation de particules floculantes peuvent être obtenues par un essai de décantation en colonne. La colonne peut être de n'importe quel diamètre, cependant la hauteur doit être égale à la profondeur du décanteur à analyser (généralement entre 1.8 et 2.4 m). La solution de particules floculantes doit être uniforme dans la colonne au temps 0.

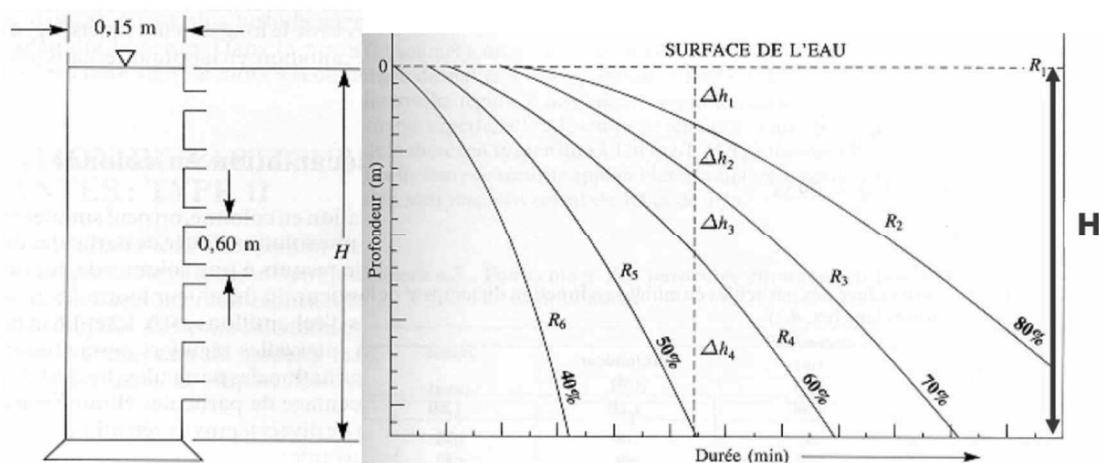


Figure 10. Schéma d'un montage de décantation en colonne (gauche) et des courbes d'élimination des particules (droite)

À intervalles réguliers, des prélèvements d'échantillons à 0.6, 1.2 et 1.8 m de la surface sont effectués afin de tracer des courbes de même pourcentage d'élimination comme présenté à la figure 2. On peut ainsi évaluer le pourcentage de particules éliminées pour un bassin idéal de décantation à divers temps de rétention et à diverses profondeurs à l'aide de l'équation suivante:

$$R = \frac{\Delta h_1}{H} \cdot \frac{(R_1 + R_2)}{2} + \frac{\Delta h_2}{H} \cdot \frac{(R_2 + R_3)}{2} + \dots + \frac{\Delta h_n}{H} \cdot \frac{(R_n + R_{n+1})}{2}$$

Où :

- R : pourcentage total de particules éliminées dans un bassin de décantation idéal (rendement)
- R1, R2, ..., Rn : pourcentage de particules éliminées dans un bassin de décantation idéal, à une profondeur h,
- et après un temps de rétention t.
- H : hauteur totale de la colonne.
- $\Delta h_1, \Delta h_2, \dots, \Delta h_3$: hauteurs moyennes entre deux courbes de même pourcentage d'élimination des particules

On détermine généralement la charge superficielle pour obtenir un enlèvement de 50% ce qui permet de dimensionner les ouvrages avec un temps de rétention moyen permettant d'atteindre cette cible. La valeur trouvée pour la charge superficielle de façon expérimentale est sujette à un facteur d'échelle lorsqu'elle est utilisée pour la conception d'un décanteur réel. Un tel facteur varie de 1.25 à 1.75 un facteur de 1.5 (moyenne de la plage) sera proposé dans cette étude.

-Bilan matière et analyse des flux de DCO-MES (essais réalisés en 2019):

A la fin de l'étape de décantation la colonne est divisé en deux compartiments : l'eau du surnageant (37 L) et les boues (3 L en fond de colonne). Des échantillons de chaque compartiment et de l'eau brute avant ajout de coagulant flocculant ont été analysé suivant les fractions en présence (DCO = soluble, colloïdale, particulaire), MES =MVS de plus une mesure de DBO5 et DBOu est réalisée sur les échantillons totaux.

Le choix des coagulants et des concentrations se base sur les résultats optimaux des Jar tests. Trois essais colonnes ont été réalisés le 19/03/2019, le 24/04/2019 et le 20/05/2019 avec 3 qualités d'eau brute allant de diluée à concentrée (DCO respectives de 300, 850 et 1600 mg/L).

Le coagulant a été ajouté dans le bac de coagulation/floculation. L'eau a été agitée pendant 1 min (200 rpm) pour coaguler, puis lentement pendant 8 minutes (30 rpm) pour flocculer. L'agitation était la même pour la décantation sans additif et la décantation améliorée. La colonne a ensuite été remplie avec l'effluent et le coagulant (uniquement l'effluent dans le cas de la décantation primaire) à l'aide de la pompe jusqu'à la ligne de remplissage (2,25 m) avec 40 L de l'eau.

2.2.1. Echantillonnage

Les échantillons d'eau brute après homogénéisation ont été prélevés du bac de stockage dans un flacon de 1 L. L'ensemble du surnageant a été prélevé au-dessus des boues en ouvrant le robinet prévu à cet effet (37L) après 60 min.

Enfin, la colonne a été complètement vidée pour recueillir les boues (3 L).

2.2.2. Analyses

Trois laboratoires ont effectué des analyses : Le laboratoire à la halle expérimentale de la Feyssine, le laboratoire du groupe de recherche DEEP et le laboratoire d'analyses d'INRAE Lyon (LAMA). Les analyses étaient effectuées directement après le prélèvement suivant les protocoles d'analyse des matières en suspension (MES) et la demande chimique en oxygène (DCO). Les méthodes d'analyse sont listé dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Méthodes pour l'analyse des paramètres dans les laboratoires inclus

	Méthode	
Paramètre	Feyssine / DEEP	LAMA
MES	selon la norme NF EN 872	
DCO de l'eau	Micro méthode wtw DCO C4/25	NF T 90-101
DCO des boues	n.a.	

Un fractionnement de la DCO du surnageant a également été réalisé par le laboratoire DEEP pour déterminer l'influence du traitement sur la fraction colloïdale. Pour y parvenir, un échantillon de 50 mL était d'abord filtré à 1,2 µm. La DCO du filtrat a ensuite été traitée avec l'ajout de 400 µL de chlorure de zinc. Après rééquilibration du pH du mélange avec une goutte de soude, il était agité pendant 10 min pour permettre la floculation. Après décantation, le surnageant était filtré à une taille de maille de 0,45 µm et la DCO du filtrat était analysé pour déterminer la DCO floculée-filtrée, la ffDCO.

Les différentes fractions de DCO sont listées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : les différentes fractions de DCO

Abbréviation	Fraction	Détermination
tDCO	DCO totale	Analyse de l'eau brute / surnageant
sDCO	DCO soluble	Analyse après filtration à 1,2 µm
pDCO	DCO particulaire	$pDCO = tDCO - sDCO$
ffDCO	DCO floculée-filtrée	Analyse du filtrat de sDCO après floculation et filtration à 0,45 µm
cDCO	DCO colloïdale	$cDCO = sDCO - ffDCO$

3. Résultats de l'étude

3.1. Tendances générales, bilan des essais avec les coagulants

Au total plus de 80 séries de jar-test (480 béchers) ont été mises en œuvre entre 2018 et 2019. Cette première étape a permis d'identifier les molécules les plus prometteuses et les concentrations les plus intéressantes. Puisque chaque série a été réalisée avec un bécher témoin où aucun produit n'a été ajouté (décantation primaire), la première exploitation a consisté à comparer la décantation primaire de nos essais à celle observée au sein de la STEP de la Feyssine (Figure 11) sur les mêmes eaux usées.

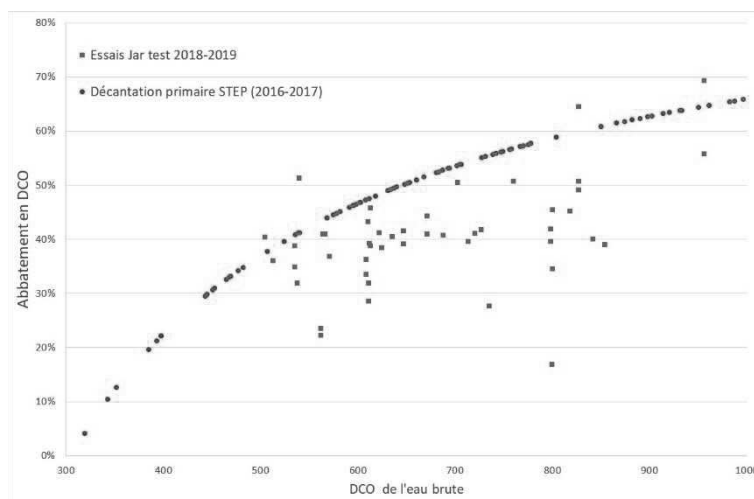


Figure 11. Comparaison du % de DCO abattu par décantation primaire entre la STEP de la Feyssine et les essais Jar-test

Cette comparaison permet de confirmer que les eaux brutes se comportent de la même façon, et que plus la concentration initiale est élevée, plus la décantation primaire est efficace allant jusqu'à 50% d'abattement observé.

De la même façon tous les jar-test où le chlorure ferrique a été testé seul ont été reportés en Figure 12.

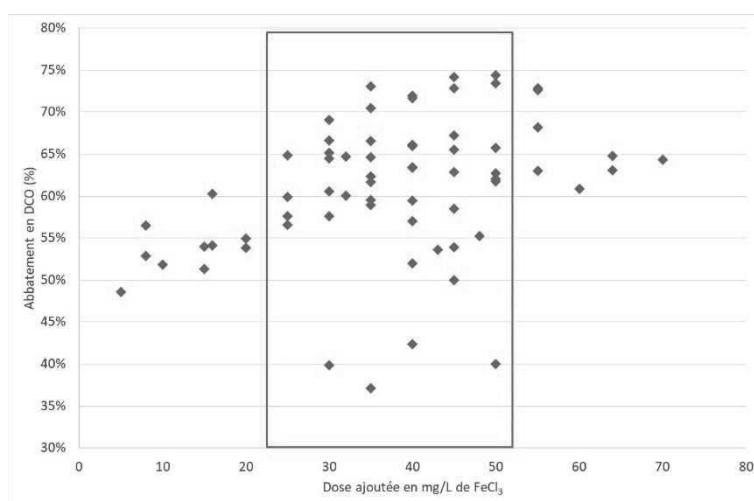


Figure 12. Efficacité du FeCl_3 reporté pour l'ensemble des essais jar-test

Ces résultats sont en accord avec la revue de littérature et montrent que des doses allant de 25 à 50 mg/L de FeCl₃ semblent optimales sur les eaux brutes de la Feysine. On note toutefois une grande variabilité des efficacités et certains points bien en dessous des moyennes d'enlèvement attendues. Ces résultats peuvent s'expliquer par la variabilité de la composition des eaux brutes et la variabilité des résultats obtenus à petite échelle.

La base de donnée a également été utilisée pour faire la moyenne des performances observées selon la nature et la dose des molécules utilisées:

Tout d'abord seuls les dosages pour lesquels les performances ont été supérieures à 60% d'abattement de DCO ont été conservés. La moyenne a été réalisée selon le type de molécules sur les paramètres suivants : la performance moyenne, la dose de coagulant testée, le coût du traitement et l'indice de biodégradabilité des molécules considérées.

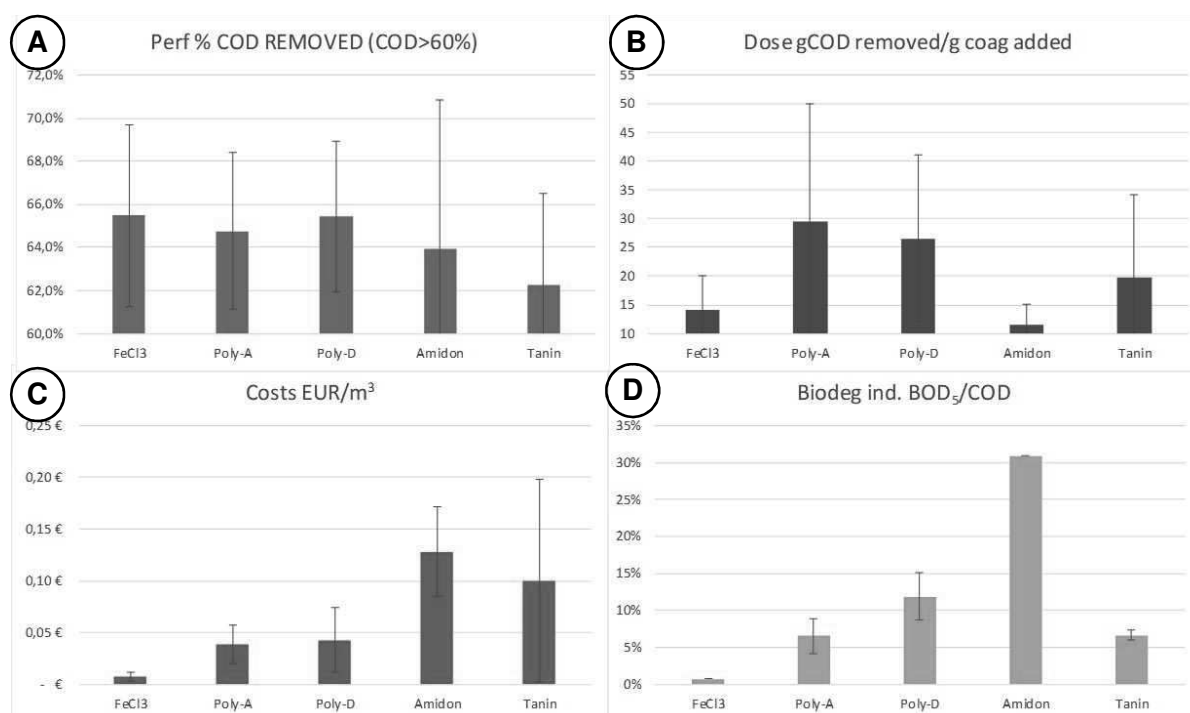


Figure 13. Moyennes des performances relevées pour l'ensemble des molécules de coagulants classées selon leur nature (A : moyennes des performances pour toutes les performances supérieures à 60% de DCO. B : dose de produit moyenne, C: coût moyen du traitement, D : biodégradabilité moyenne des produits).

Les performances moyennes sont assez variables bien que le FeCl₃ et les polymères semblent un peu plus efficaces que les molécules biosourcées. Les coagulants les plus performants en terme de dosage sont les polymères, et les coûts moyens de traitement sont les plus faibles pour le FeCl₃ avec moins de 0,1 centimes par m³ en moyenne, environ 5 fois plus pour les polymères et 10 fois plus pour les polymères biosourcés. La biodégradabilité potentielle est maximale pour l'amidon, comparable pour les polyacrylamides et les tanins, entre les deux pour les poly-Dadmac.

3.2. Sélection des produits par fournisseurs

La base de donnée contenant l'ensemble des essais en jar test réalisés avec les coagulants et les coagulants + floculants a permis de parvenir à un classement (après traitement des données avec les critères pondérés présentés en section 2.1.3). Le classement des 100 meilleurs essais est

proposé en annexe. Les produits ont été ensuite évalués pour chaque fournisseur permettant de déterminer les produits les plus adaptés pour le traitement des eaux usées brutes. Dans cette section la présentation de la sélection de chaque produit sera proposée sur la base des résultats obtenus mais également sur la base de discussions engagée avec chaque fournisseur permettant de partager notre retour d'expérience et le cas échéant d'obtenir de nouvelles molécules à tester.

Tableau 10. Liste des 50 meilleurs résultats après traitement avec indicateurs (top 10%).

#	Fournisseur	Coagulant	Flocculant	Coagulant (mg/L)	Flocculant (mg/L)	DCO EB (mg/L)	Perf DCO	ID	gDCO/g prod. aj.	ID	Coûts EUR/m ³	ID	DBO5/D CO prod.	ID	Score final
1	SNF	PolyDadmac 4440		8		714	95%	4	85,0	4	0,012 €	4	15%	2	14
2	Autre	FeCl ₃		8		827	70%	4	72,4	4	0,001 €	4	1%	1	13
3	SNF	PolyDadmac 4440		16		714	95%	4	42,4	4	0,023 €	2	15%	2	12
4	SNF	PolyDadmac 4820		16		612	95%	4	36,2	2	0,016 €	4	15%	2	12
5	Adipap	PolyAmine LT31		8		562	58%	2	40,9	4	0,017 €	4	5%	2	12
6	Adipap	PolyAmine LT32		8		562	66%	2	46,4	4	0,017 €	4	10%	2	12
7	Adipap	Amidon KCG 750		8		727	70%	2	63,4	4	0,024 €	2	31%	4	12
8	Adipap	PolyDadmac LT37		8		703	58%	2	50,8	4	0,017 €	4	8%	2	12
9	Adipap	PolyAmine LT32		8		671	65%	2	54,8	4	0,017 €	4	10%	2	12
10	Kemira	PolyDadma		8		564	65%	2	46,2	4	0,020 €	4	6%	2	12
11	Aquaprox	Tanin MFC 9710		2		513	53%	2	135,8	4	0,005 €	4	7%	2	12
12	Aquaprox	Tanin MFC 1013		4		647	62%	2	100,4	4	0,010 €	4	8%	2	12
13	Aquaprox	Tanin MFC 1013		2		647	66%	2	213,9	4	0,005 €	4	8%	2	12
14	Aquaprox	Tanin MFC 1013		7		667	56%	2	53,6	4	0,018 €	4	8%	2	12
15	Aquaprox	Tanin MFC 1013		5		688	60%	2	81,9	4	0,013 €	4	8%	2	12
16	SNF	PolyAmine		8		720	63%	2	56,7	4	0,010 €	4	5%	1	11
17	Kemira	PolyAmine		5		763	66%	2	100,9	4	0,011 €	4	5%	1	11
18	Kemira	PAC PAX XL9		8		622	66%	2	51,1	4	0,002 €	4	1%	1	11
19	Kemira	PAC PAX XL9		25		818	76%	4	25,0	2	0,006 €	4	1%	1	11
20	Kemira	PAC PAX XL9		5		818	57%	2	94,0	4	0,001 €	4	1%	1	11
21	Kemira	FeCl ₃ PIX 311		5		609	54%	2	65,8	4	0,001 €	4	1%	1	11
22	Kemira	FeCl ₃	580A	23	0,8	957	70%	4	28,9	2	0,005 €	4	1%	1	11
23	Kemira	FeCl ₃	580A	23	0,6	957	71%	4	29,3	2	0,005 €	4	1%	1	11
24	Kemira	FeCl ₃	580A	23	0,4	957	72%	4	29,9	2	0,005 €	4	1%	1	11
25	Kemira	FeCl ₃	580A	23	0,2	957	72%	4	30,5	2	0,004 €	4	1%	1	11
26	Kemira	FeCl ₃		20		957	74%	4	35,5	2	0,003 €	4	1%	1	11
27	Kemira	FeCl ₃		20		957	70%	4	33,5	2	0,003 €	4	1%	1	11
28	Kemira	FeCl ₃		20		957	73%	4	34,9	2	0,003 €	4	1%	1	11
29	Kemira	FeCl ₃		30		957	73%	4	23,3	2	0,005 €	4	1%	1	11
30	SNF	PolyDadmac 4440		32		714	95%	4	21,3	2	0,046 €	2	15%	2	10
31	SNF	PolyDadmac FO 4440		25	0,5	814	75%	4	24,1	2	0,037 €	2	15%	2	10
32	SNF	PolyDadmac FO 4800		25	0,5	797	71%	4	22,2	2	0,037 €	2	15%	2	10
33	SNF	PolyDadmac FO 4550		25	0,5	814	75%	4	24,0	2	0,037 €	2	15%	2	10
34	SNF	PolyDadmac FO 4650		25	0,5	797	74%	4	23,0	2	0,037 €	2	15%	2	10
35	SNF	PolyDadmac FO 4115		25	0,5	814	70%	4	22,4	2	0,037 €	2	15%	2	10
36	SNF	PolyDadmac 4440		25	0,0	797	75%	4	23,9	2	0,036 €	2	15%	2	10
37	SNF	PolyDadmac AN 920		25	0,5	814	74%	4	23,5	2	0,037 €	2	15%	2	10
38	SNF	PolyDadmac 4440		25	0,0	797	79%	4	25,1	2	0,036 €	2	15%	2	10
39	SNF	PolyDadmac AN 956		25	0,5	814	75%	4	24,1	2	0,037 €	2	15%	2	10
40	SNF	PolyDadmac AN 945		25	0,5	814	70%	4	22,5	2	0,037 €	2	15%	2	10
41	SNF	PolyDadmac FO 4990		25	0,5	797	71%	4	22,1	2	0,037 €	2	15%	2	10
42	SNF	PolyDadmac FO 4290		25	0,5	814	75%	4	24,0	2	0,037 €	2	15%	2	10
43	Adipap	PolyDadmac KD453		8		571	61%	2	43,7	4	0,039 €	2	13%	2	10
44	Adipap	Amidon KCG 750		16		727	67%	2	30,2	2	0,048 €	2	31%	4	10
45	Adipap	Amidon KCG 750		25		798	66%	2	21,1	2	0,075 €	2	31%	4	10
46	Adipap	PolyDadmac LT37		12		703	69%	2	40,4	4	0,026 €	2	8%	2	10
47	Adipap	Tanin GT 25		8		671	66%	2	55,4	4	0,021 €	2	6%	2	10
48	SNF	PolyDadmac 4440		10		505	55%	2	27,7	2	0,014 €	4	15%	2	10
49	Aquaprox	Tanin MFC 1013		10		647	62%	2	40,3	4	0,026 €	2	8%	2	10
50	Aquaprox	Tanin MFC 1013		8		647	57%	2	45,8	4	0,021 €	2	8%	2	10

3.2.1. Les produits Adipap

Coagulant	Concentration coagulant (mg/L)	score final
PolyAmine LT31	8	12
PolyAmine LT32	8	12
Amidon KCG 750	8	12
PolyDadmac LT37	8	12
Amidon KCG 750	25	12
PolyDadmac LT37	8	12
PolyAmine LT32	8	12
Amidon KCG 750	16	10
PolyDadmac KD451	8	10
PolyDadmac LT37	12	10

Type	Produit		Source
Coagulant	PolyAmine	LT32	Petro
	Coagulant/ Floculant	LT37	
		LT38	
	Amidon	KCG 750	Bio

Un poly-amine et un polydadmac ont montré les meilleures performances, un produit biosourcé, un amidon a montré également une très bonne performance et a été testé en continu et en essais colonne. Le fournisseur a proposé de nombreuses nouvelles molécules qui sont en cours de traitement notamment des produits à base d'amidon.

3.2.2. Les produits d'Aquaprox

Coagulant	Concentration coagulant (mg/L)	score final
Amidon MFC 1022	4	12
Amidon MFC 1024	4	12
Amidon MFC 1024	2	12
Amidon MFC 1022	2	12
Tanin MFC 1013	4	12
Tanin MFC 1013	2	12
Tanin MFC 1013	7	12
Tanin MFC 9710	4	10
Tanin MFC 1013	4	10
Tanin MFC 9710	2	10

Type	Produit		Charge	source
Coagulant / Floculant	Amidon	MFC 1022	fort. cat.	bio
	Mélange Amidon/ Aluminium	MFC 1024	fort. cat.	mélange
	Tanin	MFC 1013	fort. cat.	bio

C'est un fournisseur qui propose une large gamme de produits biosourcés, ce qui est assez intéressant dans le contexte du projet CAPTURE. Il y a également la possibilité de tester de nouvelle génération de polymères pétrosourcés d'intérêt tels que des floculants base eau, des Polyacrylamide sans solvants et sans tensioactifs. Ces produits nous seront livrés sous peu et seront testés selon le même protocole que celui présenté dans ce rapport.

3.2.3. Les produits de Kemira

Coagulant	Concentration coagulant (mg/L)	score final
PolyAmine SUPERFLOC C-577	5	11
PAC PAX XL9	8	11
FeCl3 PIX 311	8	11
PolyAmine SUPERFLOC C-577	25	9
PolyAmine SUPERFLOC C-577	10	9
PAC PAX XL9	16	9
FeCl3 PIX 311	16	9
FeCl3 PIX 311	15	9
FeCl3 PIX 311	10	9
FeCl3 PIX 311	5	9

Type	Produit		Source
Coagulant	FeCl ₃	PIX 311	min
	PolyAmine	SUPERFLOC C-577	petro
Coagulant/ Floculant	Polyaluminum chloride	PAX-XL9	petro
	PolyDadmac	SUPERFLOC C-592	petro
Floculant	PolyAcrylamide	SUPERFLOC C-492	petro

Une large gamme de produit disponibles chez Kemira, à noter que le Chlorure ferrique proposé est de grade eau potable ce qui garantit l'absence de molécules indésirables qui pourrait représenter un frein à la valorisation des boues (métaux lourds etc.).

3.2.4. Les produits de SNF

Coagulant	Concentration coagulant (mg/L)	score final	Type	Produit	Charge	Source
PolyDadmac 4440	8	14	Coagulant	Poly-Amine	FL2949	cat.
PolyDadmac 4440	16	12			FL3150	cat.
PolyDadmac 4820	16	12	Coagulant/ Floculant	Poly-Dadmac	FL4440	cat.
PolyAmine FL3150	8	11			FL4820	cat.
PolyDadmac 4440	32	10				
PolyDadmac 4440	25	10				
PolyDadmac 4440	25	10				
PolyDadmac 4440	25	10				
PolyDadmac 4440	25	10				
PolyDadmac 4440	25	10				

Le Polydadmac 4440 proposé par SNF est la molécule la plus polyvalente et efficace sur les eaux brutes. Là encore le fournisseur a proposé suite à notre premier retour d'expérience de tester de nombreux produits notamment des floculants (13 nouvelles formulations) pour parvenir à la meilleure combinaison pour le traitement des eaux usées brutes. Tous ces produits sont en cours de test et feront l'objet d'un rapport d'étude prochainement.

3.2.1. Conclusion, les produits testés lors des essais colonnes

Sur la base des essais en jar test il a été décidé de réaliser dans un premier temps des essais plus aboutis avec les produits suivants :

- FeCl₃ (Fournisseur "autre")
- Polydadmac Fournisseur SNF (Polydadmac FL 4440)
- Tanin Fournisseur Aquaprox (Tannin MFC 1013)
- Polyamine Fournisseur Kemira (Polyamine C-577 "Superfloc")
- Amidon Fournisseur Adidpap (Amidon KCG 750)

Cette sélection permet à la fois de tester tous les types de molécules sur le marché et un produit par fournisseur. Les concentrations permettant d'obtenir les meilleurs résultats en jar test ont été utilisées. Les essais sur les floculants seront réalisés dans un second temps.

3.3. Essais en colonne 2018 / Vitesses de décantation, performances épuratoires

Pendant cette campagne de suivi qui a été menée en parallèle et juste après les essais en jar test l'objectif a été de tester différents coagulants et de mesurer l'impact de ces derniers sur les performances d'abattement en DCO et l'impact sur les vitesses de décantation. Les résultats sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11. Essais en colonne : vitesse de décantation (EB = décantation primaire)

Date	Eau Brute		Source	Coagulant (* + flocculant)		Abbatement % (après 1 heure)		Enlèvement 50%	
	MES	DCO		Produit	mg/L	%MES	%DCO	Charge sup. m/h	tps séjour h
12/07/2018	480	690	EB			52	41	2,8	0,8
	264	380	Adipap	Amidon KCG	27	58	46	4,6	0,5
07/07/2018	170	244	EB			26	21	0,3	8,8
	416	598	Aquaprox	Tanin MFC 10	25	42	33	1,9	1,2
04/07/2018	164	236	EB			40	32	1,3	1,7
	276	397	SNF	PolyDadmac	40	68	54	5,8	0,4
	180	259	SNF	*PolyDadma	20	55	44	4,1	0,5
25/07/2018	216	311	EB			57	45	4,2	0,5
	296	426	Kemira	PolyAmine S	25	92	73	12,7	0,2
	228	328	Kemira	*PolyAmine	25	86	68	7,4	0,3
02/08/2018	238	342	EB			19	15	0,1	29,5
	324	466		FeCl ₃	25	59	47	2,2	1
10/10/2018	533	701	EB			50	28	N/A	N/A
	533	701	SNF	PolyDadmac	25	84	67	9,8	0,2
	533	701		FeCl ₃	25	78	59	6,4	0,4
05/11/2018	372	535	EB			41	33	2,1	1,1
	372	535	Adipap	Amidon	45	76	61	6,7	0,3
	372	535		FeCl ₃	40	89	71	7,2	0,3
13/11/2018	380	695	EB			44	40	1	2,3
	380	695	Aquaprox	Tanin	45	74	57	7,2	0,3
	380	695		FeCl ₃	40	88	78	8,5	0,3
29/11/2018	356	512	EB			40	32	0,2	14,1
	356	512	Kemira	Poly-A	20	76	61	7,5	0,3
	356	512		FeCl ₃	30	86	68	6,1	0,4

Les résultats sont proches des performances observées dans la littérature pour le FeCl₃ (voir Tableau 3). La nature de l'effluent semble être le premier facteur affectant les performances, plus les effluents sont concentrés plus l'efficacité des produits est élevée. Cette première série d'expérience a permis de voir l'impact moyen de l'ajout de produits sur des eaux brutes, ces derniers permettent si on vise un abattement de 50% en DCO de réduire le temps de séjour dans le décanteur d'un facteur 2 à 10 en moyenne par rapport à une décantation primaire simple. Les polymères de type polydadmac et polyamine sont sensiblement plus efficace que le FeCl₃, qui est lui-même plus efficace que les polymère bio-sourcés. Les vitesses de décantations estimées pour un abattement de 50% de MES permettent d'avoir des éléments de dimensionnement. Cette approche est peu référencée et des protocoles spécifiques sont parfois utilisés telle que la méthode Vicas (Bachis, 2015). On retrouve une vitesse moyenne de l'ordre de 1m/h pour une décantation primaire, et de l'ordre de 6 m/h sur effluent dilué et environ de 8-10 m/h sur effluent concentré après ajout de coagulant. Il réside toutefois quelques résultats aberrants (voir 29/11/2018) et l'effet des flocculants n'a pas été très probant. A ce stade de l'étude les flocculants n'avaient pas été pré-sélectionnés.

3.4. Essais en colonne 2019

3.4.1. *Présentation de l'essai – objectifs et conditions d'expérimentation*

Les produits ont été sélectionnés et les protocoles adaptés suite aux essais en jar test et colonne de 2019 de telle sorte que pour les 3 campagnes :

- 1 décantation primaire sans ajout de coagulant a systématiquement été réalisée ;
- Tous les essais ont été réalisés avec la même eau brute conservée dans un bac de stockage et maintenue en agitation pour minimiser les changements de composition;
- Les fractions en DCO ont systématiquement été mesurées dans les eaux brutes et dans les surnageants;
- Trois effluents (eaux brutes) ont été testés (dilué, normal et concentré):
- Les décantations avec coagulant ont été réalisées avec :
 - o FeCl₃ (45 mg/L) (Fournisseur "autre")
 - o Polydadmac (25 mg/L) Fournisseur SNF Polydadmac FL 4440
 - o Tanin (45 mg/L) Fournisseur Aquaprox, Tannin MFC 1013
 - o Polyamine (20 mg/L) Fournisseur Kemira, Polyamine C-577 "Superfloc"
 - o Amidon (45 mg/L) Fournisseur Adidpap, Amidon KCG 750

3.4.2. *Performances générales des différents essais*

Les performances moyennes relevées au cours des 3 essais sont présentées en Tableau 12. Comme cela était prévisible l'ensemble des performances est proportionnel à la concentration de l'effluent traité, les meilleures performances étant observées pour l'effluent concentré.

Tableau 12. Performances globales observées lors de l'essais colonne 2019

Type d'effluent		Eaux brutes* (mg/L)	% Abatement					
			Déc l	FeCl ₃	Polydadmac	Tanin	Polyamine	Amidon
"Dilué" 20/05/2019	MES	144	21%	79%	65%	63%	72%	85%
	DCO	303	30%	61%	49%	62%	56%	66%
	NTK	23,2	8%	10%	-1%	13%	9%	16%
	PT	4,7	12%	65%	31%	31%	32%	45%
"Normal" 19/03/2019	MES	424	41%	59%	82%	54%	39%	72%
	DCO	851	26%	42%	57%	28%	43%	45%
	NTK	124,5	2%	8%	12%	5%	11%	11%
	PT	12,6	31%	32%	45%	28%	45%	45%
"Concentré" 24/04/2019	MES	1004	80%	91%	92%	86%	83%	87%
	DCO	1633	64%	80%	80%	72%	70%	75%
	NTK	112,5	25%	32%	33%	29%	29%	26%
	PT	19,2	35%	62%	46%	36%	37%	40%

* moyenne de 6 mesures, fluctuation observée de l'ordre de 10%

Sur l'ensemble des essais, le Polydadmac a été le coagulant qui a permis d'éliminer le plus de polluants. Les résultats montrent toutefois une variabilité de l'ordre de +/- 10% entre les essais sur l'effluent brut ce qui peut générer des difficultés d'interprétation lorsque les écarts d'abattement sont assez faibles. Une part de ces écarts est due à un changement de la qualité de l'effluent brut observée pendant les tests malgré les précautions mises en œuvre.

Le travail avec des effluents réels a permis d'observer le comportement des différents produits en conditions de procédés. La qualité des effluents du réseau pseudo-séparatif de la Feysine est influencé par les pluies (condition diluée), et vraisemblablement par une surcharge organique issue du réseau (condition concentrée). Dans les conditions diluées et concentrées, l'effluent était plutôt caractérisé par un teneur en MES élevée (plus de 50% de la DCO sous forme particulaire) alors que pendant l'essai normal la concentration était plus équilibrée (1/3 soluble, 1/3 colloïdale et 1/3 particulaire).

Les coagulants ont eu des performances variables. Pour les campagnes "effluent normal" et "concentré", la performance des produits peut être estimée de cette façon :

- Polydadmac > FeCl₃ ≈ Amidon ≈ Polyamine > Tanin (19/03/2019)
- Polydadmac ≈ FeCl₃ > Amidon > Tanin > Polyamine (24/04/2019)

Pour la campagne du 20/05/2019, la concentration initiale de la DCO était très faible avec 280 mg/L les performances des produits ont été différentes :

- Amidon > FeCl₃ + Flocc > Tanin > Polyamine > Polydadmac > FeCl₃

En première approche ces résultats confirment que les produits réagissent différemment selon la nature de l'effluent et mettent en avant l'importance des mécanismes d'attaque sur les différentes fractions. Sur la base des résultats de cette étude plusieurs hypothèses seront formulées quant au mode d'action de chaque produit.

3.4.3. Mécanismes d'abattement en MES

La Figure 14 montre l'effet des coagulants sur les MES. L'utilisation de coagulant a permis d'augmenter l'efficacité du procédé comparé à une décantation primaire. Pour une décantation primaire, moins de la moitié des MES s'est retrouvée dans les boues alors qu'avec l'utilisation d'un coagulant, au minimum 50 % des MES ont été transféré en boue.

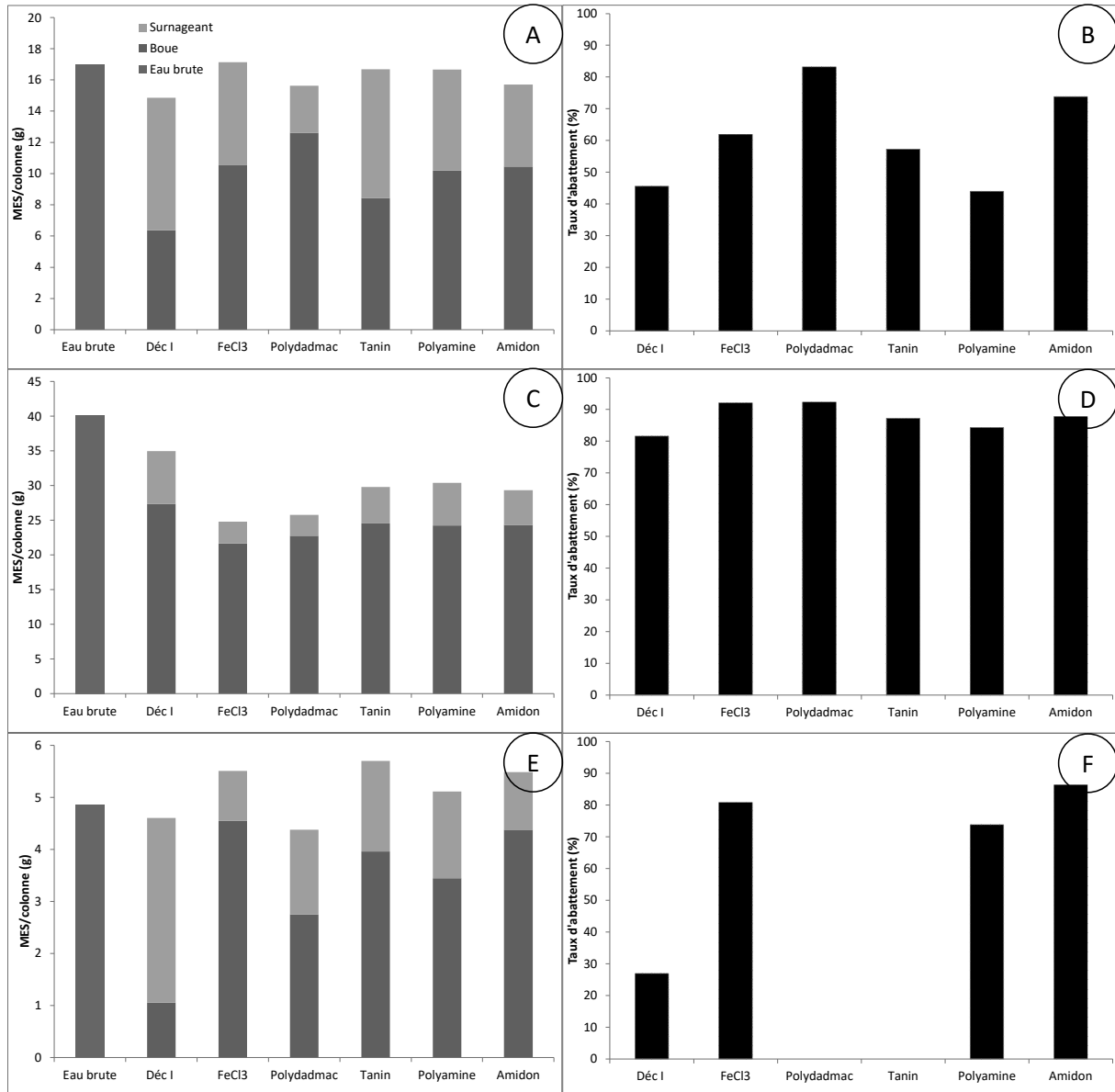


Figure 14 : Bilan massique MES avec différents coagulants – A-B Campagne "normale" du 19/03/2019, B-C Campagne "concentrée" du 24/04/2019, D-E Campagne "diluée" du 20/05/2019

De la même façon les fractions en DCO ont été analysées avant/après l'essai de coagulation tel que présenté en Figure 15.

L'effluent normal contient une part à peu près égale des trois fractions de DCO, alors que l'effluent dilué contient principalement de la DCO particulaire, l'effluent concentré contient la même quantité de DCO colloïdale et soluble que l'effluent normal, mais trois fois plus de DCO particulaire. Le Polydadmac est en général le plus efficace quelle que soit la nature de l'effluent,

c'est celui qui permet de concentrer le plus de DCO dans les boues recueillies en pied de colonne.

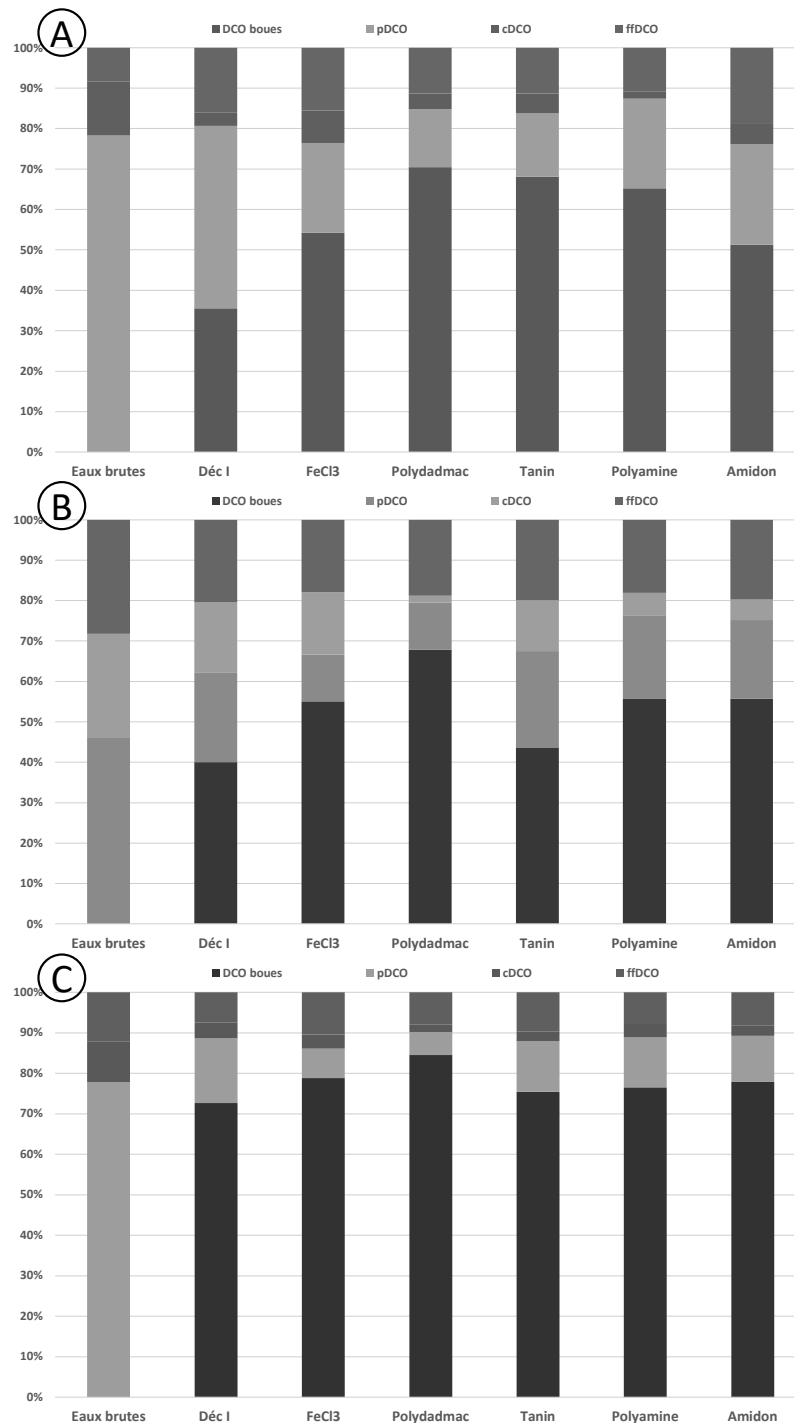


Figure 15. Bilan en terme de fractions de DCO avant après essais de coagulation. A effluent dilué, B effluent normal et C effluent concentré.

Le tannin semble plus efficace sur effluent dilué alors que le Polyamine et l'amidon ont des comportements similaires sur les effluents normaux et concentrés. Ces résultats confirment les tendances globales observées sur les autres paramètres.

Les différents produits semblent faciliter l'abattement de la fraction particulaire qui est majoritairement transférée vers les boues, d'autant plus que l'effluent est concentré. Le FeCl₃ et le Polydadmac semblent être les plus efficaces pour enlever la fraction particulaire en conditions normale et concentrée.

La fraction colloïdale est enlevée par tous les coagulants, on note une légère différence entre les conditions effluent normal et effluent concentré de telle sorte que :

- Polydadmac > Polyamine ≈ Amidon > Tanin > FeCl₃ ("normal" 19/03/2019)
- Polydadmac > FeCl₃ > Amidon ≈ Tanin ≈ Polyamine ("concentré" 24/04/2019)

La fraction soluble est affectée par les différents produits, les concentrations de l'ensemble des surnageants sont très proches (+/- 10%) et égales à celle de l'effluent brut.

Le spectre d'action des différentes molécules (Tableau 13) semble se dessiner avec des molécules polyvalentes (dilué/ concentré – colloïdal/particulaire) telles que Le Polyamine et le Tanin, des molécules très efficaces sur les fractions particulières telles que le Polydadmac et le FeCl₃. L'amidon a montré des performances un peu moins bonnes, toutefois la vertu de cette molécule se situe au niveau de son empreinte écologique, des essais de couplage amidon-sels de fer ou d'aluminium seront réalisés en ce sens.

Tableau 13. Spectre d'action des différents coagulants testés (effluent dilué/effluent concentré)

	Déc l	FeCl ₃	Polydadmac	Tanin	Polyamine	Amidon
ffDCO	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-
cDCO	-/-	-/+	+ /+++	+ /++	++ /++	+ /+
pDCO	-/+	++ /+++	+++ /+++	+++ /++	++ /++	++ /++

3.4.1. Performances sur les ions, le carbone organique et le phosphore

Les résultats ne montrent pas de différences entre l'effluent brut et les surnageants après traitement pour les concentrations en SO₄²⁻, Mg²⁺, Na⁺. Les concentrations en NO₂⁻ et de NO₃⁻ sont pratiquement nulle et par conséquent pas de variation non plus concernant ces paramètres.

En outre, il est difficile de voir une tendance claire sur la mesure des sucres Dubois filtrés et des protéines (peu ou pas d'enlèvement observé), ce qui semble logique et cohérent car la DCO soluble n'est pas abattue.

Tableau 14. Performances d'enlèvement de l'azote

	"Dilué" 20/05/2019		"Normal" 19/03/2019		"Concentré" 24/04/2019	
	PT	o-PO4	PT	o-PO4	PT	o-PO4
Eaux brutes	4,7	2,4	12,6	6,9	19,2	6,6
Déc l	18%	-4%	32%	1%	35%	-1%
FeCl ₃	65%	79%	34%	44%	62%	56%
Polydadmac	32%	-14%	46%	8%	46%	10%
Tanin	31%	15%	28%	1%	36%	15%
Polyamine	32%	7%	45%	6%	37%	18%
Amidon	41%	17%	43%	9%	39%	13%

L'enlèvement en ortho-phosphates est toujours meilleurs avec le chlorure ferrique, ce dernier semble plus efficace sur effluent dilué, peut être grâce à l'interaction avec la matière organique

est limitée. Toutefois, la moins bonne performance observée sur l'effluent normal est difficilement explicable il y a certainement des incertitudes de mesure qui ont une influence sur ces résultats. On voit bien que pendant l'épisode d'effluent concentré la majeure partie des excédents est sous forme particulaire.

3.4.2. Biodégradabilité des boues, production de biométhane

Les trois essais montrent qu'il est possible de capter au moins 60% de la DCO entrante dans les boues ce qui est en accord avec la littérature. Il y a toutefois des variations selon la nature des effluents et le type des molécules utilisées. La biodégradabilité des boues est principalement liée à la nature de l'effluent brut traité, la mesure de ces paramètres ayant été difficile pendant cette première campagne de suivi il est toutefois difficile de formuler une conclusion nette sur cet aspect. Des essais complémentaires et un suivi en conditions dynamiques permettront de voir plus clair sur ce sujet-là. Il y a une corrélation entre la biodégradabilité aérobie et anaérobie des boues, des investigations en cours sur un panel plus large d'échantillons seront partiellement intégrées dans le prochain rapport.

Tableau 15. Qualité des boues et % de DCO captée

	"Dilué" 20/05/2019			"Normal" 19/03/2019			"Concentré" 24/04/2019		
	DBOu g/L	BMP NmL/gMV	% DCO ds boues -	DBOu g/L	BMP NmL/gMV	% DCO ds boues -	DBOu g/L	BMP NmL/gMV	% DCO ds boues -
Déc I	0,3	122	27,6%		198	34,6%	11,0		69,4%
FeCl ₃	0,8	179	33,9%		203	51,8%	8,5		55,8%
Polydadmec	0,5	174	47,3%		240	62,6%	8,1		65,2%
Tanin	0,9	178	60,7%		244	38,4%	9,1		63,7%
Polyamine	0,9	129	59,5%		214	49,4%	8,3		73,1%
Amidon	0,6	159	25,9%		239	47,0%	8,6		66,9%

4. Conclusion

Cette étude a permis de sélectionner les produits les plus efficaces de quatre fournisseurs et de les tester avec différents types d'eaux usées brutes. Bien que les essais n'aient été menés qu'en condition statique, une estimation des coûts de fonctionnement montre déjà une grande disparité entre les produits, avec des ordres de grandeur de couts allant de 0.1 centimes par m³ d'effluents traités avec le FeCl₃, 5 fois plus pour les polymères petro-sourcés et dix fois plus pour les polymères biosourcés. Les molécules ont un mode d'action différent selon la nature de l'effluent et les fractions considérées. Il ressort donc de ces premières campagnes d'analyse que l'utilisation combinée d'un mélange de coagulants permettrait de réduire l'empreinte écologique tout en maximisant le spectre d'action sur les fractions et divers effluents à un cout de fonctionnement intermédiaire.

Ces travaux ont permis de confirmer l'efficacité de certaines molécules, des essais en conditions continues sont en cours pour confirmer ces résultats et voir le comportement des différentes molécules sur la fluctuation journalière de la composition des effluents.

Les essais sur les flocculants ont été menés par la suite et les résultats seront l'objet du prochain rapport.

5. Références

- Aiyuk, S., J. Amoako, L. Raskin, A. Van Haandel and W. Verstraete (2004). "Removal of carbon and nutrients from domestic wastewater using a low investment, integrated treatment concept." Water Research **38**(13): 3031-3042.
- Batstone, D. J., T. Hülsen, C. M. Mehta and J. Keller (2015). "Platforms for energy and nutrient recovery from domestic wastewater: A review." Chemosphere **140**: 2-11.
- Beltran-Heredia, J. and J. Sanchez-Martin (2009). "Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent." Desalination **249**(1): 353-358.
- De Feo, G., S. De Gisi and M. Galasso (2008). "Definition of a practical multi-criteria procedure for selecting the best coagulant in a chemically assisted primary sedimentation process for the treatment of urban wastewater." Desalination **230**(1-3): 229-238.
- Dentel, S. K. and J. M. Gossett (1982). "EFFECT OF CHEMICAL COAGULATION ON ANAEROBIC DIGESTIBILITY OF ORGANIC MATERIALS." Water Research **16**(5): 707-718.
- Diamantis, V., P. Melidis, A. Aivasidis, W. Verstraete and S. E. Vlaeminck (2011). Efficiency and Sustainability of Urban Wastewater Treatment with Maximum Separation of the Solid and Liquid Fraction. Comprehensive Biotechnology, Second Edition. **6**: 507-515.
- Dong, T., W. A. Shewa, K. Murray and M. Dagne (2019). "Optimizing chemically enhanced primary treatment processes for simultaneous carbon redirection and phosphorus removal." Water (Switzerland) **11**(3).
- Hameed, Y. T., A. Idris, S. A. Hussain and N. Abdullah (2016). "A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant." Journal of Environmental Management **184**: 494-503.
- Ju, F., Y. Wang, F. T. K. Lau, W. C. Fung, D. Huang, Y. Xia and T. Zhang (2016). "Anaerobic digestion of chemically enhanced primary treatment (CEPT) sludge and the microbial community structure." Applied Microbiology and Biotechnology **100**(20): 8975-8982.
- Luo, J. H., C. H. Huang and Y. Zhang (2014). Study on chemical enhanced primary treatment of sewage. Applied Mechanics and Materials. **464**: 189-193.
- Mishra, S. K. (1989). "Polymer flocculation of fine particles. Part I: Theoretical developments." Pollution Engineering **21**(3): 102-105.
- Modin, O., S. S. Alam, F. Persson and B. M. Wilén (2015). "Sorption and release of organics by primary, anaerobic, and aerobic activated sludge mixed with raw municipal wastewater." PLoS ONE **10**(3).
- Neupane, D. R., R. Riffat, S. N. Murthy, M. R. Peric and T. E. Wilson (2008). "Influence of source characteristics, chemicals, and flocculation on chemically enhanced primary treatment." Water Environment Research **80**(4): 331-338.
- Sancho, I., S. Lopez-Palau, N. Arespachaga and J. L. Cortina (2019). "New concepts on carbon redirection in wastewater treatment plants: A review." Science of the Total Environment **647**: 1373-1384.
- Seviour, T., N. Derlon, M. S. Dueholm, H. C. Flemming, E. Girbal-Neuhauser, H. Horn, S. Kjelleberg, M. C. M. van Loosdrecht, T. Lotti, M. F. Malpei, R. Nerenberg, T. R. Neu, E. Paul, H. Yu and Y. Lin (2019). "Extracellular polymeric substances of biofilms: Suffering from an identity crisis." Water Research: 1-7.
- Sánchez-Martín, J., J. Beltrán-Heredia and C. Solera-Hernández (2010). "Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials." Journal of Environmental Management **91**(10): 2051-2058.
- Taboada-Santos, A., E. Rivadulla, L. Paredes, M. Carballa, J. Romalde and J. M. Lema (2020). "Comprehensive comparison of chemically enhanced primary treatment and high-rate activated sludge in novel wastewater treatment plant configurations." Water Research **169**.

Wan, J., J. Gu, Q. Zhao and Y. Liu (2016). "COD capture: A feasible option towards energy self-sufficient domestic wastewater treatment." Scientific Reports **6**.

Annexe 2. Article de revue de littérature de la DPA

1 Carbon redirection in Chemically Enhanced Primary
2 Treatment of domestic wastewater: A meta-analysis of
3 laboratory to full-scale trials.

4

5 Katharina Tondera^{1,2}, Sylvie Gillot¹, Florent Chazarenc¹

6 ¹ INRAE, REVERSAAL, F-69625, Villeurbanne, France

7 ² Univ Lyon, INSA-LYON, Université Claude Bernard Lyon 1, DEEP, F-69621, F-69622, Villeurbanne,
8 France

9 K. Tondera (corresponding author): katharina.tondera@inrae.fr

10 **ABSTRACT**

11 Increasing energy demands combined with local scarcities and rising prices makes the valorisation of
12 energy from domestic wastewater seen as a valuable resource. Chemically enhanced primary (CEPT)
13 treatment enables an increased redirection of carbon into sludge in the primary stage of a wastewater
14 treatment for a transformation into biogas. Traditionally used coagulants consist of metal salts, but in
15 the last two decades, the development of polymers, based on petroleum or synthesized from
16 renewable sources such as plants, has been intensified. However, a direct comparison of the
17 effectiveness of these products is missing. In this paper, we analysed the data peer-reviewed research
18 from jar tests to full-scale studies, highlighting key parameters for successful carbon capture.

19 More than 100 studies were identified, with a majority presenting results from tests under static
20 conditions (jar tests), while data on full-scale applications is scarce. Overall, for TSS and COD, a clear

21 correlation between inflow concentration and removal efficiency was found, irrespective of the
22 product used. Comparison between the effectiveness of the different types of products is difficult, but
23 bio-based coagulants need to be generally added in higher product concentrations for a considerable
24 removal efficiency. While CEPT seems to be increasing the general sludge and biogas output, future
25 studies should focus on harmonising laboratory analysis to make results comparable. Another
26 important issue that should be addressed is the provision of experimental details, especially for full-
27 scale trials, to enable for reliable conclusions.

28

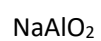
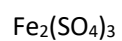
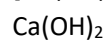
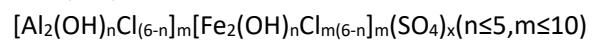
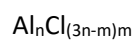
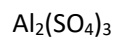
29 KEYWORDS

30 Chemically assisted primary sedimentation; carbon capture; natural coagulants; biofloculants

31 ABBREVIATIONS

APE 65	Anionic polyelectrolyte (product name)
CEPT	Chemically enhanced primary treatment
LP 526	Polymeric coagulant (product name)
MOP	<i>Moringa oleifera</i> protein
MSP	<i>Moringa oleifera</i> seed powde
PACl	Polyaluminium chloride
PAFC	Polyaluminium ferric chloride
PCP	Press cake powder
PHA	Polyhydroxyalkanoates
PNA	Partial Nitritation / Anammox
Poly-A	Polyamine
Polyacry	Polyacrylamide (neutral)
Polyacry	Polyacrylamide negatively charged
Polyacry	Polyacrylamide positively charged
Poly-D	PolyDADMAC
Psy-g-PAM	<i>Plantago psyllium</i> grafted polyacrylamide
PTC	Polymerized titanium chloride
VFA	Volatile fatty acids
WRRF	Water Resource Recovery Facility
WWTP	Wastewater Treatment Plant

32 CHEMICAL FORMULAS



Alum

Polyaluminium chloride

Polyaluminium ferric chloride

Calcium hydroxide (lime)

Iron chloride

Iron sulphate

Potassium ferrate

Sodium aluminate

33

34

35 1 INTRODUCTION

36 The necessity to reduce energy consumption of wastewater treatment requires suitable technologies
37 that can be used to retrofit existing treatment plants. Chemically enhanced primary treatment (CEPT)
38 is one option to transition from Wastewater Treatment Plant (WWTP) to Water Resource Recovery
39 Facility (WRRF) by increasing carbon capture into sludge and its valorisation in the form biogas, or
40 polyhydroxyalkanoates (PHAs) and volatile fatty acids (VFAs).

41 CEPT relies on coagulation and flocculation of particles in wastewater. By adding coagulants, the
42 negative charge of suspended particles and colloidal matter is neutralised and allows the formation of
43 microflocs. In the flocculation step, the collision of these microflocs forms increasingly larger flocs,
44 which can be enhanced by adding polymers (Tchobanoglous et al. 2003). The most commonly
45 coagulants are metal salts, such as iron chloride (FeCl_3), alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), polyaluminium chloride (PACl,
46 $\text{Al}_n\text{Cl}_{(3n-m)}\text{m}$) or iron sulphate ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$). Due to rising energy prices, the cost for these products are
47 increasing currently and alternatives are being sought. In the last two decades, various organic
48 polymers have been tested for their flocculation properties. Organic polymers can be of entirely
49 synthetic origin (petroleum-based) or produced from renewable sources such as plants (bio-based).
50 When choosing coagulants and flocculants for CEPT, it has to be considered that some may have
51 inhibitory and/or toxicity effects on downstream treatment and the carbon recovery processes as was
52 e.g. shown for aluminium-based products (Diamantis et al. 2013, Shewa et al. 2020). CEPT can be
53 implemented in regular primary settlers (Andreadakis et al. 1995, Somlyódy and Knolmár 1997, Shewa
54 et al. 2020, Budych-Gorzna et al. 2021), works efficiently under different loading conditions and for
55 different types of wastewater (Shewa and Dagnew 2020). Depending on the chemical additives used,
56 CEPT can significantly increase the biogas production of the recovered sludge (Wan et al. 2016).
57 Ødegaard (2016) considers CEPT as established technology for the primary treatment in a compact
58 wastewater treatment plant of the future. Since the goal of CEPT is to remove a majority of the carbon
59 sources in the primary stage, the biological nitrogen removal needs to be adapted. The breakthroughs

60 in autotrophic N removal in the last two decades led to new approaches in coupling CEPT and
61 autotrophic N removal strategies such as Partial Nitritation / Anammox (PNA) (Wan et al. 2016, Guven
62 et al. 2019). Secondly, the impacts of climate change incite all sectors of human activity to minimize
63 their contribution to the greenhouse effect. Although Kehrein et al. (2016) estimated the potential of
64 energy production from CH₄ recovered from wastewater to be overall quite low, for the municipalities
65 in charge of domestic wastewater treatment, the overall consumption can be significant (Stricker et
66 al. 2018). Hence, a detailed analysis of the current knowledge on CEPT in domestic wastewater
67 treatment can help to assess whether this technology is worth pursuing for implementation into full-
68 scale treatment plants with the aim of intensified carbon capture. Recent reviews focussed on
69 comparing different technologies on carbon capture (e.g. Guven et al. 2019, He et al. 2021), considered
70 other types of wastewater, such as industrial wastewater (e.g. Shewa and Dagneu 2020, Ahmad et al.,
71 2022) or specific groups of coagulants (Tomasi et al. 2022). What is so far missing is a comprehensive
72 review on CEPT with the aim of redirecting carbon into primary sludge for energy recovery, and if an
73 implementation into existing WWTP is economically and energetically interesting.

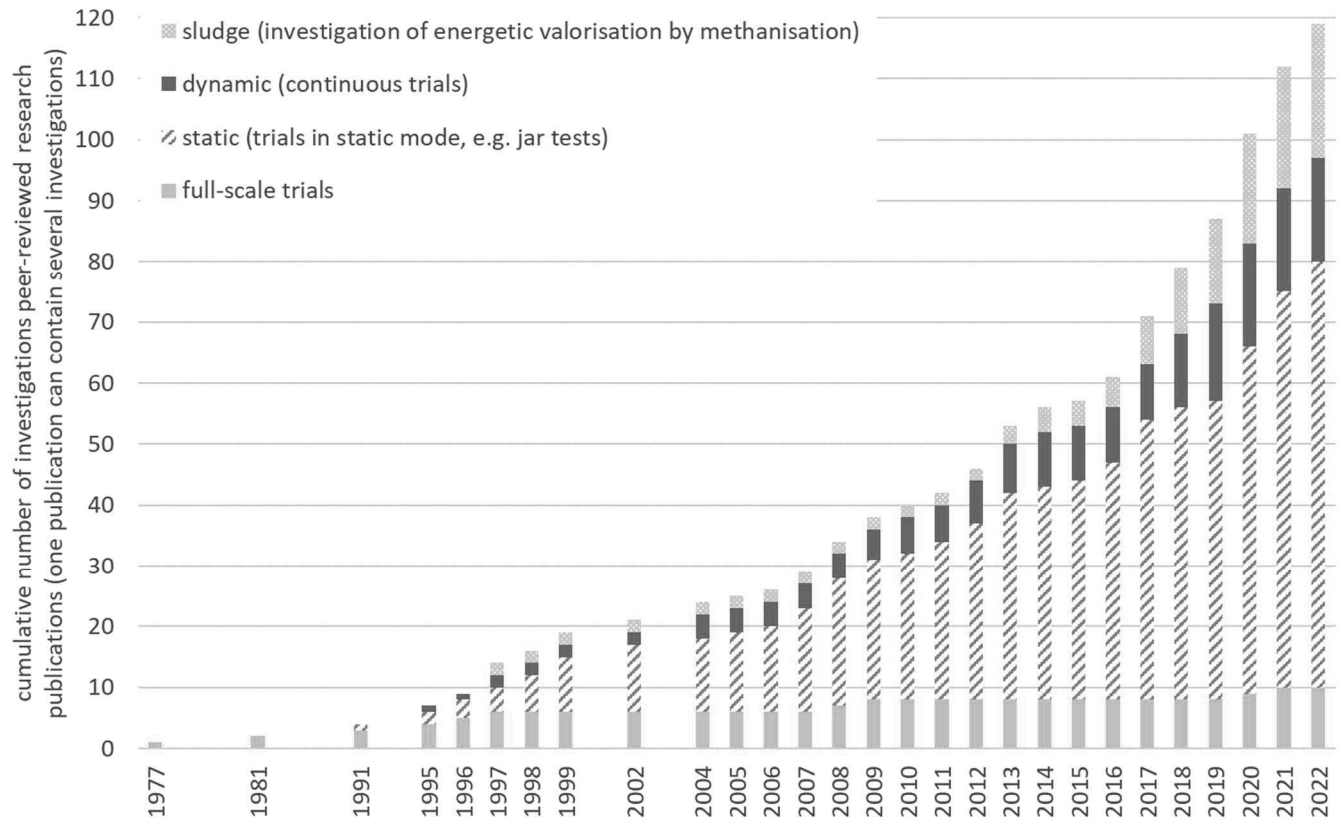
74 This review aims to give an overview on CEPT of domestic wastewater considering all kinds of product
75 used for coagulation and flocculation, including metallic salts, petro-based and bio-based polymers,
76 and their impact on biomethane production, and considering the different experimental scales: from
77 controlled conditions in jar tests up to full-scale demonstration. The objective of this literature review
78 is to (i) compare the effectiveness of the different product groups depending on dose and nature of
79 the molecules; (ii) identify other impacting factors on the treatment performance; (iii) regard the
80 upscaling effects of the dynamic trials; and (iv) investigate the impact of coagulation - flocculation on
81 the nature of the sludge produced and on its valorisation potential.

82 2 LITERATURE REVIEW

83 Specific combinations of keywords were chosen for a search in webofknowledge.com, scopus.com and
84 sciencedirect.com for studies on chemically enhanced primary treatment, the results of which are
85 succinctly summarized in Table S1 (supplementary material). The search was last updated in February
86 2023.

87 The search with the keywords yielded a total of 4475 publications. Table S1 summarizes the specific
88 search match results. In a semi-automatic process using EndNoteX8, titles with specific keywords
89 (Table S2) were excluded. The titles of all remaining studies were then screened according to their
90 relevance to the topic, and, in case of a positive outcome, abstract and full text consulted. Only original
91 research articles were considered treating raw domestic wastewater in various scales of experiments.
92 Since the focus of this review is on carbon capture, at least one of the parameters COD or TSS in
93 wastewater needed to be evaluated in the study to be further considered. In addition, to be
94 considered, the experimental conditions of the studies had to be clearly described, e.g. the size of the
95 treatment units, duration and analytical procedures.

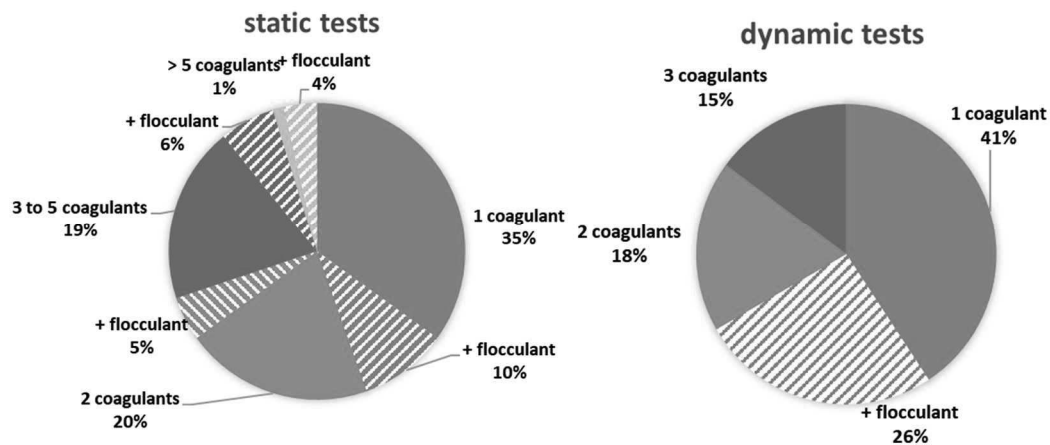
96 Hundred and five publications dealing with chemical enhanced primary treatment on laboratory, pilot
97 or field scale using raw domestic wastewater (Figure 1) met these first criteria, although 49 studies had
98 to be excluded from further evaluation since crucial information was lacking (e.g. size of the
99 experimental setups, concentration of coagulants used, etc.). Among the excluded studies were also
100 some using unreasonable amounts of coagulants (e.g. metal concentrations ≥ 50 mg/L or concentration
101 of bio-based coagulants ≥ 1 g/L) as an application on a full-scale would not be realistic. From the
102 remaining 55 studies, experimental data were compiled and analysed from the original research
103 papers and supplementary material.



104

105 *Figure 1: Development of investigations presented in peer-reviewed research publications on raw domestic wastewater.*

106



107 *Figure 2 Number of coagulants investigated in the selected static and dynamic studies on raw domestic wastewater since 1977.*

108

109 3 EXPERIMENTAL SETTINGS

110 *Static mode tests and more particularly jar tests represent the majority of comparative studies on the performance of different*
 111 *molecules since they are easy to implement by requiring only a standard jar test apparatus and can be conducted with a low*
 112 *time investment of two to three hours. This way, they allow for testing a wide range of products and conditions. Studies under*

113 *dynamic conditions enable to test selected products under process conditions, but require more time for preparation and*
114 *conducting the trials, as well as more investment into setting up the pilot.*

115 Figure 2 shows how different product types were investigated in the studies. The closer the conditions
116 are to reality, the more the results are transferable, especially concerning the response of the
117 treatment to variations in the quality of the water to be treated. Table 1 shows the selected
118 publications on static mode tests including removal efficiencies for the best product or product
119 concentration tested. Since metallic coagulants have a strong impact on phosphorus removal, the
120 concentration of this parameter and the removal efficiency were analysed as well, when available.
121 Those products or product combination were identified as best performing when the removal
122 efficiency for COD, TSS and TP were higher than those of the other products, or when comparable
123 removal efficiencies were obtained at lower product doses. COD removal efficiencies were prioritised
124 over the two other parameters.

125 The experimental protocols for static mode were in most cases an adaption of ASTM D2035 (ASTM
126 2019), which describes the procedure of jar tests with 1 L of sample in 1.5 L beakers including a fast
127 mix coagulation step (120 rpm for 1 min), a slow mix flocculation step (30 rpm for 20 min) and a
128 decantation phase (15 min). There are many adaptations with faster or slower stirring speeds and
129 longer or shorter stirring times and volumes tested ranging from 0.6 to 50 L.

Table 1: Studies on CEPT in static mode (mainly jar tests); best performing product combination and additionally bio-based products (grey background) presented

Study #	Reference	Country	Reactor volume (L)	Coagulant		Flocculant		Inflow concentrations			Removal efficiency (%)		
				Type	Concentration (mg/L)	Type	Concentration (mg/L)	CODt	TSS	TP	CODt	TSS	TP
1	Neupane et al. 2008	USA	2	FeCl ₃	5 (Fe)	-	-	-	165	-	-	91	43
2	Carpinteyro-Urban and Torres 2013	Mexico	1	FeCl ₃	8.6 (Fe)	-	-	1325	-	-	65	-	-
3	Nenov 1995	Bulgaria	5	FeCl ₃	13.8 (Fe)	-	-	530 ^b	248	-	52	62	-
4	De Feo et al. 2008	Italy	1	FeCl ₃	17.2 (Fe)	-	-	-	-	-	85	-	-
5	Lin et al. 2017a	Hong Kong	50	FeCl ₃	20 (Fe)	-	-	451	368	3.9	-	-	99
6	Jang et al. 2017	Republic of Korea	0.5	FeCl ₃	33.4 (Fe)	-	-	-	347	-	-	95	-
7	Taboada-Santos et al. 2020	Spain	1	FeCl ₃	34.4 (Fe)	-	-	610	-	2.6	82	-	99
8	Dong et al. 2019	Canada	1	FeCl ₃	5.2 (Fe)	PACl	0.13 (Al)	570 ^b	354	6.3	94 ^b	96	78
9	Poon and Chu 1999	Hong Kong	1	FeCl ₃	10.3 (Fe)	Polyacri-	0.5	-	289 ^c 450 ^c	-	-	82 87	45 47
10	Johnson et al. 2018	USA	1	FeCl ₃	10.3 (Fe)	Polyacri-	0.5	-	n.p.	-	-	83	-
11	Nacheva et al. 1996	Mexico	1	FeCl ₃	13.8 (Fe)	Polyacri-	0.2	375	350	-	65	70	-
12	Aiyuk et al. 2004	Belgium	0.6 15 L 25 L	FeCl ₃	17.2 (Fe)	Polyacri-	10	522 456 542	200	8.0	74 70 74	85	91
13	Diamantis et al. 2013	Belgium	50	FeCl ₃	19.5 (Fe)	Polyacry	0.2	370 ^b	-	6.7 ^{a,b}	68	-	97
14	Zheng et al. 2020	USA	0.8	FeVI	9 (Fe)	-	-	266 ^b	108 ^b	4.4 ^b	51	80	54
15	Budysh-Gorzna et al. 2021	Poland	0.5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	7 (Fe)	-	-	1300	720	14	63	74	57
16	Ismail et al. 2012	Egypt	1.5	Fe ₂ (SO ₄) ₃	16.3 (Fe)	-	-	360	86	1.3 ^a	67	75	70
17	Meriç et al. 2002	Italy	n.p.	FeSO ₄ +Ca(OH) ₂	30.1 (Fe)+ 27 (Ca)	Polyelec- trolyte	2	380	167	-	81	96	-
18	Jiang et al. 2006	United Kingdom	1	K ₂ FeO ₄	31.3 (Fe)	-	-	416	-	-	37	-	-
19	Al Umairi et al. 2021	Canada	n.p.	Al ₂ (SO ₄) ₃ + K ₂ FeO ₄	6 (Al)+10 (Fe)	-	-	278	107	-	78	95	-

20	Dunoyer et al. 2021	Colombia	0.5 L	Al ₂ (SO ₄) ₃	3.9 (Al)	-	-	219	-	-	73	-	-
21	Ayoub et al. 2017	Egypt	1	Al ₂ (SO ₄) ₃	9.7 (Al)	-	-	600	720	15 ^a	81	82	28 ^a
22	Rashed et al. 2013	Egypt	1	Al ₂ (SO ₄) ₃	13 (Al)	-	-	730	415	9.8	87	94	96
23	Shin et al. 2022	Republic of Korea	0.5	Al ₂ (SO ₄) ₃	31.5 (Al)	-	-	472	78	11	74	79	95
24	Alameddine et al. 2021	Canada	2	Al ₂ (SO ₄) ₃	4.05 (Al)	Anionic/cationic polymer	0.75	293	137	4.5 ^a	76 ^b	83 ^b	29 ^{a,b}
25	Guida et al. 2007	Italy	n.p.	Al ₂ S(SO ₄) ₃	12.2 (Al)	Polyacry-	2	577	428	-	66	>90	-
26	Orta de Velasquez et al. 2008	Mexico	n.p.	Al ₂ (SO ₄) ₃	12.6 (Al)	Polyacri-	1	345	231	-	67	98	-
27	Bhuptawat et al. 2007	India		Al ₂ (SO ₄) ₃ + <i>M. oleifera</i>	0.8 (Al) + 50 (<i>M. oleifera</i>)	-	-	192	-	-	58	-	-
28	Lin et al. 2018	Hong Kong	0.5	PACl	8 for COD, 16 ^c for PO ₄ -P (Al)	-	-	474	-	4.3	80	-	97
29	Wang et al. 2007	China	1	PACl	8.5 (Al)			276	162	8.2	68	98	95
30	Nonfodji et al. 2020	Benin	1	PACl	11 (Al)	-	-	283	-	-	59	-	-
31	Cainglet et al. 2020	Finland	1	PACl	48	-	-	255 ^b	105 ^b	3.9 ^b	80	98	92
32	De Feo et al. 2012 ^c	Italy	1	PACl	50	-	-	284 368	-	-	37 66	-	-
33	Bezirgiannidis et al. 2019	Greece	2	PACl	10	Polyacry+	1.5	-	235	7 ^a	62	72	71 ^a
34	He et al. 2016	China	1	PAFC	25	Polyacry	0.5	105	134	1.7	75	40	90
35	Zhao and Li 2019	Hong Kong	n.p.	PTC	30	-	-	233	-	4.2	81	-	99
36	Jiménez-Cisneros and Chávez-Mejía 1997	Mexico	2	CaOH ₂	250	Polyacri-	0.2	399	167	-	39	72	-
37	Ayeche et al. 2012	Algeria	0.5	Carbide lime waste	600	-	-	960	541	-	79	94	-
38	Aboussabiq et al. 2014	Morocco	1	Perlite clay	25	-	-	800	358	0.2	67	97	96
39	Czerwionka et al. 2020	Poland	4	Polyamine +	52	-	-	1138	504	12.5	62	81	29
40	Demirkol et al. 2020	Turkey	0.5	LP 526	10	APE 65	0.5	1000	400	-	54	90	-
41	Kooijman et al. 2017	Netherlands	n.p.	-	-	Polyacri+	10	503	240	9.2	59	81	30

42	Beltran-Heredia and Sanchez-Martin 2009	Spain	1	Tannin	60	-	-	210	-	-	56	-	-
43	Sanchez-Martin et al. 2010	Spain	1	Tannin	100	-	-	320	-	-	43	-	-
2	Carpinteyro-Urban and Torres 2013	Mexico	1	Cactus mucilage	25	-	-	1325			44	-	-
39	Czerwionka et al. 2020	Poland	4	Cactus plant polymer	30	-	-	1138	504	12.5	38	51	21
20	Dunoyer et al. 2021	Colombia	0.5 L	Cactus mucilage	1000	-	-	219	-	-	52	-	-
30	Nonfodji et al. 2020	Benin	1	MOP	300	-	-	283	-	-	37	-	-
44	Belbali et al. 2021	Algeria	0.5	MOP	400	-	-	391	-	-	57	-	-
45	Thanki et al. 2022	India	1	MSP	400	-	-	653	512	-	38	-	-
31	Cainglet et al. 2020	Finland	1	Chitosan	7.5	-	-	730 ^b	200 ^b	6.0 ^b	29	71	62
			1	Starch	10	-	-	255 ^b	160 ^b	4.3 ^b	59	75	71
2	Carpinteyro-Urban and Torres 2013	Mexico	1	Guar gum powder	25	-	-	1325	-	-	51	-	-
			1	Mesquite seed gum	25	-	-	1325	-	-	53	-	-
46	Agarwal et al. 2002	India	0.5	Psy-g-PAM	60	-	-	525	400	-	-	72	-
45	Thanki et al. 2022	India	1	PCP	400	-	-	653	512	-	47	-	-
32	De Feo et al. 2012 ^c	Italy	1	Natural cationic polymer	600			284	-	-	54	-	-

- not investigated/not provided

^a values are for PO₄-P

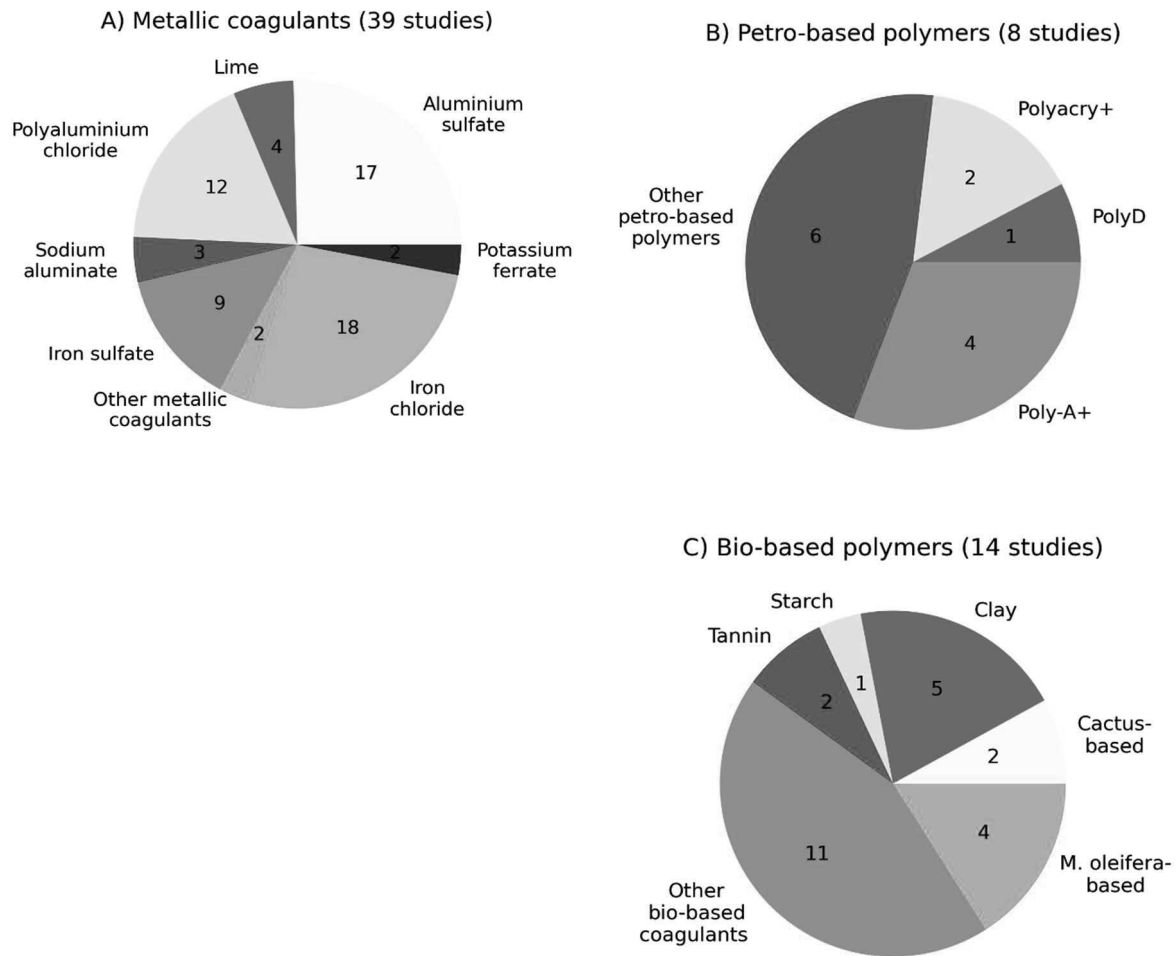
^b values estimated

^c raw wastewater from two different WWTPs/sources tested

126 Several studies propose the comparison of different coagulants or combinations of
127 coagulants/flocculants also mainly by jar tests. Some studies propose selection methods based on
128 purification performance only (Aiyuk et al. 2004), others on multi-criteria selection methods (De Feo
129 et al. 2008).

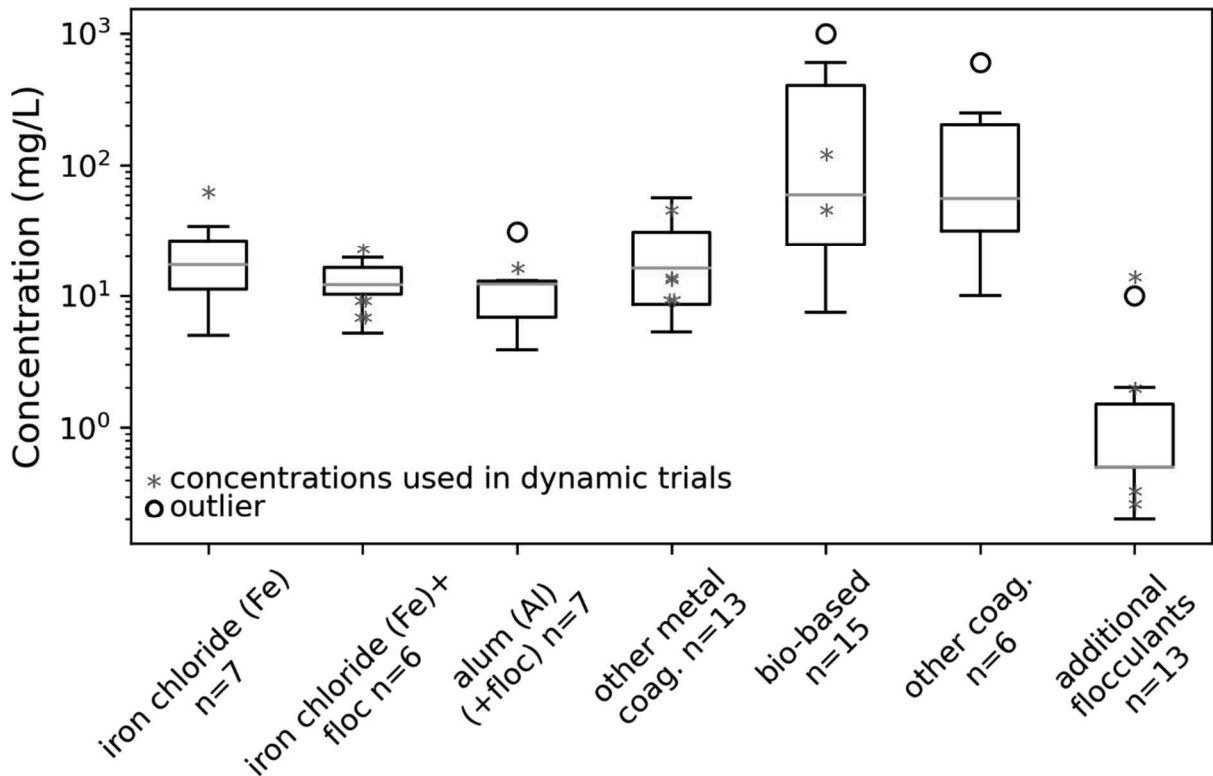
130 If the first approach is very common, it presents limitations since the outcome is strongly depending
131 on the wastewater quality at the time of the experiment, and in practice, other selection criteria might
132 be relevant. The multi-criteria approach consists in listing for each jar test the parameters of
133 performance, dose, sludge produced, reagent costs, pH variation. Weights are given to each criterion
134 and a global index is produced to rank each test. More global criteria such as sludge biodegradability,
135 treatment costs compared to conventional primary settling or the environmental footprint of the
136 products used have been proposed in some studies (Dentel and Gossett 1982, Ju et al. 2016, Budych-
137 Gorzna et al. 2021). The data presented in Tables 2 and 3 represent the products with the most efficient
138 removal of tCOD, TSS and TP; since only few studies provide supplementary criteria for selection, a
139 multi-criteria approach could not be applied for comparison.

140 From the 47 studies in static mode, 21 tested only one coagulant, six of which tested those in
141 combination with one or different flocculants. Five studies testing more than one coagulant also tested
142 the combination of coagulants; combinations of coagulants and flocculants were performed in ten
143 studies testing more than one coagulant. Most frequently tested coagulants were alum and iron
144 chloride (Figure 3), which often serve also as comparison in studies testing different types of
145 coagulants.



146 *Figure 3 Types of investigated coagulants and number of studies in the selected static trials. A) metallic coagulants; B) petro-*
 147 *based polymers and inorganic coagulants; C) bio-based coagulants.*

148 While the number of publications on trials in dynamic mode is already limited, the ones providing
 149 continuous data on pilot-scale trials is even more so. To our knowledge, only four publications
 150 (Somlyody and Knolmár 1997, Bezirgiannidis et al. 2019, Dong et al. 2019, Shewa et al. 2020) provide
 151 exploitable long-term values for laboratory and large-scale systems under continuous conditions,
 152 although it is not always clear how these were gained as sampling protocols are missing. Ten studies
 153 tested the use of bio-based molecules as single coagulant, including two on a full-scale (Table 2).



154

155 *Figure 4: Doses of coagulants and flocculants applied in both static trials (boxplots) and dynamic trials (green stars).*
 156 *Concentrations of metal ions were used for metallic coagulants, whereas the entire product concentration was used for*
 157 *alternative coagulants and flocculants.*

158 The optimal doses as identified in static trials are presented in the boxplots Figure 4, and
 159 concentrations used in the dynamic trials are represented with green stars. The studies included simple
 160 investigations of the effectivity of (new) coagulants and flocculants in jar tests (e.g. Argawal et al. 2002,
 161 Aboussabiq et al. 2014), dynamic trials to test the technique on full-scale (e.g. Dong et al. 2019, Shewa
 162 et al. 2020), but also investigations on new configurations in WWTPs where jar tests served for
 163 preliminary investigations (e.g. Aiyuk et al. 2004, Bezirgiannidis et al. 2019). It can be noted that for
 164 static trials using a combination of iron chloride and additional flocculants, the Fe concentration added
 165 is generally lower (median: 12.1 mg/L; average 12.7±4.8 mg/L) as for trials using only iron chloride
 166 (median: 17.2 mg/L; average 18.9±10.6 mg/L; Figure 4), which can be expected due to the additional
 167 properties of the added flocculants. Not enough studies provided data for alum for such a comparison.
 168 For metallic coagulants, the doses of the active component (metal ion) could be used for comparison,

169 whereas the concentration of the full product added appears for the alternative products, which
170 results in much higher values for the latter.

Table 2: Studies on CEPT in dynamic mode or at full-scale

Study #	Reference	Country	Flow volume m ³ /d	Settler volume (m ³)	Trial duration	Coagulant		Flocculant		Inflow concentrations			Reduction (%)		
						type	Concentration (mg/L)	type	Concentration (mg/L)	CODt	TSS	TP	CODt	TSS	TP
7	Taboada-Santos et al. 2020	Spain	1.7	0.035	90 min	FeCl ₃	43 to 52 (Fe)	-	-	563	-	-	84	-	-
8	Dong et al. 2019	Canada	4,500	337.5	4 months	FeCl ₃	5.2 (Fe)	PACl	0.13 (Al)	570 ^a	354	6.3	76	89	84
47	Shewa et al. 2020	Canada	4,500	337.5	2 months	FeCl ₃	5.2 (Fe)	PACl	0.13 (Al)	438	219	14	76	89	84
36	Jiménez-Cisneros and Chávez-Mejía 1997	Mexico	6,048	260	~24 days	FeCl ₃	17.2 (Fe)	Polyacry-	0.2	-	174	-	-	71	-
48	Harleman et al. 1991	USA	~71,900	n.p.		FeCl ₃	6.9	Anionic + cationic polymer	0.5 + 10	404 ^a	148	-	51	55	-
			~1,400,600	n.p.		FeCl ₃	6.9	Anionic polymer	0.25	600 ^a	270	-	52 ^a	83	-
15	Budych-Gorzna et al. 2021	Poland	6.8	0.283 ^a	7 days	Fe ₂ (SO ₄) ₃	7 (Fe)	-	-	1300	720	14	55	78	33
			105,000	4,375 ^a	10 months	Fe ₂ (SO ₄) ₃	7 (Fe)	-	-	1300	720	14	55	78	43
49	Somlyody and Knolmár 1997	Hungary	30,000 to 65,000	1,458 ^a	24 days	FeClSO ₄	10.4 (Fe)	-	-	-	238	-	85	94	81
50	Andreadakis et al. 1995	Greece	30,000	1,250 ^a	8 months	FeClSO ₄	35 (Fe)	-	-	480 ^a	250	10.9	65	80	>90
51	Moss et al. 1977	USA	37,850	1,577 ^a	6 months	Al ₂ (SO ₄) ₃	10 to 14.5 (Al)	-	-	219	149	6.0	58	72	75
33	Bezirgiannidis et al. 2019	Greece	0.3	0.018	~3.5 days ^a	PACl	10	Polyacry-	1.5	502	229	7.0 ^b	62	72	71 ^b
52	Hameed et al. 2018	Malaysia	25.92	1	~12 hours	Tannin	35	-	-	166	75	5	54	60	16

43	Sanchez-Martin et al. 2010	Spain	0.1	0.005	75 min	Tannin	92	-	-	320	-	-	26	-	-
----	----------------------------	-------	-----	-------	--------	--------	----	---	---	-----	---	---	----	---	---

^a values estimated

^b values are for PO₄-P

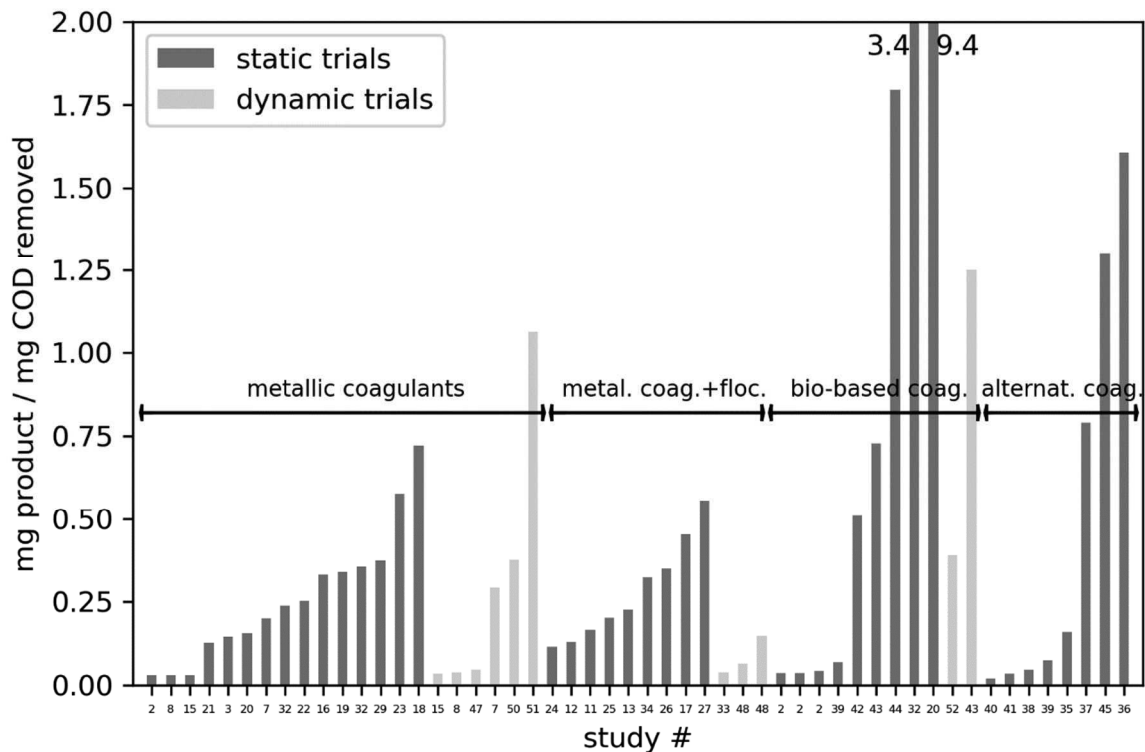
172 4 EFFECTS OF CEPT

173 4.1 INFLUENCE OF THE NATURE OF THE PRODUCT

174 4.1.1 COMPARISON OF IRON SALTS, PETRO- AND BIO-BASED POLYMERS

175 An increased interest in bio-based polymers for water and wastewater treatment over the last years
176 as expressed for example in reviews by Das et al. (2021) and Nimesha et al. (2022), attempt to replace
177 chemicals with negative side effects on environment and potentially human health with polymers
178 recovered of organic and biodegradable origin. So far, however, data availability for a comparison of
179 their efficiency regarding pollutant removal is scarce. For the six studies comparing metallic or petro-
180 based coagulants with bio-based coagulants in jar tests (Table 1), the assessment of the results is
181 difficult, since in several studies, the products were not tested in parallel, but using different
182 concentrations of raw wastewater (Cainglet et al. 2020). Figure 5 shows that the identified ideal
183 concentrations of products added to different wastewater qualities are extremely variable, this is way
184 product comparisons should be done simultaneously using the same wastewater.

185 For those studies who used the same conditions, it is not always clear how the different concentrations
186 of product added were chosen. Ang and Mohammad (2020) pointed out that bio-based coagulants
187 often need to be added in higher concentrations as their coagulation capacity is weaker, which also
188 can be shown by the comparison of the ratio of product added per COD removed per group of
189 coagulant in Figure 5. In a direct comparison it becomes evident in the study of De Feo et al. (2012),
190 where 300 mg/L of a natural cationic polymer reach the same removal efficiency as 50 mg/L of PACl.
191 However, Czerwionka et al. (2020) used the lowest dose for the only biodegradable polymer in the
192 test, and much higher doses for the other tested products. The COD removal efficiency in this case
193 increases with the concentration of the different polymer added.



194

195 *Figure 5: Comparison of product consumption per mg COD removed in the different trials. For metallic coagulants, the product*
 196 *weight corresponds to the active molecule (FeCl₃, Al₂(SO₄)₃)*

197 Even a relative comparison is not always helpful; Cainglet et al. (2020) found the best removal
 198 efficiency per mg of product added for chitosan, which actually performed weaker in the study than
 199 primary settling according to the presented data. For those studies testing comparable doses, the
 200 following results were obtained for the COD removal efficiency using the same raw wastewater:

- 201 - FeCl₃ (25 mg/L) > mesquite gum (50 mg/L) > guar gum (25 mg/L) > guar gum (50 mg/L) >
- 202 *Opuntia* mucilage (cactus) (25 mg/L) > *Opuntia* mucilage (75 mg/L) at COD inflow
- 203 concentration of 1325 mg/L (Carpinteyro-Urban and Torres 2013)
- 204 - Tanfloc (tannin) (100 mg/L) ~ Al₂(SO₄)₃.18H₂O (100 mg/L) at COD inflow concentration of
- 205 210 mg/L (Beltrán-Heredia and Sánchez-Martín 2009)

206 While ten studies evaluated the performance of pure bio-based coagulants on the tCOD removal
 207 efficiency (Table 1 and Table 2), it is again difficult to set the results into perspective. Only three studies
 208 compared the treatment directly with primary settling; but while one of them showed no considerable
 209 difference for the use of 30 mg/L of a cactus-based polymer produced at an inflow concentration of

210 >1100 mg COD/L (Czerwionka et al. 2020), the two other ones operated at low and very low tCOD
211 inflow concentrations of 284 and 166 mg/L, respectively (De Feo et al. 2012, Hameed et al. 2018). This
212 resulted in removal efficiencies of more than 40% higher for the bio-based coagulants than for primary
213 settling. However, if comparing all values obtained for primary settling in this study with the ones from
214 trials using bio-based coagulants, there is no difference between inflow concentration and removal
215 efficiency with or without product added (Figure 2s, supplementary material).

216 4.1.2 PERFORMANCE OF CLASSICAL PRODUCTS

217 Up to eight different coagulants were tested in the 24 static studies comparing the efficiency of
218 coagulants under the same conditions. The majority tested only two (8 studies) or three (7 studies)
219 coagulants in parallel. Over all studies, iron chloride tested against alum appeared seven times with
220 two studies enabling a comparison between the same amounts of metal ions added at the same inflow
221 concentrations, resulting in approx. the same amount of COD removed per amount of metal ion
222 (Diamantis et al. 2013, Shin et al. 2022).

223 4.1.3 IMPACT OF FLOCCULANTS AND PH VALUE

224 In the studies comparing the combination of iron chloride or alum with different flocculants, the
225 majority of the tested products are polyacrylamides with anionic or cationic charge. When comparing
226 the different products, the impact on TSS removal is marginal, but the reaction mechanisms with sCOD
227 and TP lead in some cases to significant differences in the tCOD and TP removal (Aiyuk et al. 2004,
228 Alameddine et al. 2021, Dong et al. 2019). By testing the combination of FeCl₃ with polyacrylamides
229 that only differed in their charge (neutral, anionic and cationic), Dong et al. (2019) did not find an
230 impact of the charge on the tCOD removal, but a significant higher one for the neutral product for
231 sCOD removal. The removal of TP showed to be optimal with other coagulants than for tCOD (Dong et
232 al., 2019) or not using a flocculant at all (Alameddine et al., 2021); optimising carbon capture might
233 come at a trade-off of implementing further TP removal in the downstream process.

234 The investigated studies did not provide sufficient information to elaborate an impact of the
235 flocculant's molecule weight or the charge density on the removal efficiency.

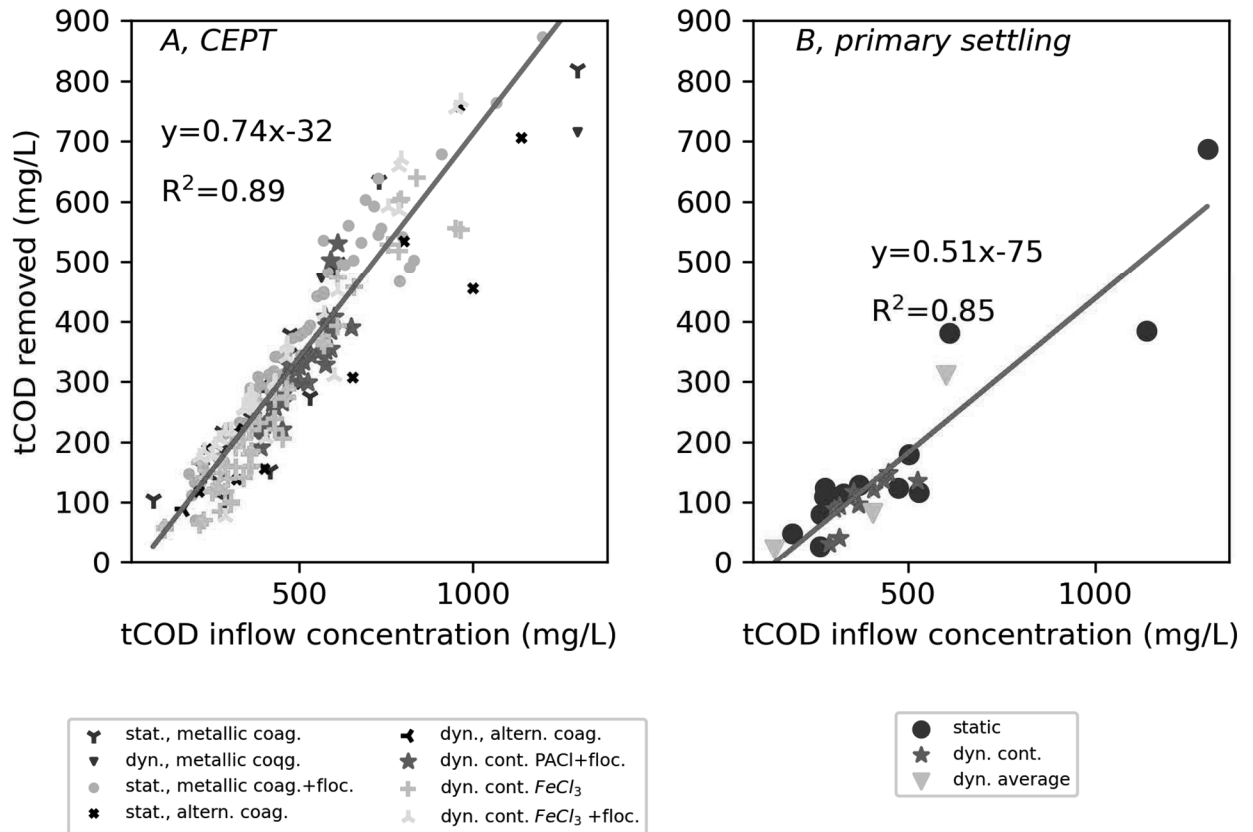
236 While the impact of flocculants on the removal efficiency is marginal and sometimes not even existing
237 (Alameddine et al., 2021), Aiyuk et al. (2004) and Nacheva et al. (1996) added criteria such as floc
238 formation, compactness of the sludge and settling rate to the evaluation of performances since those
239 differences are not always evident.

240 Several studies considered an impact of the pH value on the COD removal efficiency with the use of
241 coagulants. While especially metallic coagulants impact the pH value of the treated wastewater
242 themselves (Zhao and Li 2019), the reciprocal effect of the pH value on the removal efficiency outside
243 the neutral range remains somewhat inconclusive, but all studies show that the best results are
244 obtained with a neutral pH value around 7 (Guida et al. 2007, He et al. 2016, Zheng et al. 2021). This is
245 advantageous for an operation at full scale, since no adaption of the pH value prior to CEPT is
246 necessary.

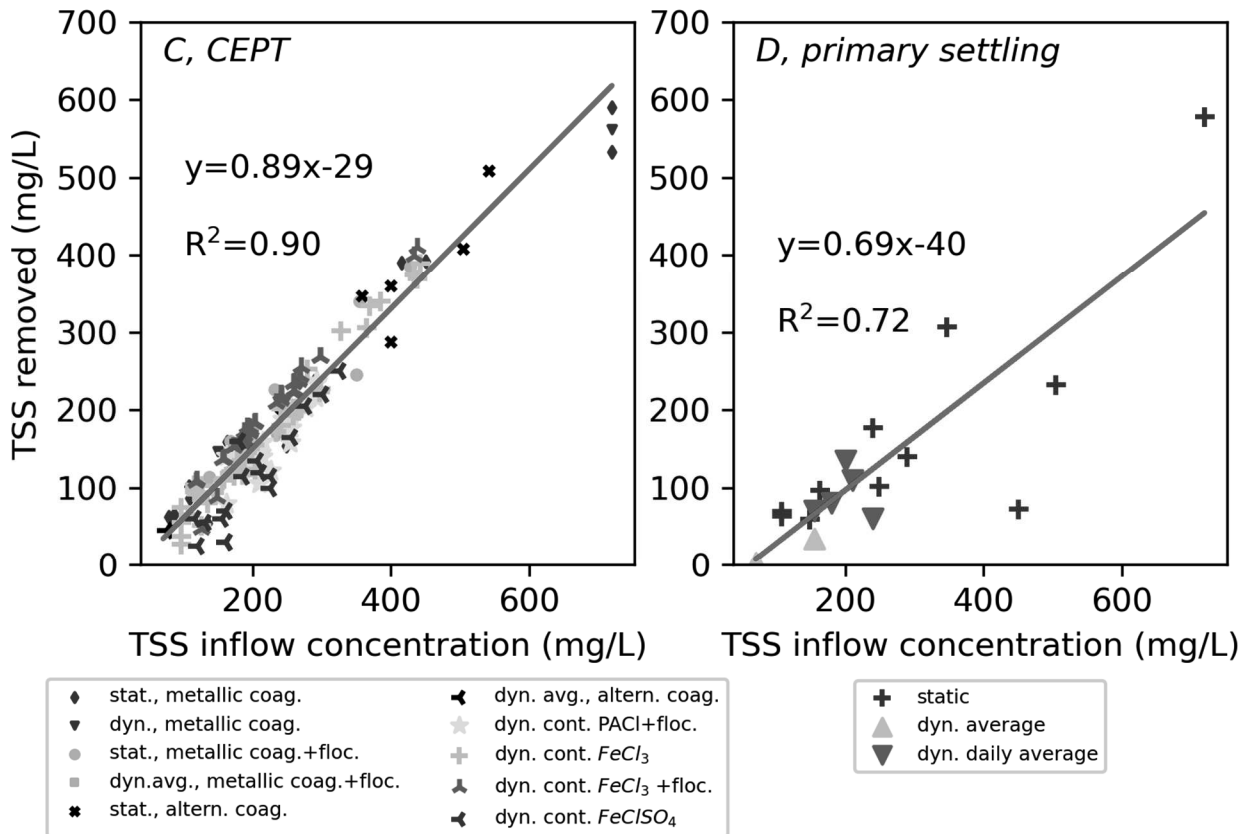
247 4.2 INFLUENCE OF THE NATURE OF THE TREATED WASTEWATER

248 The nature of the influent has a great impact on the capture performance. All selected studies treat
249 raw domestic influent, but the inflow concentrations are very variable from one study to another
250 (Table 1, Table 2). However, strong correlation ($p < 0.05$) exist between the influent tCOD and TSS
251 concentration and the tCOD and TSS mass removal, respectively, irrespective of the scale of the
252 experiments and product used (Figure 6A/C). While only few studies provide data on primary settling
253 as a control, the comparison between CEPT and primary settling shows that the additives provide an
254 enhanced COD mass removal, which increases with the inflow concentration, even in case of very high
255 inflow concentrations (Figure 6A and B). This can also be shown for TSS, but the difference between
256 CEPT and primary settling is less pronounced (Figure 6C and D). Coagulants do not only increase the
257 sedimentation of the particulate COD (pCOD), but also of the colloidal COD (cCOD) due to floc

258 formation, which increases the tCOD removal efficiency. This is not the case for TSS, since flocculation
 259 formation not leading to settling contributes to the TSS mass flow in the outlet.



260

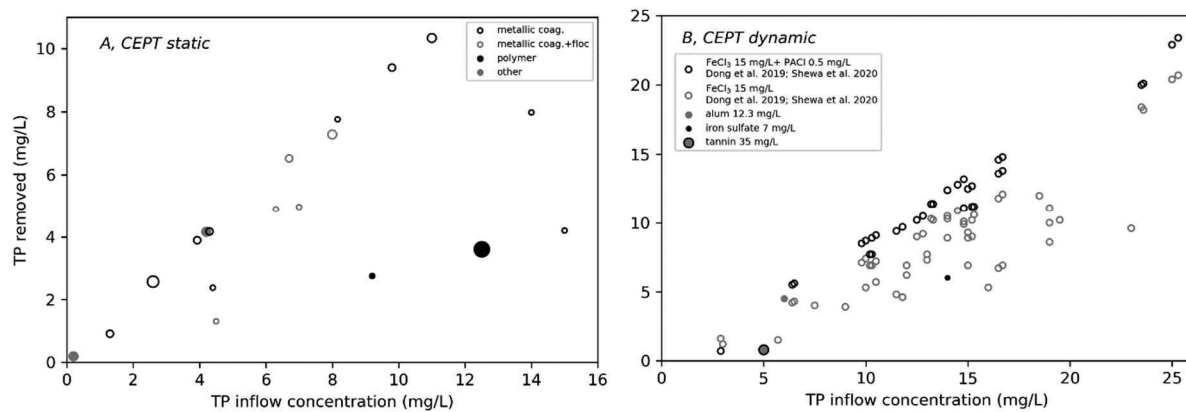


261

262 *Figure 6: Comparison of removal efficiency with chemically enhanced primary treatment (CEPT) (left) and primary settling*
 263 *without additives (right). While linear correlation exist for both settings, CEPT removes more COD and TSS (A/C); the effect*
 264 *increases with the inflow concentrations. (stat: static trials (Table 1); dyn. average: average values from dynamic continuous*
 265 *trials (Table 2); coag.: coagulant; +floc: with additional flocculant; dyn.: dynamic; cont.: continuous trials)*

266 Surprisingly, none of the evaluated articles distinguished between the three fractions pCOD, cCOD and
 267 sCOD), as e.g. proposed by Mamais et al. (1993); few ones considered two fractions, pCOD (>0.45 μm)
 268 and sCOD (<0.45 μm). Dong et al. (2019) found clear differences in the performance of polymeric
 269 flocculant products on the soluble COD (sCOD) removal in jar tests, and in continuous trials by Dong et
 270 al. (2019) and Shewa et al. (2020) on the same full-scale setup, the improved sCOD removal with an
 271 additional polymeric flocculant in comparison to the use of only a metallic coagulant could be shown
 272 (Figure 1s supplementary material). Dong et al. (2019) also concludes from monitoring a full-scale
 273 facility over one year using three different product combinations that sCOD removal is partially
 274 dependent on inlet concentration and season; *the higher the inlet concentration and the higher the*
 275 *temperature the greater the removal. The addition of polymer (PACl or polyacri-) improves the*
 276 *percentage of tCOD capture mainly when the effluent is diluted (snowmelt time).*

277 When looking at the removal efficiencies within the continuous trials, the same COD inflow loads in
 278 some cases lead to a large variation in the removal efficiency of up to 45% (Bezirgiannidis et al. 2019,
 279 Dong et al. 2019). This might be linked to the above-mentioned variations in pH values, water
 280 composition or temperature. Another study mentions the potential impact of surfactant levels in the
 281 wastewater on the treatment efficiency (Guida et al. 2007). We could not find any detailed
 282 investigations on this question.



283
 284 *Figure 7: Mass removal of total phosphorus in static trials (A; studies listed in Table 1) and dynamic trials (B; studies listed in*
 285 *Table 2) related to inflow concentrations.*

286 For total phosphorus, there is no such clear relationship between inflow TP and mass removal and the
 287 available data are more limited than for TSS and COD. Results from the static trials (Figure 7A) show
 288 scattered values, with a weak linear correlation ($R^2=0.40$). The afore mentioned two studies performed
 289 on the same dynamic full-scale infrastructure (Dong et al. 2019, Shewa et al. 2020) compared in parallel
 290 reactors dosing 15 mg/L of FeCl₃ to the same concentration of FeCl₃ combined with 0.5 mg/L of PACl
 291 as flocculant. Figure 7B shows that the addition of the flocculant seems to “stabilise” the mass removal
 292 efficiency towards a linear correlation with the inflow concentration ($R^2=0.97$). With a ratio <1, the
 293 dynamic trials reached removal efficiencies between 27 to 82% for FeCl₃ only and 73 to 92% for
 294 FeCl₃+PACl at the inflow concentrations shown in Figure 7B, showing again the added value of the
 295 flocculant addition.

296 However, this is not reflected by the static trials in Figure 7A. Nevertheless, although the overall
 297 correlation is weak, more than half of the points seem to follow a clear linear correlation; if looking on

298 the data outside this line, two of them are from studies using only polymers as coagulants, whereas
299 the other six use low coagulant concentrations of less than 1 mg/L. According to Szabó et al. (2008),
300 soluble phosphorus in wastewater in concentrations ranges from 0.5 to 6 mg/L can be removed to 80
301 up to 98% with a ratio of metal dose to initial soluble phosphorus concentration of 1.5 to 2. While the
302 soluble phosphorus concentrations are unknown for the evaluated publications, we looked at the ratio
303 of metal dose to TP for the trials using such coagulants. Four of the six studies used a ratio of less than
304 1 (Ayoub et al. 2017, Dong et al. 2019, Alameddine et al. 2021, Budych-Gorzna et al. 2021); for one
305 study, the exact ratio could not be determined as a PACl of not further described composition was
306 used (Bezirgiannidis et al. 2019); and the only other study with a ratio > 1 (2.2) not following the curve
307 resulted from the use of FeVI as coagulant (Zheng et al. 2020) instead of alum or iron chloride. Figure
308 3s (supplementary materials) shows the removal efficiencies achieved with the different ratios. Studies
309 with a metal coagulant and a metal dose to TP inflow ratio of >1 in Figure 7A, show a strong linear
310 correlation ($R^2=0.97$) between inflow concentration of TP and its removal.

311 4.3 INFLUENCE OF EXPERIMENTAL PARAMETERS

312 In addition to the chemical compound used to initiate coagulation and flocculation of wastewater, the
313 way these products are applied during the process can also have an impact on floc formation and
314 settling efficiency. As mentioned before, static studies followed mostly the jar test protocol suggested
315 by the ASTM standard, and the successive sequences of rapid mixing after coagulant addition, slow
316 mixing for flocculation and a settling phase were also applied by the dynamic mode studies. However,
317 several studies evaluated the effect of varying the process parameters. Several studies investigated
318 e.g. the impact of variations between stirring speed and duration of rapid mixing and slow mixing
319 phases as well as of the settling time. The results seem to be mostly affected by the coagulant used;
320 while Beltrán-Heredia and Sánchez-Martín (2009) found no significant difference for modified mixing
321 phases when using tannin, Alameddine et al. (2021) investigated three metallic coagulants and showed
322 that significant differences might as well occur depending on coagulant doses and investigated

323 parameters. Al Umairi et al. (2021) had similar results for the combination of K_2FeO_4 and a polymer.
324 Studies investigating different settling times showed that increasing settling times over more than 30
325 to 40 min does not influence the removal efficiency considerably (Luo et al. 2014, Neupane et al. 2008).
326 However, one study using an extremely short flocculation time of only 1 min resulted in only 27% of
327 TSS removal despite extraordinary high inflow concentration of 1298 mg/L and a use of alum with a
328 concentration of 16.2 mg/L Al (Dhanjal et al. 2018), while in other cases, concentrations of 13 and
329 9.7 mg/L Al resulted already in 94 and 82% TSS removal, respectively (Rashed et al. 2013, Ayoub et al.
330 2017). Hence, this study was excluded from further evaluation.

331 Generally speaking, the effects of different agitation modes and modified coagulation/flocculation
332 times depend on the products used and are limited in static mode tests. Furthermore, the impact is
333 also probably minor as the repetition and the relative comparison of the results were exclusively tested
334 with static tests and a wastewater volume of maximum 2 L.

335 Only one of the studies on dynamic mode (Table 2) performed a parametric test. Hameed et al. (2018)
336 varied the hydraulic retention time (HRT) in the primary clarifier from 39 to 100 min. The best removal
337 efficiencies for TSS, COD and TP with the addition of 35 mg/L of tannin was reached at an HRT of
338 55.5 min, and could not be further increased with longer HRTs (71 and 100 min). It has to be
339 mentioned, though, that Hameed et al. (2018) worked with extremely diluted wastewater (tCOD inflow
340 concentrations 165 to 206 mg/L).

341 The other studies seem to have been conducted on standard setups or lamellar settling devices with
342 standard coagulation/flocculation systems respecting the energy dissipation values of the stirring
343 paddles. Taboada-Santos et al. (2020) used very short HRTs in the settler of approx. 30 min, while all
344 other studies providing data on this topic chose HRTs of more than 1 h (Bezirgiannidis et al. 2019, Dong
345 et al. 2019, Jiménez-Cisneros and Chávez-Mejía, 1997, Sánchez-Martín et al. 2010, Shewa et al. 2020).
346 However, little information is available regarding the modes of product injection (in liquid or solid
347 form) or the nature of the mixing devices.

348 4.4 IMPACT OF COAGULATION ON ORGANIC MATTER CAPTURE, SLUDGE AND METHANE PRODUCTION

349 / ECONOMIC STUDY

350 Enhanced carbon capture only has an interest if the recovered sludge has a high biogas potential
351 (Ødegaard 2016). If a coagulant or flocculant hinders methanogenous bacteria from metabolising of
352 carbon, its use is counter-productive to the overall process. E.g. the use of aluminium, especially PACl
353 appear to reduce methane production despite improved capture efficiency. This toxicity has been
354 reported in several studies (e.g. Diamantis et al. 2013, Shewa et al. 2020). Some of the reviewed studies
355 included estimating the biomethane potential in their CEPT evaluation, which are listed in Table 3. Half
356 of the studies showed that 33 to 51% of the inlet COD could be converted to methane, which is in line
357 with a review study estimating an average conversion rate for enhanced primary settling of 39% (Wan
358 et al. 2016). However, the other trials presented in Table 3 showed significantly lower conversion rates
359 (5.3 to 22.2%). The reasons for these differences are not obvious. Some studies showed that the
360 production of sludge with high doses of metal coagulant can lead to a decrease in methane potential
361 at low loadings of wastewater (Dentel and Gossett, 1982), which is also shown by the results of
362 Diamantis et al. (2013) in Table 3, but Taboada-Santos et al. (2019) reached, however, very good results
363 with 43 to 52 mg/L of FeCl₃.

364 The addition of coagulants increased the percentage of inflow COD by a factor of 1.8 and 2.9 compared
365 to primary settling without coagulation aids (Table 3), showing the potential of CEPT for increased
366 energy recovery. Bezirgiannidis et al. (2020) obtained an extremely high factor of 13.3, but the authors
367 used lower inflow concentrations for primary settling without product addition (an average of 376 mg
368 COD/L compared to 503 mg/L for the CEPT sludge), which makes a direct comparison difficult.

369 Another difficulty for the comparison are the investigation routines: With the exception of
370 Bezirgiannidis et al. (2020) and Zhuan et al. (2022), all methane production values were estimated by
371 BMP or similar tests, and depending on the protocols applied and the seeding performed, the values
372 obtained can vary by a factor of 1 to 5 (Shewa et al. 2020). The comparably high values of CH₄ yield

373 compared to the other trials might be due to the experimental conditions, since a continuously
374 operated model of an anaerobic digester was used.

375 Parametric analysis of the costs associated with carbon capture by CEPT, upgrading by bio-digestibility,
376 and thus the sale of CH₄ provides a clear picture of OPEX and CAPEX costs (De Feo et al. 2008). The
377 energy requirement of the coagulation and flocculation step can be estimated at 0.010 and
378 0.0003 kWh.m⁻³ of treated water, respectively (Diamantis et al. 2011).

379 The implementation of CEPT is a possible retrofitting option in existing primary settling stages (Dong
380 et al. 2019, Shao et al. 1996) with readily-available equipment on the market. An estimation of the
381 additional costs is rarely found in scientific studies, and often limited to the costs of the reagents (Aiyuk
382 et al. 2004, Bezirgiannidis et al. 2020), which are of course highly depending on the added
383 concentration and the market situation. Diamantis et al. (2013) and Taboada-Santos et al. (2019)
384 calculated OPEX as costs for reagents and sludge treatment offset against revenues for electricity
385 production from biogas which resulted in additional costs of ~0.06 €/m³ treated wastewater in both
386 studies. Diamantis et al. (2013) additionally made an assumption on the CAPEX a small treatment plant
387 (2000 p.e.) and estimated 0.03 €/m³ treated wastewater. Under full-scale conditions, Budyach-Gorzna
388 et al. (2021) tested the impact of iron sulphate dosing on sludge digestion. Despite the costs for the
389 coagulant, the authors calculated a net reduction of the costs for the treatment process, which was
390 largely influenced by reduced costs for sludge dewatering as the increased ratio of primary sludge to
391 waste activated sludge and a lower concentration of volatile solids in the digested sludge resulting in
392 an improved dewaterability.

393 4.5 IMPACT ON THE DOWNSTREAM PROCESS

394 The increased removal of carbon in the primary stage can cause problems in the downstream process
395 of biological nitrogen removal. However, this was only considered in three studies included in this
396 review. Budyach-Gorzna et al. (2021) observed an increased nitrate concentration in the effluent (on
397 average 5.8 mg/L compared to 3.5 mg/L without CEPT with C:N ratios of 7.2:1 and 9.4:1, respectively.

398 Shewa et al. (2019) compared the nitrification performance, which is, however, not impacted by a
399 change in the C:N ratio. The third study (Andreadakis et al. 1995) talks of unintended nitrification
400 leading to sludge drift in the secondary clarifier; nitrification was not in the focus of the study at the
401 time. Furthermore, considering that an average of 4 g biodegradable COD is needed to denitrify 1 g N-
402 NO₃, and considering that up to 75% of tCOD is removed by CEPT, alternative nitrogen removal process
403 would be needed to reach total nitrogen discard limits.

Table 3: Investigations on converting COD into CH₄

Stu-dy #	Reference	Coagulant		Flocculant		Setup and settler volume	Type of digestion (volume)	tCOD _{in} (wastewater) (mg/L)	Transformation of tCOD _{in} into CH ₄ (%)	CH ₄ yield (m ³ /kg CODsludge)
		Type	Concentration (mg/L)	Type	Concentration (mg/L)					
54	Lin et al. 2017b	FeCl ₃	20 (Fe)	-	-	stat., n.p.	BMP (0.55 L)	400	20.2 ^a	n.p.
		PACl	16 (Al)	-	-				12.3 ^a	n.p.
		Primary settling without coagulation aid							6.9 ^a	n.p.
25	Jang et al. 2017	FeCl ₃	34.4 (Fe)	-	-	stat. 0.5 L	BMP (0.15 L)	n.p.	n.p.	0.388
		Primary settling without coagulation aid							n.p.	0.277
19	Diamantis et al. 2013	FeCl ₃	12.8 (Fe)	Polyacry	0.2	stat. 50 L	BMP (1 L)	370 ^a	33	0.27
		FeCl ₃	58.6 (Fe)	Polyacry	0.2				5.7	0.04
29	Kooijman et al. 2017	-	-	Polyacry+	10	stat. 80 L	BMP (0.4 L)	503	42.0	0.15
		-	-	Polyacry-	10				51.0	0.18
		Polyamine	10	Polyacry+	2				45.0	0.16
53	Bezirgiannidis et al. 2020	PACl	10	Polyacry+	1.5	dyn. 18 L	CSTR (52 L)	502	34.7	0.196
		Primary settling without coagulation aid							2.6	0.034
48	Shewa et al. 2020	FeCl ₃	5.2 (Fe)	-	-	dyn. 630 m ³	BMP (0.5 L)	438	11.4	0.076
		FeCl ₃	5.2 (Fe)	PACl	0.5	dyn. 337 m ³	BMP (0.5 L)		11.4	0.045
55	Taboada-Santos et al. 2019	FeCl ₃	43 to 52 (Fe)	-	-	dyn. 35 L	BMP (1.9 L)	n.p.	41.9	0.179
	Zhuang et al.	FeCl ₃	5.2 to 10.3 (Fe)	Polyacry	0.15 to 0.5	dyn., n.p.	Digester (2 L)	n.p.	n.p.	0.787 to 2.5

dyn. - dynamic

n.p. – not provided

stat. – static

^a based on volatile fatty acids production

391 5 CONCLUSIONS AND PERSPECTIVES

392 Based on our analysis the following conclusions can be drawn:

- 393 - The addition of suitable coagulants and flocculants generally increases the removal of COD by
394 26 to 46% and TSS by 21 to 30% compared to primary settling (decreasing difference with
395 increasing inflow concentration), with a strong influence of the pollutant inflow concentrations
396 on the overall removal efficiency.
- 397 - Optimal concentrations of coagulants with and with flocculant added were in average for FeCl_3
398 16.05 ± 8.94 mg Fe/L (n=13), for alum 12.4 ± 8.6 mg Al/L (n=7), for other metallic coagulants
399 23.0 ± 17.1 mg metal ions/L and for bio-based coagulants 229.5 ± 278.1 mg product/L.
- 400 - So far, no relationship to determine the equivalent dose of polymer-based coagulants
401 corresponding to metallic salts was determined; however, for bio-based coagulants, the mass
402 of product required per g COD removed generally needs to be considerably higher.
- 403 - Petro-based polymers are mainly used as flocculants, although some of them can also be used
404 as coagulants. Flocculants e.g. increase the settling speeds, but few effects were put forward
405 in the jar tests. In the evaluated dynamic trials, they seem to impact the TP removal positively
406 at all concentration ranges.
- 407 - The increased COD removal allows for a higher biogas exploitation from the primary sludge.
408 However, there were only two studies making the direct comparison (Table 3) with one of
409 them using a different inflow quality for comparison, so more studies are needed to verify the
410 actual increase.
- 411 - There are few dynamic studies and little information on the behaviour of the products under
412 real conditions, but it seems that cold influent temperature (Dong et al. 2019) and dilution are
413 major factors that significantly reduce capture efficiency (Figure 6). In the jar tests, water
414 temperature is rarely provided and, thus, no comparison is possible.

415 One of the reasons for these limited conclusions are the large variety of test conditions and products
416 tested, which do not allow for a generalisation of the results. Especially for demonstration-scale
417 studies, few information on experimental conditions are provided. Additionally, for all tests, there is a
418 lack of baseline testing (comparison with primary settling). The protocols to estimate CH₄ production
419 of sludge produced by CEPT do not seem to be uniform between the different publications, and
420 especially the seeding can lead to differences. To our knowledge, there are no studies on digesters. In
421 future studies, COD fractionation and especially the removal of colloidal matter should be taken into
422 account since the addition of coagulants and flocculants has a strong impact on this.

423 While full-scale implementation of CEPT is an economically interesting retrofitting option for
424 treatment plants e.g. with activated sludge process, the impact on the downstream process (potential
425 lack of carbon sources for denitrification) needs to be evaluated and might require adaptation.

426 6 CREDIT AUTHORSHIP CONTRIBUTION STATEMENT

427 Katharina Tondera: Conceptualization, Formal Analysis, Data Curation, Writing - Original Draft; Sylvie
428 Gillot: Review & Editing; Florent Chazarenc: Conceptualization, Writing - Review & Editing

429 7 FUNDING

430 This work resulted from the collaborative project CAPTURE led by INRAE REVERSAAL. We thank the
431 Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse for their funding under the grant number 2018 0685. This
432 work has been supported by the EUR H2O'Lyon (ANR-17-EURE-0018) of Université de Lyon (UdL),
433 within the program "Investissements d'Avenir" operated by the French National Research Agency
434 (ANR).

- 436 Ahmad, A., Kurniawan, S.B., Ahmad, J., Alias, J., Marsidi, N., Said, N.S.M., Yusof, A. S. M., Buhari, J., Ramli, N.
437 N., Rahim, N. F. M., Abdullah, S.R.S., Othman, A.R., Hasan, H.A. (2022) Dosage-based application versus ratio-
438 based approach for metal- and plant-based coagulants in wastewater treatment: Merits, limitations, and
439 applicability. *Journal of Cleaner Production* 334, 130245.
- 440 Aiyuk, S., Amoako, J., Raskin, L., van Haandel, A., Verstraete, W. (2004) Removal of carbon and nutrients from
441 domestic wastewater using a low investment, integrated treatment concept. *Water Research* 38(13), 3031-3042.
- 442 Al Umairi, A.R., How, Z.T., Gamal El-Din, M. (2021) Enhanced primary treatment during wet weather flow
443 using ferrate as a coagulant, coagulant aid and disinfectant. *Journal of Environmental Management* 290, 112603.
- 444 Alameddine, M., Al Umairi, A.R., Shaikh, M.Z., El-Din, M.G. (2021) Bench to full-scale enhanced primary
445 treatment of municipal wastewater under wet weather flow for minimized pollution load: evaluation of chemical
446 addition and process control indicators. *Canadian Journal of Civil Engineering* 48(5), 470-481.
- 447 Andreadakis, A.D., Kristensen, G.H., Papadopoulos, A., Oikonomopoulos, C. (1995) Two-stage chemical-
448 biological treatment at Thessaloniki greater area WWTP — Experiences and potentials. *Water Science and
449 Technology* 32(9), 75-84.
- 450 Ang, W.L., Mohammad, A.W. (2020) State of the art and sustainability of natural coagulants in water and
451 wastewater treatment. *J. Clean. Prod.* 262, 121267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121267>
- 452 ASTM (2019) ASTM D2035: Standard Practice for Coagulation-Flocculation Jar Test of Water, ASTM
453 Internation.
- 454 Ayoub, M., Afify, H., Abdelfattah, A. (2017) Chemically enhanced primary treatment of sewage using the
455 recovered alum from water treatment sludge in a model of hydraulic clari-flocculator. *Journal of Water Process
456 Engineering* 19, 133-138.
- 457 Belbali, A., Benghalem, A., Gouttal, K., Taleb, S. (2021) Coagulation of turbid wastewater with an active
458 component extracted from *Moringa oleifera* seeds. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*.
- 459 Beltrán-Heredia, J., Sánchez-Martín, J. (2009) Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant
460 agent. *Desalination* 249(1), 353-358.
- 461 Bezirgiannidis, A., Chatzopoulos, P., Tsakali, A., Ntougias, S., Melidis, P. (2020) Renewable energy recovery
462 from sewage sludge derived from chemically enhanced precipitation. *Renewable Energy* 162, 1811-1818.
- 463 Bezirgiannidis, A., Plesia-Efstathopoulou, A., Ntougias, S., Melidis, P. (2019) Combined chemically enhanced
464 primary sedimentation and biofiltration process for low cost municipal wastewater treatment. *Journal of
465 Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 54(12),
466 1227-1232.
- 467 Budyh-Gorzna, M., Szatkowska, B., Jaroszynski, L., Paulsrud, B., Jankowska, E., Jaroszynski, T., Oleskowicz-
468 Popiel, P. (2021) Towards an Energy Self-Sufficient Resource Recovery Facility by Improving Energy and Economic
469 Balance of a Municipal WWTP with Chemically Enhanced Primary Treatment. *Energies* 14(5).
- 470 Cainglet, A., Tesfamariam, A., Heiderscheidt, E. (2020) Organic polyelectrolytes as the sole precipitation agent
471 in municipal wastewater treatment. *Journal of Environmental Management* 271.
- 472 Czerwionka, K., Wilinska, A., Tuszyńska, A. (2020) The Use of Organic Coagulants in the Primary Precipitation
473 Process at Wastewater Treatment Plants. *Water* 12(6).
- 474 Das, N., Ojha, N., Mandal, S.K. (2021) Wastewater treatment using plant-derived bioflocculants: green
475 chemistry approach for safe environment. *Water Science and Technology* 83(8), 1797-1812.
476 <https://doi.org/10.2166/wst.2021.100>.
- 477 De Feo, G., De Gisi, S., Galasso, M. (2008) Definition of a practical multi-criteria procedure for selecting the
478 best coagulant in a chemically assisted primary sedimentation process for the treatment of urban wastewater.
479 *Desalination* 230(1-3), 229-238.
- 480 De Feo, G., Galasso, M., Landi, R., Donnarumma, A., De Gisi, S. (2012) A comparison of the efficacy of organic
481 and mixed-organic polymers with polyaluminium chloride in chemically assisted primary sedimentation (CAPS).
482 *Environmental Technology* 34(10), 1297-1305.

483 Dentel, S.K., Gossett, J.M. (1982) EFFECT OF CHEMICAL COAGULATION ON ANAEROBIC DIGESTIBILITY OF
484 ORGANIC MATERIALS. *Water Research* 16(5): 707-718.

485 Diamantis, V., Melidis, P., Aivasidis, A., Verstraete, W., Vlaeminck, S.E. (2011) Efficiency and Sustainability of
486 Urban Wastewater Treatment with Maximum Separation of the Solid and Liquid Fraction. *Comprehensive*
487 *Biotechnology*, Second Edition. 6: 507-515.

488 Diamantis, V., Verstraete, W., Eftaxias, A., Bundervoet, B., Vlaeminck, S.E., Melidis, P., Aivasidis, A. (2013)
489 Sewage pre-concentration for maximum recovery and reuse at decentralized level. *Water Science and*
490 *Technology* 67(6), 1188-1193.

491 Dong, T.C., Shewa, W.A., Murray, K., Dagnew, M. (2019) Optimizing Chemically Enhanced Primary Treatment
492 Processes for Simultaneous Carbon Redirection and Phosphorus Removal. *Water* 11(3).

493 Guida, M., Mattei, M., Della Rocca, C., Melluso, G., Meriç, S. (2007) Optimization of alum-
494 coagulation/flocculation for COD and TSS removal from five municipal wastewater. *Desalination* 211(1), 113-127.

495 Guven, H., Dereli, R.K., Ozgun, H., Ersahin, M.E., Ozturk, I. (2019) Towards sustainable and energy efficient
496 municipal wastewater treatment by up-concentration of organics. *Prog Energy Combust Sci* 70, 145–168.
497 <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2018.10.002>.

498 Hameed, Y.T., Idris, A., Hussain, S.A., Abdullah, N., Man, H.C., Suja, F. (2018) A tannin-based agent for
499 coagulation and flocculation of municipal wastewater as a pretreatment for biofilm process. *Journal of Cleaner*
500 *Production* 182, 198-205.

501 Harleman, D.R.F., Morrissey, S.R., Murcott, S. (1991) The case for using chemically enhanced primary
502 treatment in a new cleanup plan for Boston Harbor. *Civil Engineering Practice* 6(1), 69-84.

503 He, Q.L., Wang, H.Y., Xu, C.Y., Zhang, J., Zhang, W., Zou, Z.C., Yang, K. (2016) Feasibility and optimization of
504 wastewater treatment by chemically enhanced primary treatment (CEPT): a case study of Huangshi. *Chemical*
505 *Speciation and Bioavailability* 28(1-4), 209-215.

506 Ismail, I.M., Fawzy, A.S., Abdel-Monem, N.M., Mahmoud, M.H., El-Halwany, M.A. (2012) Combined
507 coagulation flocculation pre treatment unit for municipal wastewater. *Journal of Advanced Research* 3(4), 331-
508 336.

509 Jiang, J.-Q., Wang, S., Panagouloupoulos, A. (2006) The exploration of potassium ferrate(VI) as a
510 disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment. *Chemosphere* 63(2), 212-219.

511 Jiménez-Cisneros, B., Chávez-Mejía, A. (1997) Treatment of Mexico City wastewater for irrigation purposes.
512 *Environmental Technology* 18(7), 721-729.

513 Johnson, P.D., Girinathannair, P., Ohlinger, K.N., Ritchie, S., Teuber, L., Kirby, J. (2008) Enhanced removal of
514 heavy metals in primary treatment using coagulation and flocculation. *Water Environment Research* 80(5), 472-
515 479.

516 Ju, F., Wang, Y., Lau, F.T.K., Fung, W.C., Huang, D., Xia, Y., Zhang, T. (2016) Anaerobic digestion of chemically
517 enhanced primary treatment (CEPT) sludge and the microbial community structure. *Applied Microbiology and*
518 *Biotechnology* 100(20), 8975-8982.

519 Kooijman, G., De Kreuk, M.K., Van Lier, J.B. (2017) Influence of chemically enhanced primary treatment on
520 anaerobic digestion and dewaterability of waste sludge. *Water Science and Technology* 76: 1629-1639

521 Lin, L., Li, R.-H., Li, X.-y. (2018) Recovery of organic resources from sewage sludge of Al-enhanced primary
522 sedimentation by alkali pretreatment and acidogenic fermentation. *Journal of Cleaner Production* 172, 3334-
523 3341.

524 Lin, L., Li, R.-H., Li, Y. Xu, J., Li, X.-y. (2017a) Recovery of organic carbon and phosphorus from wastewater by
525 Fe-enhanced primary sedimentation and sludge fermentation. *Process Biochemistry* 54, 135–139.
526 <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.12.016>.

527 Lin, L., Li, R.-H., Yang, Z.-y., Li, X.-y. (2017b) Effect of coagulant on acidogenic fermentation of sludge from
528 enhanced primary sedimentation for resource recovery: Comparison between FeCl₃ and PACl. *Chemical*
529 *Engineering Journal* 325, 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.130>.

530 Luo, J.H., Huang, C.H., Zhang, Y. (2014). Study on chemical enhanced primary treatment of sewage. *Applied*
531 *Mechanics and Materials* 464, 189-193

532 Mamais, D., Jenkins, D., Pitt, P. (1993). A rapid physical-chemical method for the determination of readily
533 biodegradable soluble COD in municipal wastewater. *Water Science and Technology* 27(1), 195-197.

534 Nacheva, P.M., Bustillos, L.T., Camperos, E.R., Armenta, S.L., Vigueros, L.C. (1996) Characterization and
535 coagulation-flocculation treatability of Mexico City wastewater applying ferric chloride and polymers. *Water*
536 *Science and Technology* 34(3), 235-247.

537 Nenov, V. (1995) TSS/BOD removal efficiency and cost comparison of chemical and biological wastewater
538 treatment. *Water Science and Technology* 32(7), 207-214.

539 Nimesha, S., Hewawasam, C., Jayasanka, D.J., Murakami, Y., Araki, N., Maharjan, N. (2022) Effectiveness of
540 natural coagulants in water and wastewater treatment. *Global Journal of Environmental Science and*
541 *Management* 8(1), 101-116. <https://doi.org/10.22034/gjesm.2022.01.08>.

542 Ødegaard, H. (2016) A road-map for energy-neutral wastewater treatment plants of the future based on
543 compact technologies (including MBBR). *Front Environ Sci Eng* 10(4), 02. [https://doi.org/10.1007/s11783-016-](https://doi.org/10.1007/s11783-016-0835-0)
544 [0835-0](https://doi.org/10.1007/s11783-016-0835-0).

545 Orta de Velasquez, M.T., Yanez-Noguez, I., Jimenez-Cisneros, B., Pabello, V.M.L. (2008) ADDING SILVER AND
546 COPPER TO HYDROGEN PEROXIDE AND PERACETIC ACID IN THE DISINFECTION OF AN ADVANCED PRIMARY
547 TREATMENT EFFLUENT. *Environmental Technology* 29(11), 1209-1217.

548 Poon, C.S., Chu, C.W. (1999) The use of ferric chloride and anionic polymer in the chemically assisted primary
549 sedimentation process. *Chemosphere* 39(10), 1573-1582.

550 Rashed, I.G.A., Afify, H.A., Ahmed, A.E., Ayoub, M.A. (2013) Optimization of chemical precipitation to improve
551 the primary treatment of wastewater. *Desalination and Water Treatment* 51(37-39), 7048-7056.

552 Sánchez-Martín, J., Beltrán-Heredia, J., Solera-Hernández, C. (2010) Surface water and wastewater treatment
553 using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. *Journal of Environmental Management* 91(10), 2051-2058.

554 Shao, Y.J., Liu, A., Wada, F., Crosse, J., Jenkins, D. (1996) Advanced primary treatment: An alternative to
555 biological secondary treatment. The city of Los Angeles hyperion treatment plant experience. *Water Science and*
556 *Technology* 34(3), 223-233.

557 Shewa, W.A., Dagne, M. (2020) Revisiting Chemically Enhanced Primary Treatment of Wastewater: A
558 Review. *Sustainability* 12, 5928. <https://doi.org/10.3390/su12155928>.

559 Shewa, W.A., Dong, T.C., Mu, W.J., Murray, K., Dagne, M. (2020) The impact of chemically enhanced primary
560 treatment on the downstream liquid and solid train processes. *Water Environment Research* 92(3), 359-368.

561 Shin, J., Choi, S., Park, C.M., Wang, J., Kim, Y.M. (2022) Reduction of antibiotic resistance in influent of a
562 wastewater treatment plant (WWTP) via a chemically enhanced primary treatment (CEPT) process.
563 *Chemosphere* 286, 131569.

564 Stricker, A.-M., Husson, A., Canler, J.-P. (2018) Consommation énergétique des filières intensives de
565 traitement des eaux résiduaires urbaines. *Journées Information Eaux* (23^e édition), Poitiers, France. pp.48-1-48-
566 16. hal-01915843. In French.

567 Taboada-Santos, A., Lema, J.M., Carballa, M. (2019) Energetic and economic assessment of sludge thermal
568 hydrolysis in novel wastewater treatment plant configurations. *Waste Management* 92, 30-38.

569 Taboada-Santos, A., Rivadulla, E., Paredes, L., Carballa, M., Romalde, J., Lema, J.M. (2020) Comprehensive
570 comparison of chemically enhanced primary treatment and high-rate activated sludge in novel wastewater
571 treatment plant configurations. *Water Research* 169.

572 Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D. (2003) *Wastewater Engineering – Treatment and Reuse*.
573 Metcalf & Eddy Inc., McGraw-Hill.

574 Thanki, A., Padhiyar, H., Singh, N.K., Yadav, M., Christian, J. (2022) Municipal wastewater treatment using
575 *Moringa oleifera* Seed and Press Cake Powder: A Comparative Analysis. *Clean - Soil, Air, Water*, 2100336.
576 <https://doi.org/10.1002/clen.202100336>.

577 Tomasi, I.T., Machado, C.A., Boaventura, R.A.R., Botelho, C.M.S., Santos, S.C.R. (2022) Tannin-based
578 coagulants: Current development and prospects on synthesis and uses. *Science of the Total Environment* 822,
579 153454. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153454>.

580 Wan, J., Gu, J., Zhao, Q., Liu, Y. (2016) COD capture: A feasible option towards energy self-sufficient domestic
581 wastewater treatment. *Scientific Reports* 6.

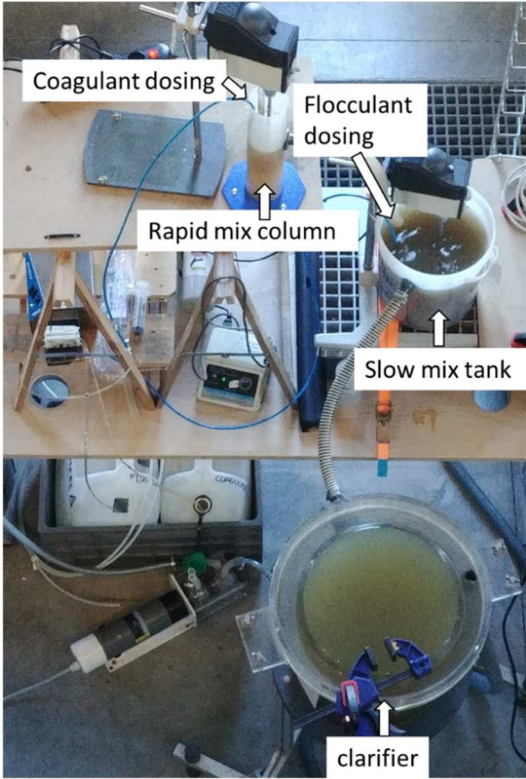
582 Wang, H., Li, F., Keller, A.A., Xu, R. (2009) Chemically enhanced primary treatment (CEPT) for removal of
583 carbon and nutrients from municipal wastewater treatment plants: a case study of Shanghai. *Water Science and*
584 *Technology* 60(7), 1803-1809.

585 Zhao, Y.X., Li, X.Y. (2019) Polymerized titanium salts for municipal wastewater preliminary treatment followed
586 by further purification via crossflow filtration for water reuse. *Separation and Purification Technology* 211, 207-
587 217.

588 Zheng, L., Feng, H., Liu, Y.Q., Gao, J.S., Sarkar, D. and Deng, Y. (2021) Chemically enhanced primary treatment
589 of municipal wastewater with ferrate(VI). *Water Environment Research* 93(6), 817-825.

590 Zhuang, H., Amy Tan, G.-Y., Jing, H., Lee, P.-H., Lee, D.-J., Leu, S.-Y. (2022) Enhanced primary treatment for
591 net energy production from sewage – The genetic clarification of substrate-acetate-methane pathway in
592 anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal* 431, 133416.

Annexe 3. Photos du dispositif de décantation de la Feysine



Annexe 4. Détail des performances dynamiques en DCO pour l'essai pilote

Les données ont été enregistrées pour certains des essais présentés dans la section 3.2.1

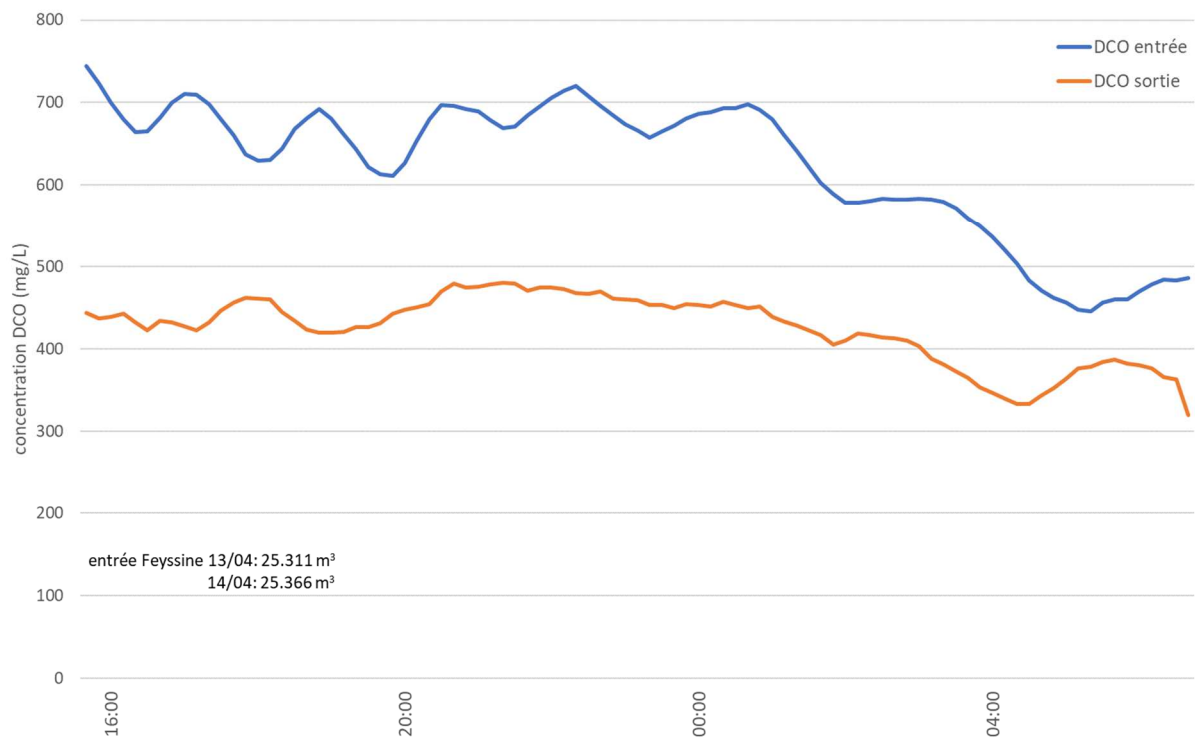


Figure 15: Décantation primaire 13/04-14/04/2021

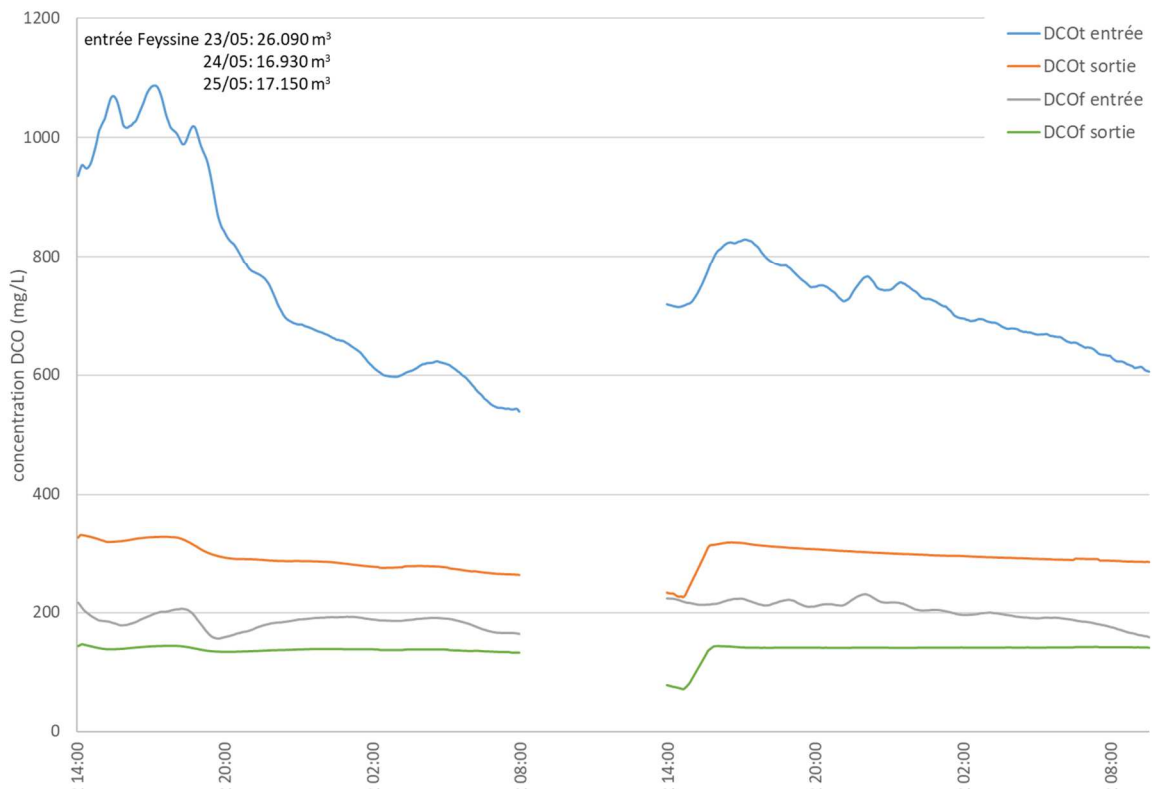


Figure 16: Décantation primaire 23/05-25/05/2022

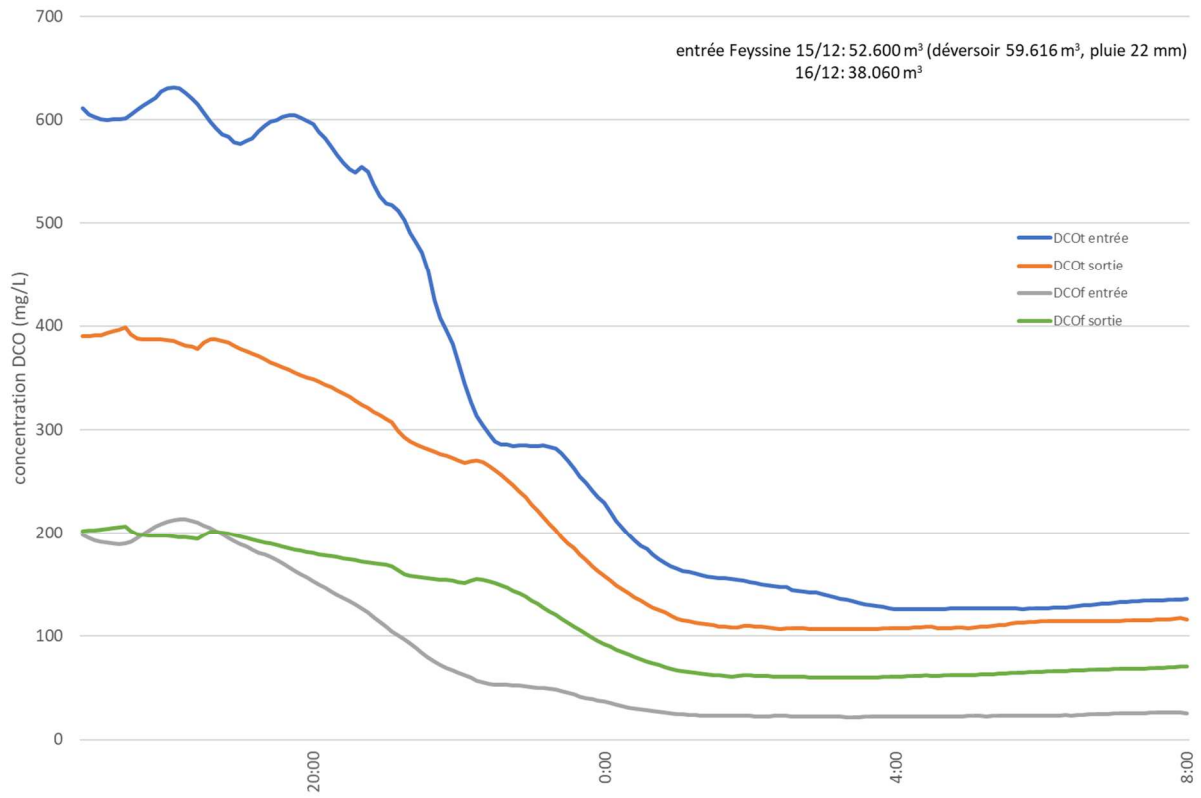


Figure 17: Coagulant FeCl₃ 26,4 mg/L, 15/12-16/12/2020

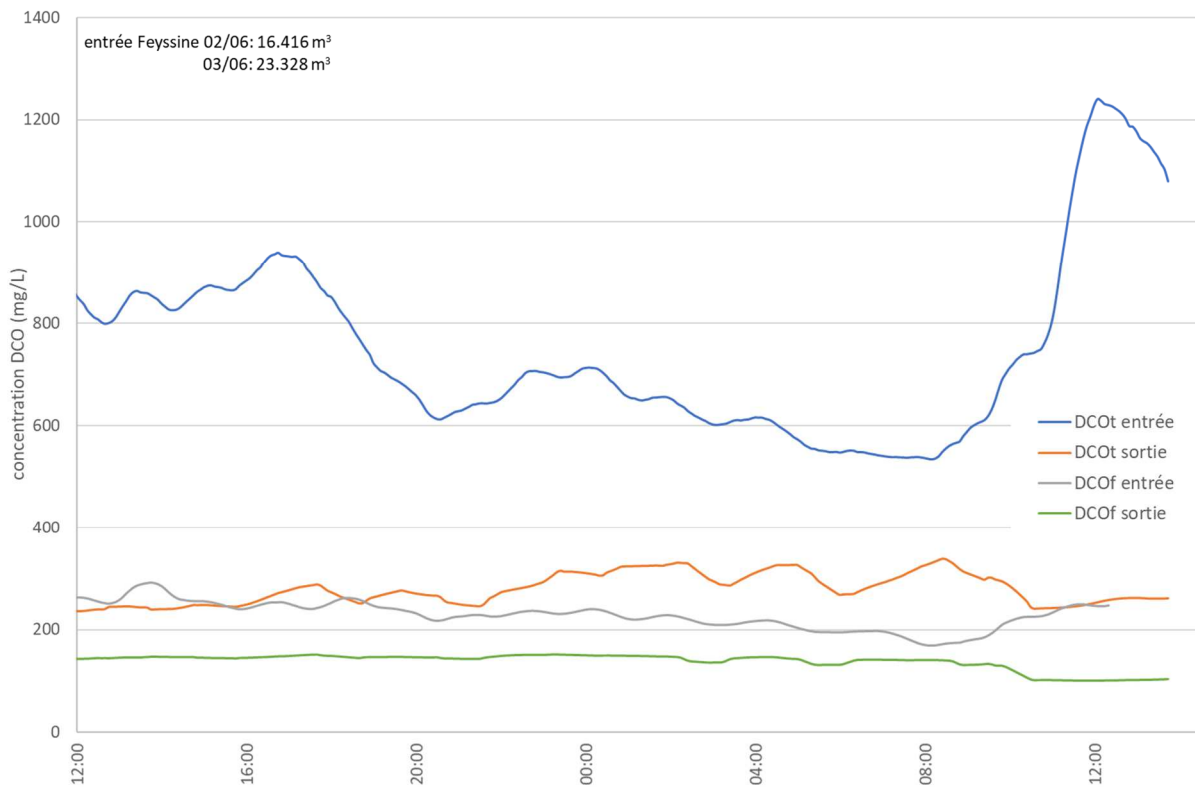


Figure 18: Coagulant FeCl₃ 26,4 mg/L, 02/06-03/06/2022

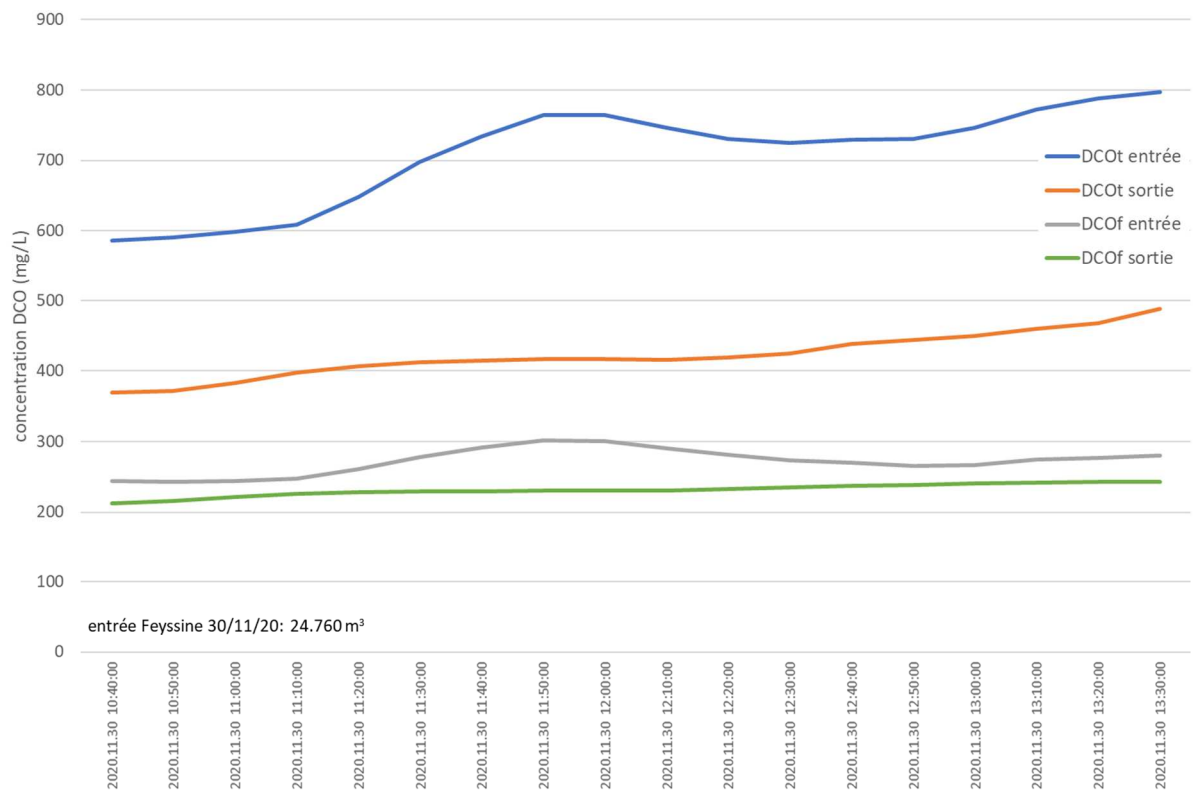


Figure 19: Coagulant FeCl_3 26,4 mg/L, floculant tanin FL5323 1 mg/L, 15/12-16/12/2020

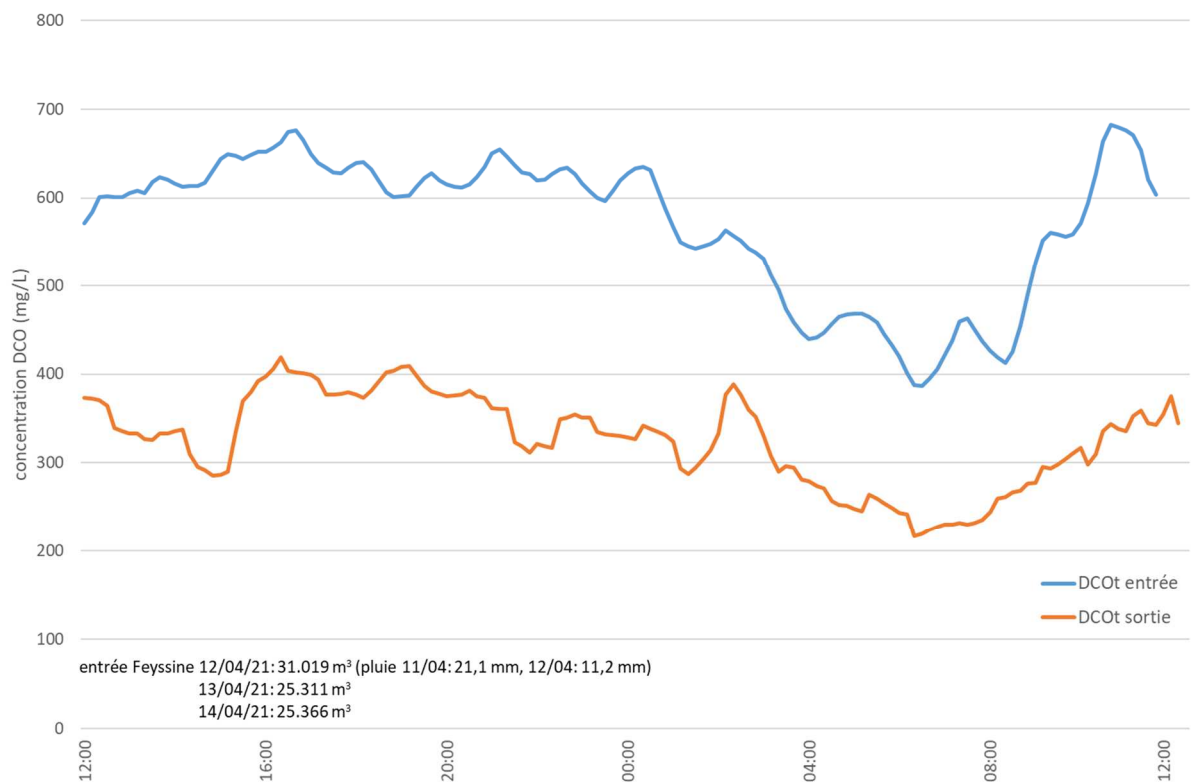


Figure 20: Coagulant FeCl_3 26,4 mg/L, floculant Polydadmac FL4440 1 mg/L, 12/04-14/04/2021

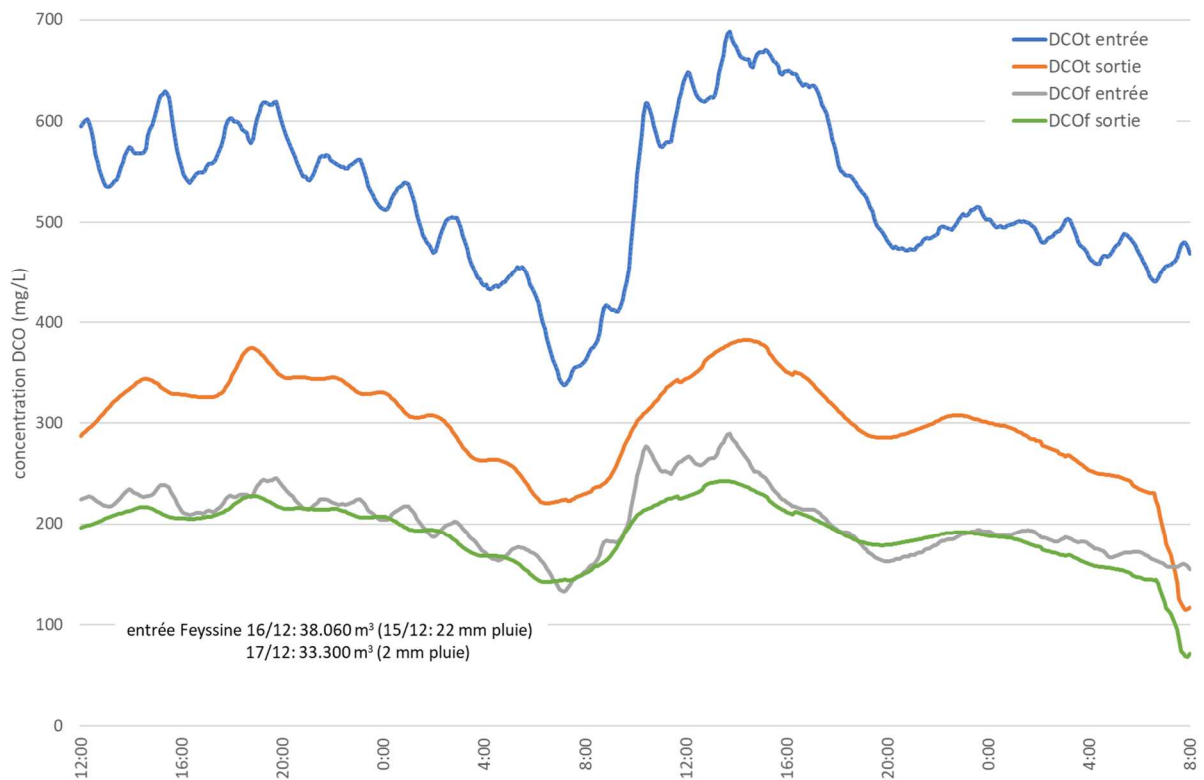


Figure 21: Coagulant FeCl_3 26,4 mg/L, floculant Polyacrylamide négative AN923 1 mg/L, 16/12-18/12/2020

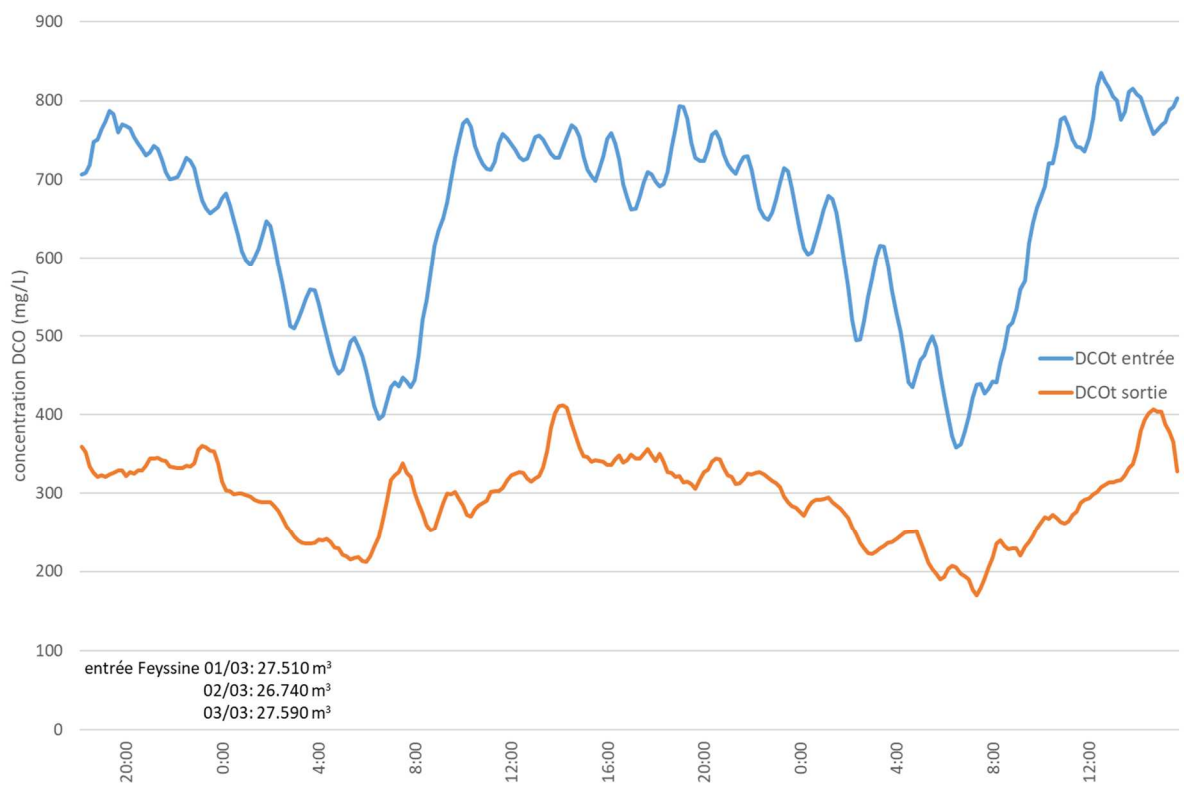


Figure 22: Coagulant FeCl_3 26,4 mg/L, floculant Polyacrylamide négative AN923 1 mg/L, 01/03-03/03/2021

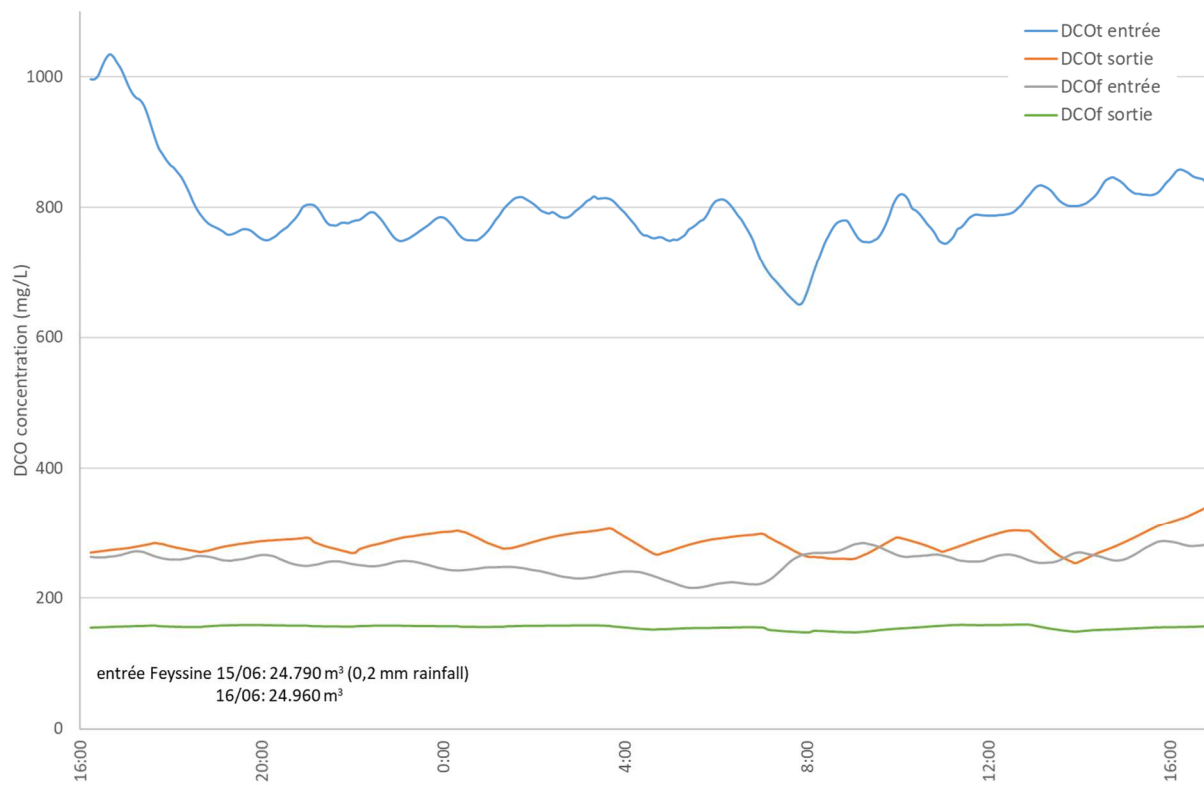


Figure 23: Coagulant FeCl_3 26,4 mg/L, floculant Polyamine FL5130 1 mg/L, 15/06-16/06/2022

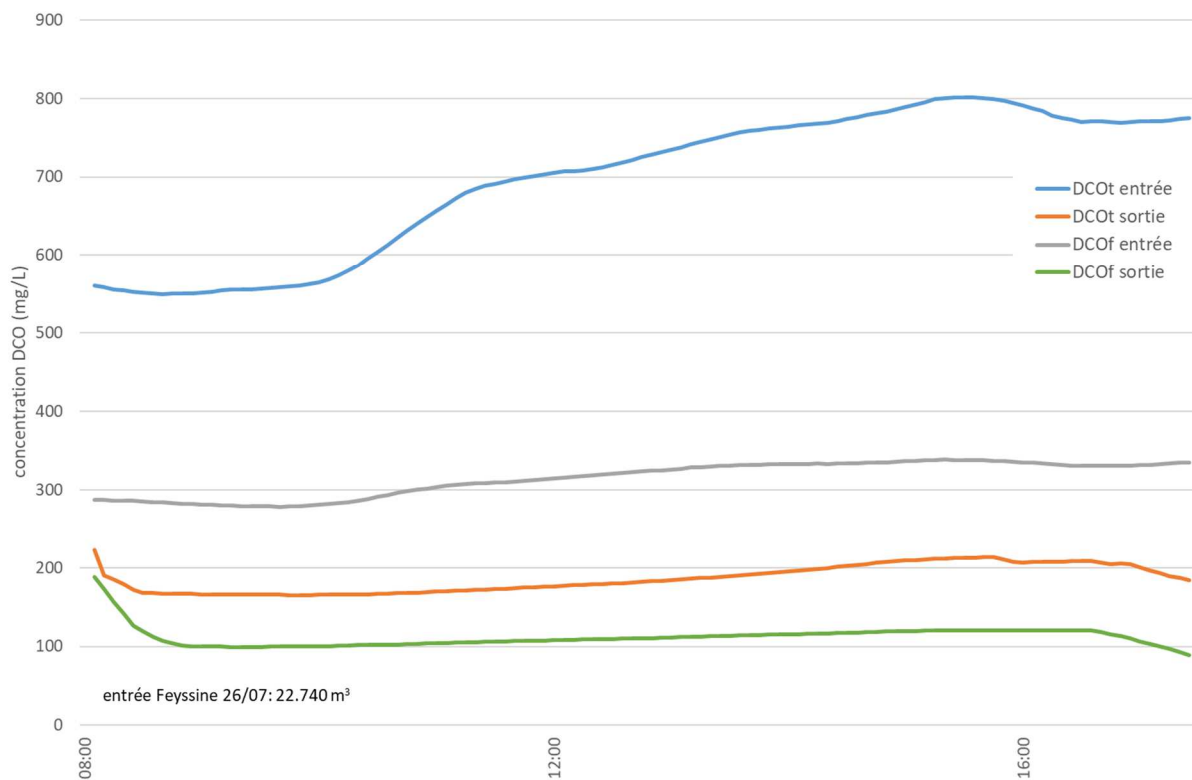


Figure 24: Coagulant Polyamine FL3150 30 mg/L, floculant Polyacrylamide négatif AN923 1 mg/L, 26/07/2022

Annexe 5. Suivi des concentrations en MES au cours des différentes campagnes pilotes

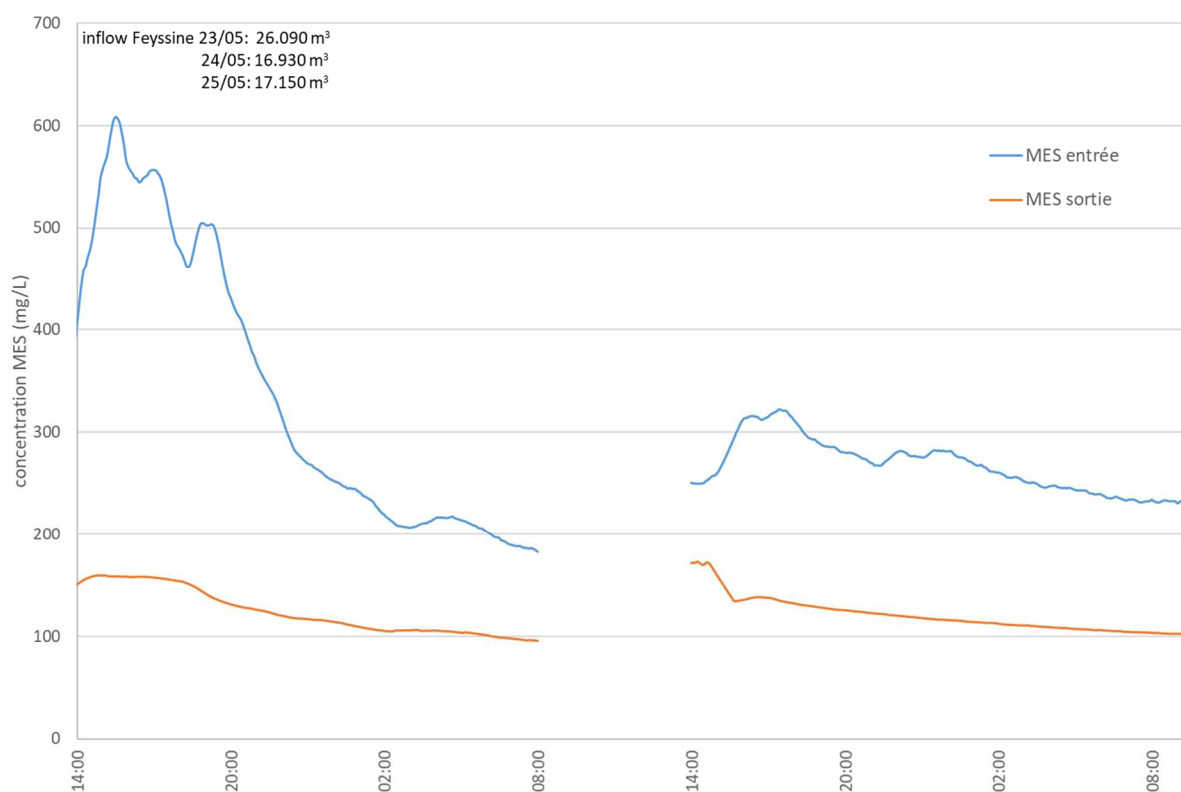


Figure 25: Décantation primaire 23/05-25/05/2022



Figure 26: Coagulant FeCl₃ 26,4 mg/L, 15/12-16/12/2020

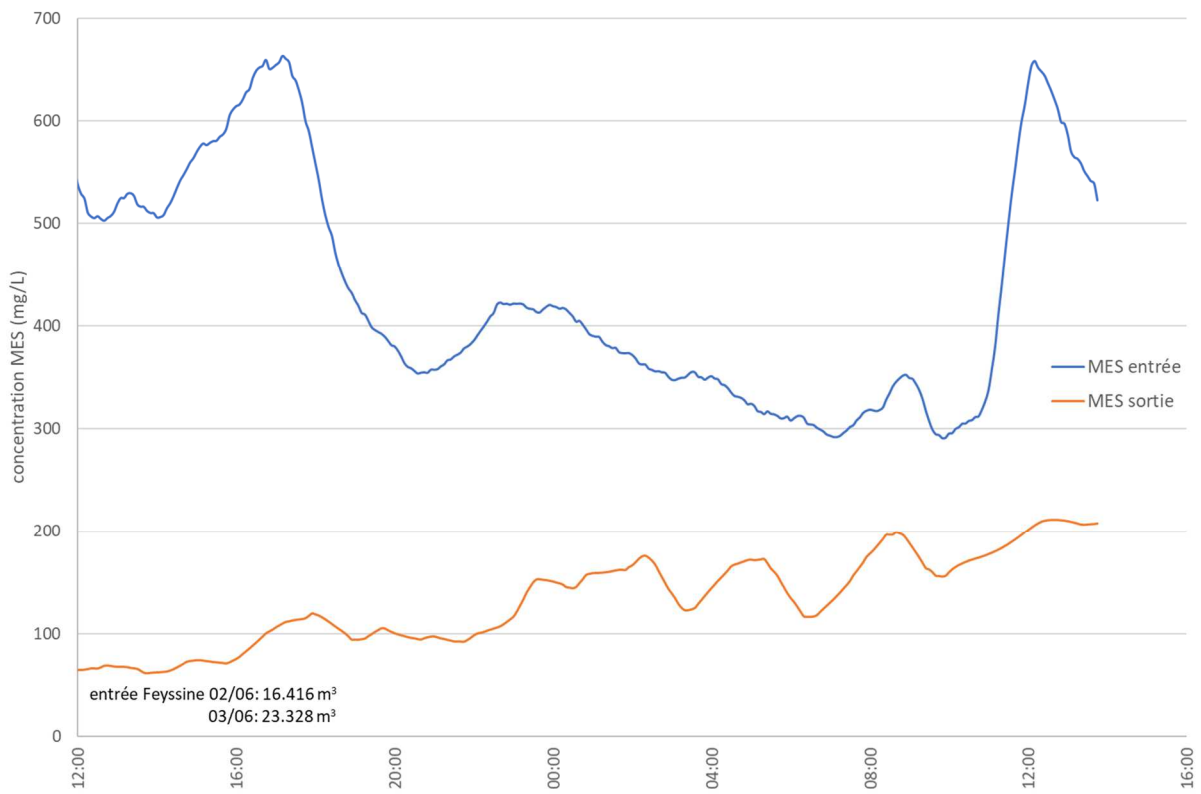


Figure 27: Coagulant FeCl₃ 26,4 mg/L, 02/06-03/06/2022

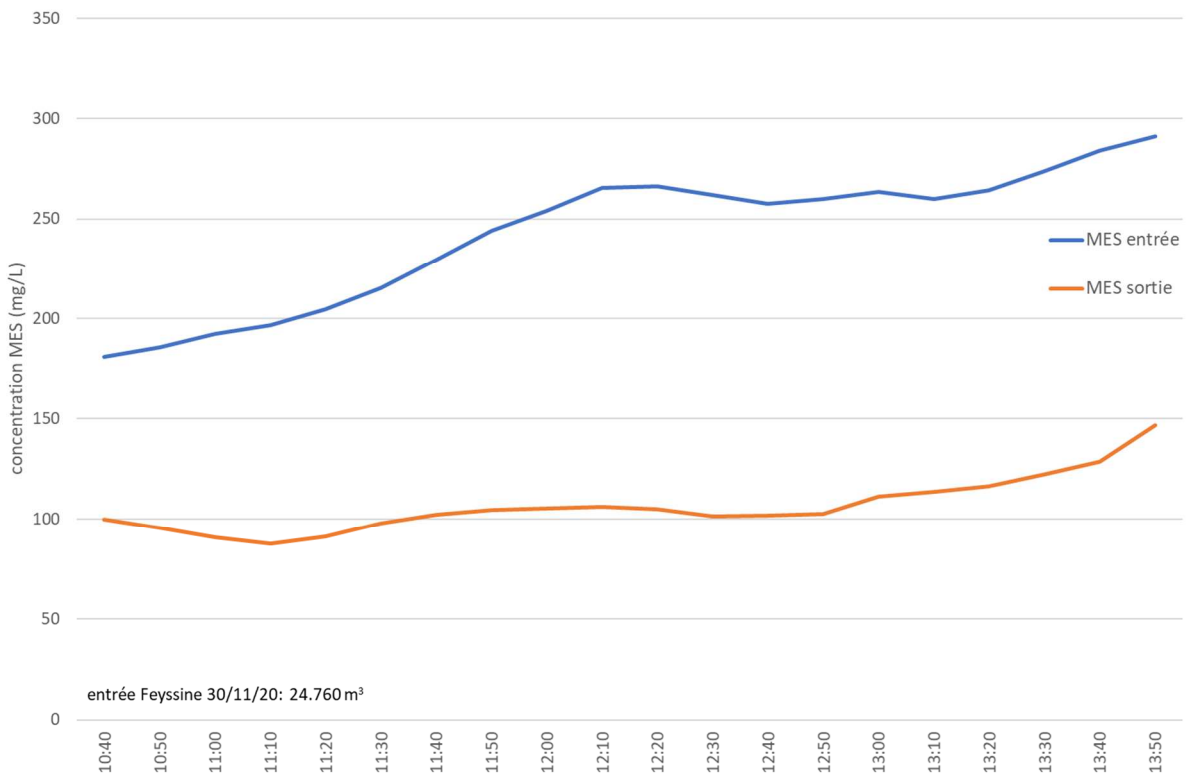


Figure 28: Coagulant FeCl₃ 26,4 mg/L, floculant Tanin FL5323 1 mg/L, 15/12-16/12/2020

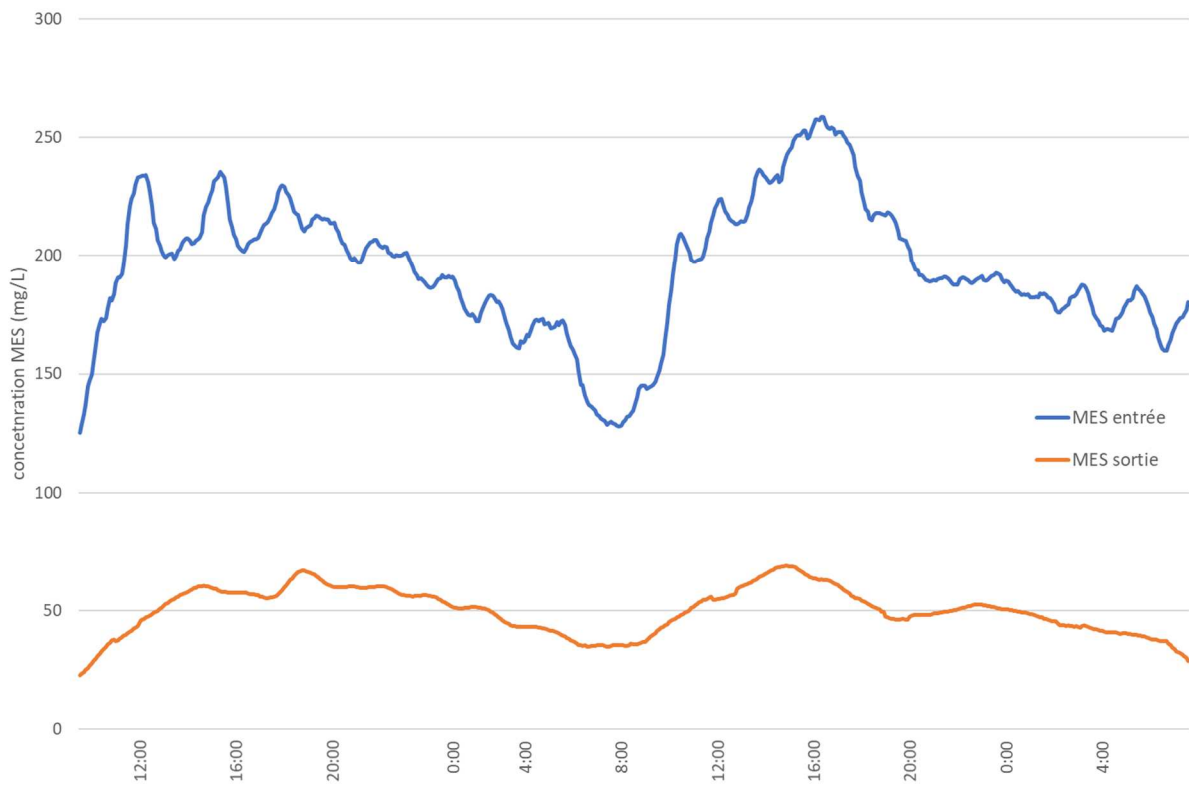


Figure 29: Coagulant FeCl_3 26,4 mg/L, floculant Polyacrylamide négative AN923 1 mg/L, 16/12-18/12/2020

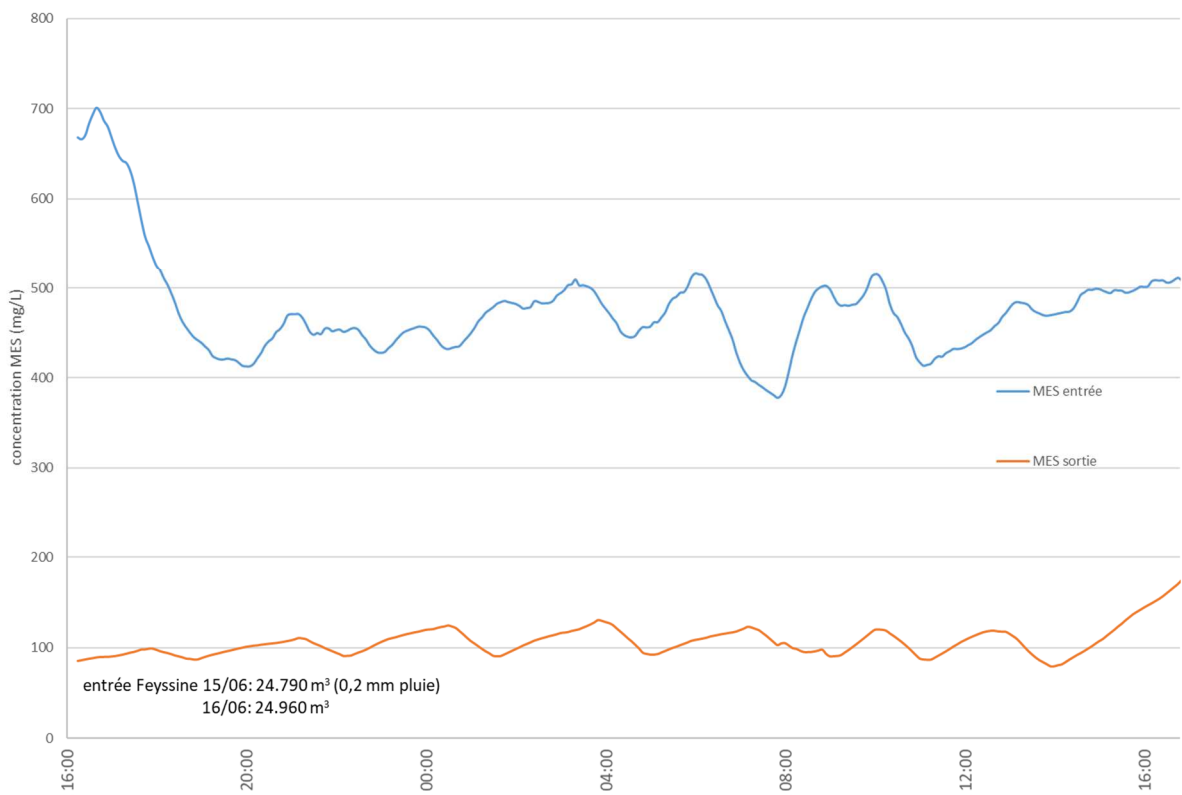


Figure 30: Coagulant FeCl_3 26,4 mg/L, floculant Polyamine FL5130 1 mg/L, 15/06-16/06/2022

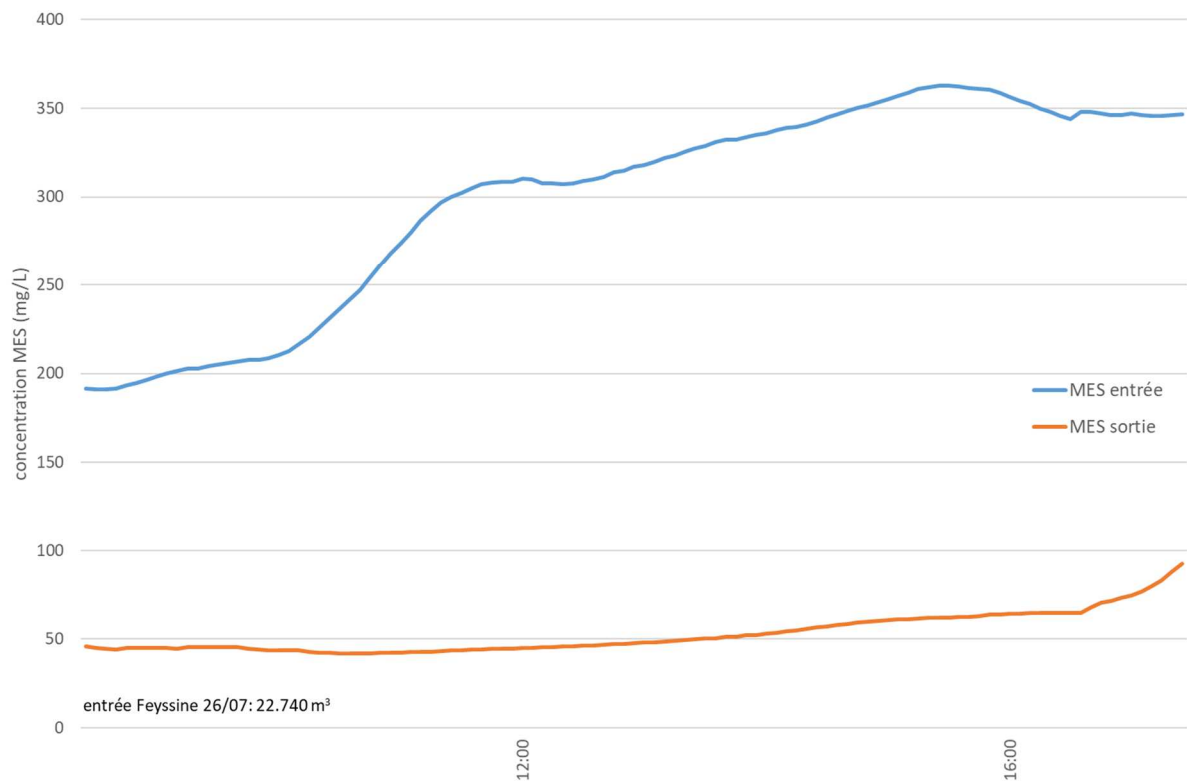


Figure 31: Coagulant Polyamine FL3150 30 mg/L, floculant Polyacrylamide négatif AN923 1 mg/L, 26/07/2022

Annexe 6. Données de fractionnement mesurées pour l'ensemble des campagnes de suivi des pilotes

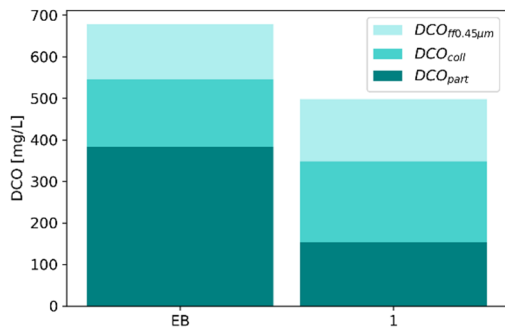


Figure 32. Mesure de fractionnement pour l'essai du 21/09/2020 décantation primaire

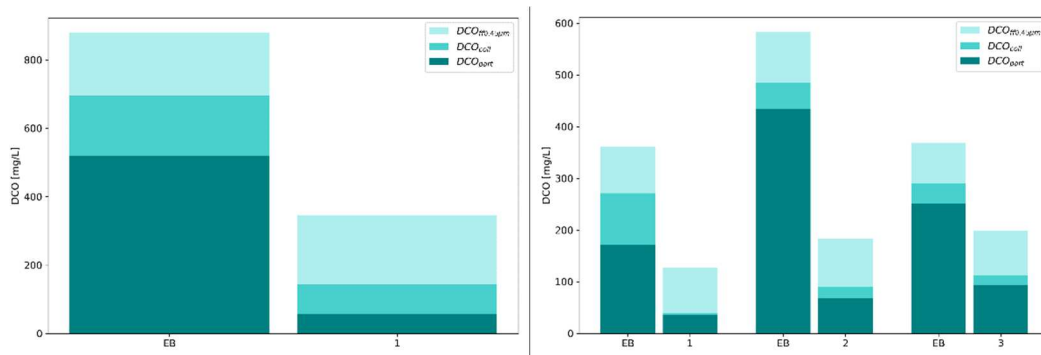


Figure 33. Mesure de fractionnement pour essais du 02/06/2022 ajout de FeCl₃ et essais du 26/07/2022 avec ajout de Polyamine et polacry-

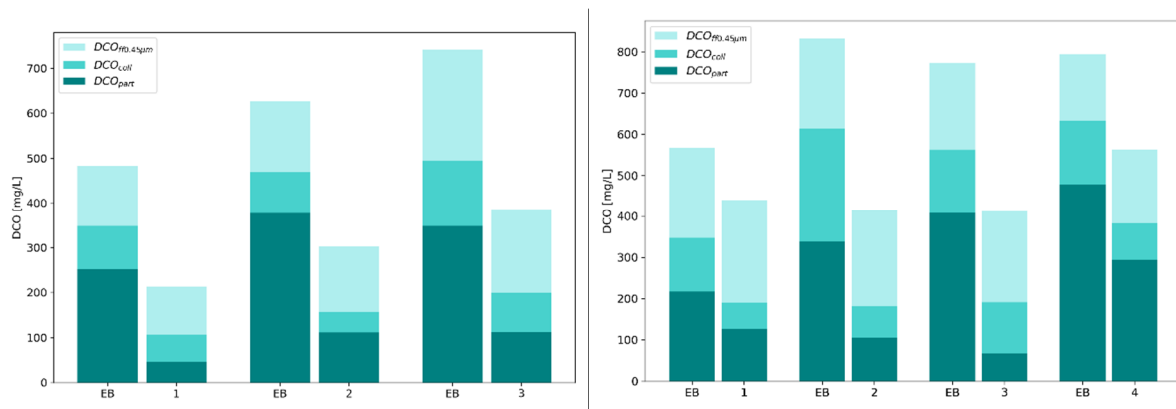
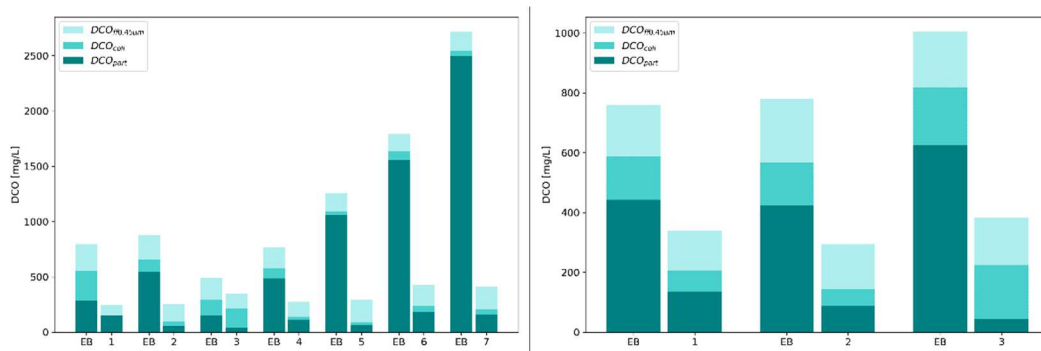


Figure 34. Mesure du fractionnement pour essais du 17/07/2020 ajout de FeCl₃ et mélange amidon/alun, et essais du 21/07 + 30/11/2020 FeCl₃ et Tanin



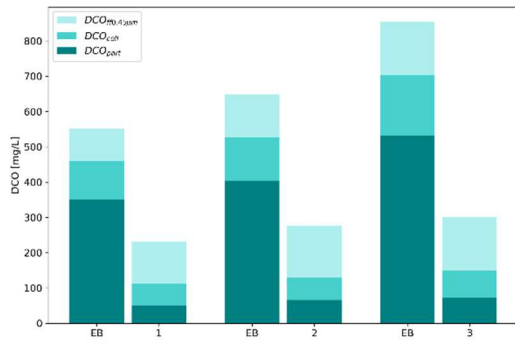


Figure 35. Mesure du fractionnement pour essais du 28/05 + 11/06 + 16/06/2020 et du 01/03/2021 et du 07/07/2020 ajout de FeCl₃ et polacry-

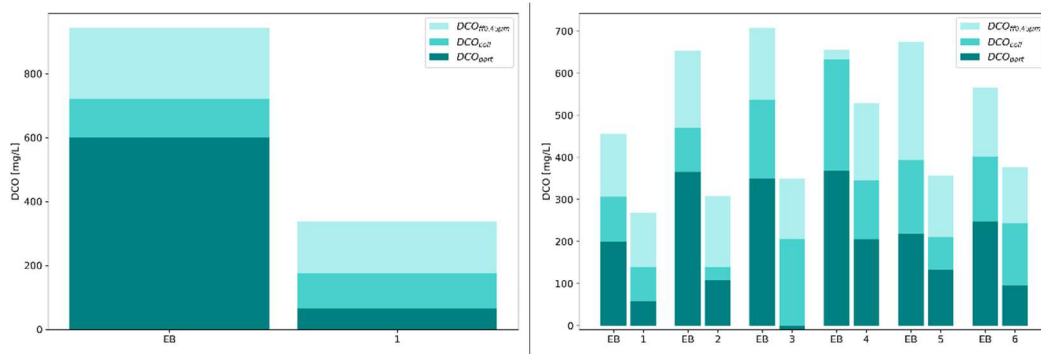
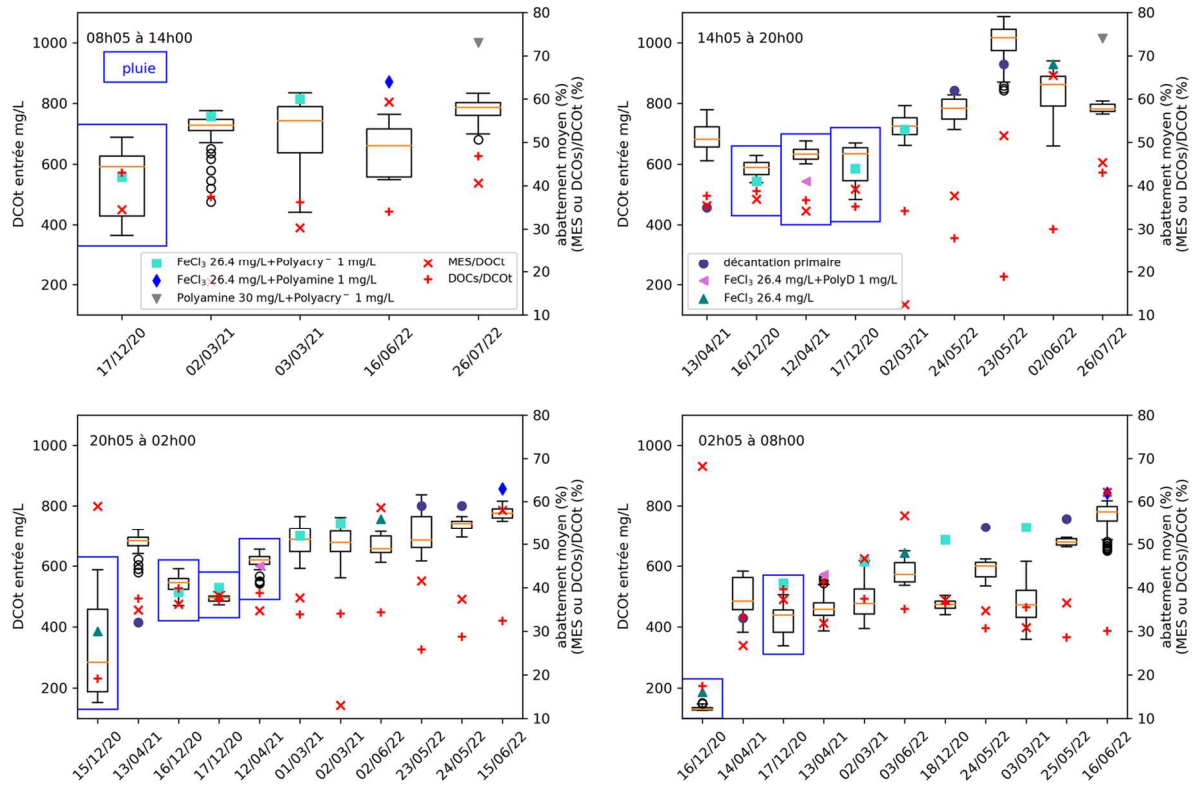


Figure 36. Mesure du fractionnement pour essais du 15/06/2022 pour FeCl₃ et Polyamine et du 23/07/2020 + 12/04/2021 pour FeCl₃ et Polydadmac

Annexe 7. Comparaison des résultats obtenus à l'échelle pilote à différents moments de la journée.

Les diagrammes en boîte indiquent les concentrations de DCOt à l'entrée (axe des ordonnées de droite), les symboles indiquent les efficacités d'élimination moyennes et les ratio MES/DCOt ainsi que les ratio DCOt/DCOt. Les jours mis en évidence par des rectangles bleus ont eu des flux d'entrée dilués en raison de temps de pluie.



Annexe 8. Profil DCOt et DCO_f des 4 campagnes de suivi à la STEP de Saint-Fons.

A : 2/12/21, B : 9/12/21, C : 13/01/22 et D : 23/03/22

