

LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS DE CERTAINES INDUSTRIES CHIMIQUES ET PETROCHIMIQUES, UN MARCHE POTENTIEL POUR LA DIGESTION ANAEROBIE

Hervé Macarie^{1,2} et Oscar Monroy²

1. Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération (ORSTOM)

2. Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, A. P. 55-535, 09340, México D. F., Mexique. Tel/Fax: (52 5) 724 43 27, Email: Herve@xanum.uam.mx.

Introduction

Au cours des 20 dernières années, la digestion anaérobie est devenue un mode de traitement des eaux résiduaires de plus en plus accepté, étant donné son faible coût comparé aux traitements physicochimiques et biologiques aérobie. Son désavantage initial lié au faible taux de croissance de la biomasse impliquée et qui se traduisait par des réacteurs de très gros volumes et des difficultés d'opération, a pu être surmonté grâce au développement d'une nouvelle génération de réacteurs. Dans ces derniers, le problème de faible taux de croissance a été contourné en piégeant la biomasse sous la forme de biofilms sur des supports statiques (Filtre anaérobie à flux ascendant: UAF, Réacteur à flux descendant et film fixé: DSFF) ou en mouvement (réacteur à lit fluidisé), mais aussi en sélectionnant une biomasse ayant de bonnes propriétés de sédimentation (contact anaérobie et réacteur à lit de boue et flux ascendant: UASB). Avec de telles modifications, le temps de rétention des solides dans ces réacteurs est devenu indépendant de celui des liquides (TRH) permettant l'application de faibles TRH (6 heures à 1 semaine) et en conséquence de charges volumiques élevées (4 à 40 kg DCO/m³réacteur/jour). Ceci s'est traduit par des réacteurs de taille substantiellement réduite et une opération beaucoup plus stable qu'avant.

A l'heure actuelle, avec pour le moins 760 réacteurs à forte charge construits dans le monde (Tableau 1), auxquels il faut rajouter les 63 réacteurs de faible charge construits par la société ADI (823 réacteurs en tout) qui représentent probablement un minimum pour cette catégorie, il est possible de considérer que la digestion anaérobie a atteint la maturité technologique. Jusqu'à présent toutefois, elle a été utilisée presque exclusivement (75% des digesteurs à forte charge en opération) pour traiter les effluents des industries agroalimentaires et de fermentation (abattoir, boulangerie, brasserie, conserverie, distillerie, fromagerie, laiterie, malterie, tannerie, transformation de la pomme de terre et du poisson, production d'amidon, d'acide citrique, de boisson gazeuse, bonbon, café, chocolat, confiture, enzymes, jus de fruits, levure, sucre, tabac, vin). Ce n'est que plus récemment (au cours des 10 dernières années) qu'elle a commencé à être appliquée massivement pour traiter les eaux usées urbaines (4% des digesteurs en opération) ainsi que les effluents d'autres secteurs industriels tels que les pâtes et papiers (10,6% des digesteurs en opération). Que s'est-il passé pendant ce temps en ce qui concerne les industries chimiques et pétrochimiques?

Développement de la digestion anaérobie dans les industries (péto)chimiques

Les premières études concernant le traitement anaérobie de ce type d'eau usée remonte au début des années 70. En 1973 par exemple, Hovious *et al.* démontraient à l'échelle pilote la faisabilité d'utiliser une lagune anaérobie comme mode de prétraitement efficace d'effluents pétrochimiques. Quelques années plus tard, Chou *et al.* (1978) publiaient une liste de 41 composés pétrochimiques biodégradables par fermentation méthanique. Ce n'est pourtant qu'en 1981 que les deux premiers digesteurs à forte charge traitant des effluents chimiques ont été construits par la compagnie Celanese aux Etats Unis (Tableau 2). Quatre années supplémentaires s'écoulèrent avant qu'un troisième digesteur ne soit construit et jusqu'en 1989, à notre connaissance, seulement 18 digesteurs de taille industrielle étaient en opération dans le monde pour traiter ce type d'effluent (Tableau 2). A partir de 1990, le taux d'installation de digesteurs dans ce secteur industriel est passé de 2 à 4,4 réacteurs par an et actuellement au moins 42 digesteurs (5.5% de tous les digesteurs) traitent des effluents chimiques dans le monde (Tableau 2). La lenteur initiale du

développement de la digestion anaérobie dans ce domaine d'activité a été probablement le résultat d'un "a priori" (tant de la part des sociétés d'ingénierie vendant les digesteurs que des industries chimiques et pétrochimiques) postulant que les bactéries anaérobies (particulièrement les méthanogènes), contrairement aux aérobies, étaient trop sensibles pour survivre sur cette catégorie d'eau usée supposée très toxique. En fait, une étude comparative de tolérance à la toxicité entre les bactéries aérobies et anaérobies a indiqué récemment qu'un tel postulat n'était pas justifié (Blum & Speece, 1991). Dans certains cas, la digestion anaérobie s'est même avérée être la clé du succès pour la dégradation de certaines molécules. En 1981, le système de traitement par boue activée de la société Celanese à Bishop, Texas, USA, n'était pas en effet, capable de traiter 2 effluents particuliers. L'un bien que composé de molécules facilement biodégradables contenait une concentration de métaux lourds (5-500 mg/l) toxique pour les bactéries aérobies, l'autre renfermait des polyols (pentaerythritol, triméthylolpropane) réfractaires à la dégradation aérobie. L'implantation d'un digesteur en amont de la station aérobie en précipitant les métaux lourds sous la forme de sulfures métalliques non toxiques, a permis de dégrader le premier effluent directement dans la phase anaérobie et en modifiant la structure chimique des polyols les a rendus biodégradables dans le post-traitement aérobie (Harvey & Rubiano, 1983).

Nature des eaux usées traitées actuellement à l'échelle industrielle ou qui pourraient l'être

Comme l'indique le tableau 2, le spectre d'eaux usées déjà traitées à l'échelle industrielle résulte d'activités très variées. Les premières installations de digestion anaérobie ont été toutefois réalisées dans leur ensemble sur des eaux relativement simples qui, bien que d'origines différentes, étaient constituées essentiellement d'acides gras volatils (réacteurs n° 2, 3, 4, 9, 12), d'acides organiques à chaînes courtes (5, 6), de méthanol (3, 9) et de glycols (10) lesquels se rapprochent d'effluents classiques. Si l'on excepte le cas de Shell en 1986 qui contenait une grande concentration d'acide benzoïque (réacteur n° 7) et celui de la Celanese en 1981, ce n'est qu'à partir de 1989 avec l'installation d'Amoco sur les effluents de la production de PTA (Purified terephthalic acid, réacteur n° 16) qu'une eau usée vraiment inhabituelle, constituée d'acides aromatiques de la série benzénique, a été traitée. Il est à noter d'ailleurs que c'est pratiquement le seul type d'effluent qui a donné lieu à la construction de toute une série de digesteurs, 8 jusqu'à aujourd'hui. En fait dans son cas, la digestion anaérobie semble même être en passe de devenir le mode de traitement conventionnel. Les autres activités ayant donné lieu à la construction de plus d'un digesteur sont la production d'aspartam et de diméthyltéréphtalate (2 réacteurs chacun); par contre tous les autres réacteurs correspondent à des expériences isolées. Il est bien entendu que les effluents chimiques et pétrochimiques traitables par voie anaérobie ne se limitent pas à ceux de la table 2. D'ores et déjà, un certains nombre d'autres ont été épurés avec succès à l'échelle pilote ou de laboratoire (Tableau 3). Un grand nombre de molécules susceptibles d'être produites au cours de ce type d'activité et donc de se retrouver dans les eaux usées, sont également connues pour être biodégradables par fermentation méthanique (Tableau 4). Il faut donc s'attendre à ce que, dans le futur, la digestion anaérobie puisse être appliquée à un nombre d'eaux usées chimiques de plus en plus élevé.

Nécessité de prétraitements

Même si de nombreux effluents chimiques et pétrochimiques ne peuvent pas être directement méthanisés, soit parce qu'ils contiennent des composés difficilement biodégradables en anaérobiose, des substances toxiques ou bien encore un environnement inorganique inadéquat (forte salinité), plusieurs systèmes de prétraitement sont en fait disponibles pour éliminer ces problèmes. Les techniques d'oxydation électrochimique (Pulgarin *et al.*, 1994), chimique (Koyama *et al.*, 1994) et photochimique (Yi *et al.*, 1994) ou bien encore d'ozonisation (Wang, 1990), en modifiant la structure des molécules (rupture des cycles aromatiques, des chaînes polymériques, introduction d'oxygène), permettent par exemple, d'augmenter la biodégradabilité et de diminuer la toxicité des effluents. De son côté, la forte salinité peut être éliminée grâce à une filtration sélective à travers des membranes qui laissent passer les substances organiques mais pas les sels minéraux (Brookes & Livingston, 1994). Sans aller jusqu'à des systèmes aussi sophistiqués qui de plus, sont toujours, pour la plupart, au stade expérimental, un simple ajustement de pH peut être la solution à des problèmes de toxicité. Ainsi, le formaldéhyde qui est fortement toxique à cause de son pouvoir dénaturant des protéines, se transforme à pH élevé (11-

Tableau 1. Nombre de digesteurs anaérobies industriels à forte charge actuellement en opération dans le monde pour traiter des effluents variés (mis à jour à partir de l'information publiée par Macarie *et al.*, 1995).

Type d'eau usée	Type de reacteur (*)						Nombre total
	Contact anaérobie	UAF	DSFF	Hybride	UASB (**)	Lit fluidisé	
Industries alimentaires et associées							
Brasserie et malterie	-	3	1	-	106	8	118
Distillerie	10	5	20	2	68	3	108
Sucrierie	38	3	4	-	15	-	60
Laiterie et fromagerie	-	2	2	-	34	1	39
Transformation de la pomme de terre	3	2	-	1	31	-	37
Levurerie	3	1	-	1	23	4	32
Abattoir	3	6	1	-	15	-	25
Production d'amidon	2	8	1	-	11	3	25
Transformation d'aliments	-	5	-	-	16	1	22
Production de boissons gazeuses	-	2	-	4	13	1	20
Transformation de végétaux	2	1	-	-	12	-	15
Transformation du café	-	1	-	-	10	-	11
Conserverie	1	4	-	-	7	-	12
Production d'acide citrique	2	-	-	-	7	-	9
Production de jus de fruits	1	-	-	-	6	-	7
Production de confiture	-	1	4	-	1	-	6
Transformation de poissons	-	-	-	-	5	-	5
Production de vin	-	-	-	-	4	-	4
Production de bonbons	-	-	-	-	3	-	3
Production de pectine	3	-	-	-	-	-	3
Fermentation	-	2	-	-	1	-	3
Production de chocolat	-	-	-	-	3	-	3
Boulangerie	-	-	-	-	2	-	2
Production de crèmes glacées	1	1	-	-	-	-	2
Fabrication de cigarettes	-	-	-	-	2	-	2
Fabrication de goïme Guar	-	1	-	-	-	-	1
Huilerie	-	1	-	-	-	-	1
Industries non alimentaires							
Papeterie	12	3	-	1	63	2	81
Chimie et pétrochimie	1	16	6	4	11	3	41
Lixiviat	-	2	1	-	7	-	10
Pharmacie	-	2	1	-	4	2	9
Porcherie	3	2	-	-	-	-	5
Liqueur de boue	-	2	-	-	3	1	6
Textile	-	-	-	-	1	-	1
Fabrication de composés électroniques	-	-	-	-	1	-	1
Eau usée urbaine	-	3	-	-	28	-	31
Nombre de réacteur par type	85	79	41	13	513	29	760

(*) UAF: Upflow Anaerobic Filter, DSFF: Downflow Stationary Fixed Film reactor, UASB: Upflow Anaerobic Sludge blanket reactor. Les données de cette table ont été compilées à partir des listes de référence 1993 de Degrémont, Proserpol, Purac et Shinko Pantec, 1994 de Biothane et Badger, 1995 d'ADI et Paques et d'informations partielles sur Biotim et Envirex. Le nombre de réacteurs construits en Amérique Latine par des compagnies locales a été estimé à partir de l'article de Borzaconi *et al.*, 1996 et d'informations personnelles sur le Mexique. (**) Inclu le réacteur à plateau construit par SNC sur effluent de fromagerie en 1992.

12) en un mélange de sucre, de méthanol et d'acide formique. Cette technique a été appliquée avec succès à l'échelle pilote (digesteur de 6m³) pour détoxifier les effluents de la production de diméthyltéréphtalate (concentration de formaldéhyde 2-3 g/l) autrement non traitable par voie anaérobie (de Bekker *et al.*, 1983). Un autre exemple de solutions simples est celui qui a été mis en oeuvre dans le cas des effluent de la production de PTA. Ce type d'eau usée qui a un pH de 4,5 et une température de 56°C renferme une grande concentration d'acide téréphtalique (acide 1,4-benzènedicarboxylique, 2g/l) qui est très peu soluble dans l'eau (19 mg/l à 25°C, 400 mg/l à 100°C) et a une densité élevée (1,5). Ces caractéristiques indiquent qu'il ne peut être significativement dégradé dans les digesteurs à forte charge, étant donné les faibles temps de rétention hydraulique qui y sont appliqués et que de toute façon, il y entraînerait de sérieux problèmes de bouchage ou de déplacement de la biomasse active. Deux solutions basées sur ces propriétés physiques sont actuellement appliquées à l'échelle industrielle. La première consiste à le retirer de l'eau par décantation primaire et donc à ne pas le traiter dans le digesteur (réacteurs 19 et 22 du tableau 2), la seconde à le transformer en son sel de sodium beaucoup plus soluble (240 g/l à 25°C) par une simple neutralisation et à le traiter cette fois dans la phase biologique (réacteurs 16, 24 et 33). Ce dernier cas a fait l'objet d'un dépôt de brevet qui porte sur un dispositif de recirculation de l'effluent du digesteur et de dégazage de CO₂ permettant de diminuer substantiellement les coûts de neutralisation liés à la solubilisation (Ely & Olsen, 1989). Les commentaires antérieurs montrent que la digestion anaérobie ne doit pas être éliminée d'emblée dès qu'un problème se présente et que la possibilité de l'appliquer à un effluent chimique ou pétrochimique doit faire l'objet d'une évaluation soignée.

Type de réacteurs utilisés pour traiter les effluents chimiques et pétrochimiques

Malgré les travaux précurseurs de Hovious *et al.* (1973), la technologie des digesteurs à faible charge semble avoir trouvé peu d'écho dans l'industrie (péto)chimique puisqu'un seul réacteur de ce type y a été construit jusqu'à présent (tableau 2, réacteur 15). Il en est de même en ce qui concerne les réacteurs contacts anaérobies (tableau 2, réacteur 5). Ces deux types de digesteurs ont d'ailleurs été mis en opération avant 1989. Cette situation est peut être due au fait que les industries chimiques sont habituées à des technologies de pointe et donc plus attirées par des procédés à forte charge. Dans cette dernière catégorie, tous les types de digesteurs ont été appliqués. Les premières réalisations ont par contre, fait appel à la technologie du filtre anaérobie (UAF) et jusqu'en 1989 ils ont représenté la majorité (67%, 12 sur 18) des digesteurs installés. Pendant la même période, seul 2 réacteurs UASB (11% des digesteurs) ont été construits alors que ces derniers s'étaient déjà affirmés comme la technologie dominante dans d'autres secteurs industriels. Dans les années suivantes, les digesteurs UASB ont progressé (37,5% des digesteurs), mais globalement les réacteurs à support fixé (UAF, DSFF, hybride) sont restés majoritaires (50% des digesteurs). Cette situation ne semble pas découler de difficultés particulières de granulation de la biomasse. Au cours des 6 dernières années, 3 réacteurs à lit fluidisé ont été également installés. Leur faible nombre est probablement lié au fait qu'il s'agit d'une technologie qui vient juste d'atteindre la commercialisation. Contrairement à ce qui se passe dans les autres secteurs industriels, pour la chimie et de la pétrochimie, tous les types de réacteurs à forte charge ne sont pas interchangeables. Un exemple précis correspond au cas des effluents de la production d'acide téréphtalique. Alors que les réacteurs DSFF et les réacteurs hybrides sont capables de dégrader l'effluent complet après neutralisation et d'atteindre des abattements de DCO supérieurs à 75% (tableau 2, réacteurs 16, 19, 24, 33), les réacteurs UASB nécessitent une décantation primaire et ne dépassent généralement pas 55% d'élimination de la DCO (Tableau 2, réacteurs 21 et 42) (Macarie *et al.*, 1992; Pereboom *et al.*, 1994; Shelley 1991). La différence de comportement réside dans le fait que cette eau usée renferme des acides aromatiques facilement (acide benzoïque) et difficilement biodégradables (acides téréphtaliques et p-toluiques) ainsi que de l'acide acétique et que la dégradation des acides téréphtaliques et p-toluiques est inhibée en présence des acides benzoïques (Klerebezeem, communication personnelle) et acétiques (Macarie & Guyot, 1992). La dégradation de tous les composés organiques dans un seul réacteur nécessite donc la séparation dans l'espace de deux populations bactériennes distinctes. La première population a pour rôle d'éliminer les acides benzoïques et acétiques et par la même, de détoxifier le milieu pour une seconde population spécialisée dans la dégradation des acides téréphtaliques et p-toluiques. Une telle séparation physique n'est possible que lorsque la biomasse est répartie sur toute la hauteur des digesteurs. Cela correspond parfaitement aux réacteurs DSFF à cause de la disposition du support disponible pour l'attachement bactérien mais aussi aux réacteurs hybrides où la biomasse est physiquement séparée sous la forme d'un lit de boue à la partie inférieure et d'un film bactérien sur support à la partie supérieure. Cet avantage n'existe pas par contre, dans les réacteurs UASB conventionnels.

Tableau 2. Digesteurs anaérobies de taille industrielle dans l'industrie chimique et pétrochimique (mis à jour à partir de Macarie *et al.*, 1995).

Nombre de réacteur	année de construction	Compagnie et localisation	Production industrielle générant l'eau usée	Type de réacteur (*)	Volume des réacteurs	DCO de l'eau usée	Charge organique	Abattement de DCO	Constructeur et référence (**)
					m ³	g O ₂ /L	kg DCO/m ³ .jour	%	
1	1981	Celanese Bishop, TX, USA	Ac. Acétique, formaldehyde, méthanol, polyols, polyesters	UAF	5682	7.12	3.6	81	Badger ¹
2	1981	Celanese Pampa, TX USA	Acides Acétiques propioniques butyriques et anhydride acétiques cétones, éthylacetate, esters acrylique	UAF	5229	13.3	10.4	80	Badger ²
3	1985	Monsanto Corp Augusta, GA, USA	Aspartam	UAF en série	3800	12	3 - 4 6 - 8	95 90	2,3
4	1986	DSM Chemicals Rotterdam, Hollande	PhénoI	UASB	1280	30.5	9 - 12	95	Biothane ⁴
5	1986	Hoechst Lillebonne, France	Acétaldehyde Acide glyoxalique	Contact Anaérobie	3000	43	5.5	98	Degrémont ⁵
6	1987	Hoechst Cuise-Lamotte France	Acide glyoxalique et glyoxane acide parateriobutylbenzoïque Acide tienylacétique, hydantoïne	DSFF	2150	45-50	7 - 8	90	Proserpol ^{5,6}
7	1986	Shell Chemie Moerdijk, Hollande	Oxyde de propène et de méthylstyrène	UASB	1430	20 - 45	10	80 - 95	Biothane ⁷
8	1987	Toban Dyeing, Hyogo, Japon	Colorants	UAF	-	-	-	-	Badger
9	1988	Kanagawa, Japon	Résine synthétique	UAF	260	10.5	8	75	Shinko Pantec
10	1988	Osaka, Japon	Colorants	UAF	300	7	7	80	Shinko Pantec
11	1988	Orient Chemical Osaka, Japon	Encres chimiques	UAF	-	-	-	-	Badger
12	1988	Nigata, Japon	Cellulose synthétique	UAF	2350	12.6	8	65	Shinko Pantec
13	1988	JGC, Kanagawa, Japon	Pétrochimie	UAF	-	-	-	-	Badger
14	1988	Shin Etsu chemical Nigata, Japon	Produits chimiques	UAF	-	-	-	-	Badger
15	1988	Great lake chemicals corp. Newport, TN, USA	Edulcorant artificiel	BVF	26 500	8.3	0.83	75	ADI
16	1989	Capco Co. Taiwan	Acide téréphtalique	DSFF	2 x 5000	10	3 - 4	85 (COT)	Amoco Co ⁸
17	1989	Cheil Synthetic textiles Gumi, Corée	Résine polyester	UAF	-	-	-	-	Badger
18	1989	Shell oil Co., Deer Park, TX, USA	Produits chimiques	UAF	-	-	-	-	Badger
19	1990	Chine	Acide téréphtalique	Hybride	4 x 3000	9	6.3	80	9
20	1990 ?	Reliance Industries Bombay, Inde	Pétrochimie	lit fluidisé	855	-	-	-	Dorr-Oliver ¹⁰
21	1991	Tuntex Petrochem. Taiwan	Acide téréphtalique	UASB	7000	6 - 13	10	55	Grontmij ¹¹
22	1992	Nigata, Japon	Carboxymétylcellulose	UAF	1210	7.8	7	75	Shinko Pantec
23	1992	Okayama, Japon	Essence légère	UAF	1025	8	6	55	Shinko Pantec
24	1992	Amoco Co Decatur, IL, USA	Acide téréphtalique	DSFF	-	-	-	-	Amoco Co
25	1992	Mossref, Mossel Bay Afrique du sud	Essence synthétique	DSFF	3 x 5000	14.2	8.5	90	Proserpol ¹²
26	1992	Unichema Taiwan	Oléochimie (glycérine)	DSFF	400	4.4	4.8	96 - 98	Proserpol
27	1992	Samyang Co Seoul, Corée	Plastiques	UASB	840	15	9.9	-	Biothane
28	1992	Bombay Dyeing Patalanga, Inde	Diméthyltéréphtalate	UASB	1500	20	8	70	Paques
29	1992	Dae Han Ulsan, Corée	Diéthylenglycol	UASB	2 x 82	3.6	7.5	-	Biothane
30	1992	Tonen Chemical Kawasaki, Japon	Acide maléique	UASB	100	13.6	17.7	90	Paques
31	1993	Nutrasweet Co. Univ. Park, IL, USA	Aspartam	UASB	2 x 600	22	7.8	-	Biothane
32	1993	Caldic Europort Rozenburg, Hollande	Fibre de verre	Lit fluidisé	275	20	10	-	Biothane

Tableau 2. Digesteurs anaérobies dans l'industrie chimique suite.

Nombre de réacteur	année de construction	Compagnie et localisation	Production industrielle générant l'eau usée	Type de réacteur	Volume des réacteurs	DCO de l'eau usée	Charge organique	Abattement de DCO	Constructeur et référence
					m ³	g O ₂ /L	kg DCO/m ³ -jour	%	
33	1993	Amoco Co. Geel, Belgique	Acides téréphtaliques et isophtaliques	DSFF	15200	16.7	3.7	80 (COT)	Amoco Co. ¹³
34	1993	Exxon Co, Santa Barbara, Ca, USA	eau de puits de pétrole	UAF	-	-	-	-	Badger
35	1993	Petrocel, Mexico	Diméthyltéréphtalate	UASB	2 x 2400	18.5	7.5	95	Biothane
36	1993	Hoescht Celanese Corp. Calisbury, NC, USA	Résine polyester	UAF	-	-	-	-	Badger
37	1994	Robertet Grasse, France	Parfum	Lit fluidisé	92	8.4	27.7	94	Degrémont
38	1994	Sam Nam Petrochemical Corée	Acide téréphtalique	Hybride	2 x 1100 en série	20	10	75	ADI
39	1994	Reliance Industries Hazira, Inde	Acide téréphtalique	Hybride	2 x 3700 en série	5.75	6	70	ADI
40	1994	Akso-Nobel Emmen, Hollande	Fibre d'aramide	UASB	1400	0.65	3.8	80	Paques
41	1995	Tae Kwang Corée	Polyesters	Hybride	500	20	10	80	ADI
42	1996	ATV petrochemicals Mathura, Inde	Acide téréphtalique	UASB + UAF en série	1330 (UASB)	12	10-12	65	Paques

(*) Les abréviations sont les mêmes que dans le tableau 1, BVF = Bulk Volume Reactor = réacteur à lit de boue de faible charge. (**) L'information provient des mêmes sources que celle du tableau 1 et des articles suivants, Harvey and Rubiano (1983)¹, Young (1991)², Young and Young (1991)³, Borghans and van Driel (1988)⁴, Roy et Durand (1994)⁵, Henry et Varaldo (1988)⁶, Frankin *et al.* (1994)⁷, Shelley (1991)⁸, Macarie *et al.* (1992)⁹, Sutton and Mishra (1991)¹⁰, Pereboom *et al.* (1994)¹¹, Marx (1994)¹², Vandufel (1993)¹³.

Tableau 3. Etudes de laboratoire ou à l'échelle pilote démontrant la possibilité d'appliquer la digestion anaérobie à des effluents chimiques non traités jusqu'à présent par cette voie.

Type d'eau usée (*)	Type de réacteur (**)	Volume du réacteur	DCO de l'eau	charge volumique	Abattement de DCO
		L	g O ₂ /L	kg DCO/m ³ .d	%
Production d'acide acrylique et de ses esters ¹	UAF	5	19	2.6	97
Eau synthétique contenant de l'hydroquinone ²	UAF	0.5	1 - 4	3.2 - 60	47 - 100
Condensats acides de tours de distillation utilisées dans le raffinement du pétrole ³	Lit fluidisé avec CAG	-	1.5	2 - 11	63 - 91
Production de furfural ⁴	UAF	9.5	10 - 16	23	92
Production de résines phénoliques ⁵	Lit fluidisé avec CAG	30	39	5.6	98
Production de plastifiants et effluent d'une colonne de distillation de résines ⁶	Hybride	1	17	12	58
Production d'epychlorohydrine ⁷	UAF	150 10 ³	14-16	6-10	81-86
Effluent synthétique contenant du benzaldéhyde + saccharose ⁸	UASB	2	-	4.8	84
Production de résines polymériques de type styrène-divinylbenzène ⁹	UASB	6	8-10	4.5	78

(*) Dohányos *et al.* (1988)¹, Szewzyk and Schink (1989)², Gardner *et al.* (1988)³, Wirtz and Dague (1993)⁴, Goeddertz *et al.* (1990)⁵, Nemer *et al.* (1994)⁶, Anonyme (1996)⁷, Todini and Hulshoff Pol (1992)⁸, Dandcong *et al.* (1994)⁹. (**) CAG: Charbon Actif Granulaire.

Tableau 4. Liste partielle de molécules dégradables par fermentation méthanique susceptibles de se trouver dans les effluents d'industries chimiques et pétrochimiques (mis à jour à partir de Macarie, 1992).

Composé aromatiques homocyclique	Composé aromatiques homocyclique	Composés aliphatiques
benzène	trihydroxy-1, 2, 3- (pyrogallol)	Crotonique
méthylbenzène (toluène)	trihydroxy-1, 3, 5- (phloroglucinol)	formique
benzoate	hydroxy-3 méthyl- (m-crésol)	fumarique
hydroxy-2-benzoate (salicylate)	hydroxy-4 méthyl- (p-crésol)	glutarique
hydroxy-3-	chloro-2-phénol	glyoxalique
hydroxy-4-	chloro-3-	hexanoïque
dihydroxy-2, 4- (β -résorcylate)	chloro-4-	lactique
dihydroxy-2, 5- (gentisate)	dichloro-2, 4-	malique
dihydroxy-2, 6- (γ -résorcylate)	dichloro-3, 4-	palmitique (sels de sodium)
dihydroxy-3, 4- (protocatéchuete)	dichloro-3, 5-	propionique
dihydroxy-3, 5- (α -résorcylate)	pentachloro-	3-hydroxypropanoïque
trihydroxy-2, 3, 4-	amino-2-	Sorbique
trihydroxy-2, 4, 6-	méthoxy-2-	Stéarique (sels de sodium)
trihydroxy-3, 4, 5- (gallate)	méthoxy-3-	Succinique
chloro-3-	méthoxy-4-	Valérique
chloro-4-	diméthoxy-2, 6-	
chloro-3 hydroxy-4-	nitro-2-	Aldehydes
dichloro-3, 5-	nitro-3-	Acétaldehyde
bromo-2-	nitro-4-	Butyraldehyde
bromo-3-	phénylacétate	Crotonaldehyde
bromo-4-	phénylpropénoate (cinnamate)	Formaldehyde
iodo-2-	phénylpropionate (hydrocinnamate)	Propionaldehyde
iodo-3-	méthoxy-3 hydroxy-4 cinnamate (férulate)	
iodo-4-	hydroxy-4 phénylalanine (tyrosine)	Alcool
amino-2- (anthranilate)		isobutanol
amino-3-	alcool benzylique	n-butanol
amino-4-	alcool hydroxy-4 benzylique	2,3-butanediol
méthyl-2- (o-toluate)		3-methylbutanol
méthyl-3- (m-toluate)	Composés aromatiques hétérocycliques	diéthylèneglycol
	pyridine	polyéthylèneglycol
méthyl-4- (p-toluate)	pyridine-3 carboxylate (nicotinate)	Ethanol
méthoxy-2-	pyridine-2, 6 dicarboxylate (dipicolinate)	2-methoxyethanol
méthoxy-3-	purine	glycerol
méthoxy-4-	adénine	méthanol
triméthoxy-3, 4, 5-	xanthine	Octanol
hydroxy-4 méthoxy-3- (vanillate)	indole	Propanol
hydroxy-4 diméthoxy-3, 5 (syringate)	tryptophane	2-propanol
nitro-2-	uracil	isopropanol
acétyl-2- (acétylsalicylate)	quinoline	1-amino-2-propanol
benzaldehyde	furaldehyde-2 (furfural)	Amine
hydroxy-4 diméthoxy-3, 5 (syringaldehyde)		Butylamine
hydroxy-4 méthoxy-3- (vanilline)	Composés aliphatiques	Triméthylamine
	Acides	Triethanolamine
dicarboxy-1, 2 benzène (phtalate)	Acétiques	Cétones
diméthyl-phtalate	Acétylsalicylique	Acétone
diéthyl-	Acrylique	méthylethylacétone
di-n-butyl-	Adipique	
butylbenzyl-	4-aminoadipique	Esters
nitrobenzène	butyrique	Ethylacétate
nitro-3 benzène sulfonate	3-hydroxybutyrique	Ethylacrylate
Hydroxybenzène (phénol)	Isobutyrique	méthylacétate
dihydroxy-1, 2-benzène (catéchol)	Caproïque	vinylacétate
dihydroxy-1, 3- (résorcinol)	Citrique	Ethylacrylate
dihydroxy-1, 4- (hydroquinone)		Méthylacrylate

Un autre exemple de l'importance du type de réacteur, correspond aux effluents contenant du formaldéhyde. Comme nous l'avons vu précédemment, ce dernier est fortement toxique, il est toutefois biodégradable en dessous d'une certaine concentration. Une simple dilution de l'eau usée peut donc permettre d'éliminer la toxicité et par la même d'éviter un prétraitement chimique coûteux. La dilution avec de l'eau de rivière étant interdite, une dilution en circuit fermé avec l'eau sortant du digesteur est envisageable. Le niveau de dilution nécessaire requiert toutefois un taux de recirculation très élevé entraînant de fortes vitesses ascensionnelles que seuls les réacteurs à lit fluidisé sont capables de supporter. Ce schéma correspond à la solution choisie pour les effluents de la société Caldic Europort en Hollande qui fabrique de la fibre de verre (Tableau 2, réacteur 32).

Conclusions

Bien que la digestion anaérobie soit déjà appliquée au moins au niveau de 42 entreprises chimiques et pétrochimiques, son développement dans ce secteur industriel reste pour l'instant limité. La capacité de croissance y est pourtant très forte. Une expansion similaire à celle rencontrée pour l'acide téréphtalique est en effet, envisageable pour tous les effluents déjà traités par cette voie à l'échelle industrielle (Tableau 2) et au delà pour tous les effluents qui renferment les molécules mentionnées dans le tableau 4. Le faible taux de croissance de la digestion anaérobie dans ce pan de l'industrie semble lié à un manque de promotion adéquat. Il est surprenant par exemple, qu'un réacteur UASB soit en opération depuis 1986 pour traiter les eaux usées de la production de phénol, et qu'aucun autre réacteur n'ait été construit pour traiter le même type d'effluent depuis cette date. Le succès d'un projet dans ce secteur ne pourra être que le résultat d'une étude menée avec rigueur. Il sera notamment indispensable de tester plusieurs types de réacteurs en parallèle.

Remerciements

Nous remercions messieurs Lennart Huss (Purac), Leo Habets (Paques), Robert Landine (ADI), Victor Flores (Biothane), Jean-Jacques Disetti (Proserpol), D. Marchand (Degrémont), Jeffrey Bryant (Badger), Hakuri Ikemoto (Shinko Pantec) et J. H. F. Pereboom (Grontmij) pour nous avoir envoyé la liste de références de leur entreprise respective ainsi que Philippe Jourand et Jean-Louis Garcia pour avoir relu le manuscrit.

Références

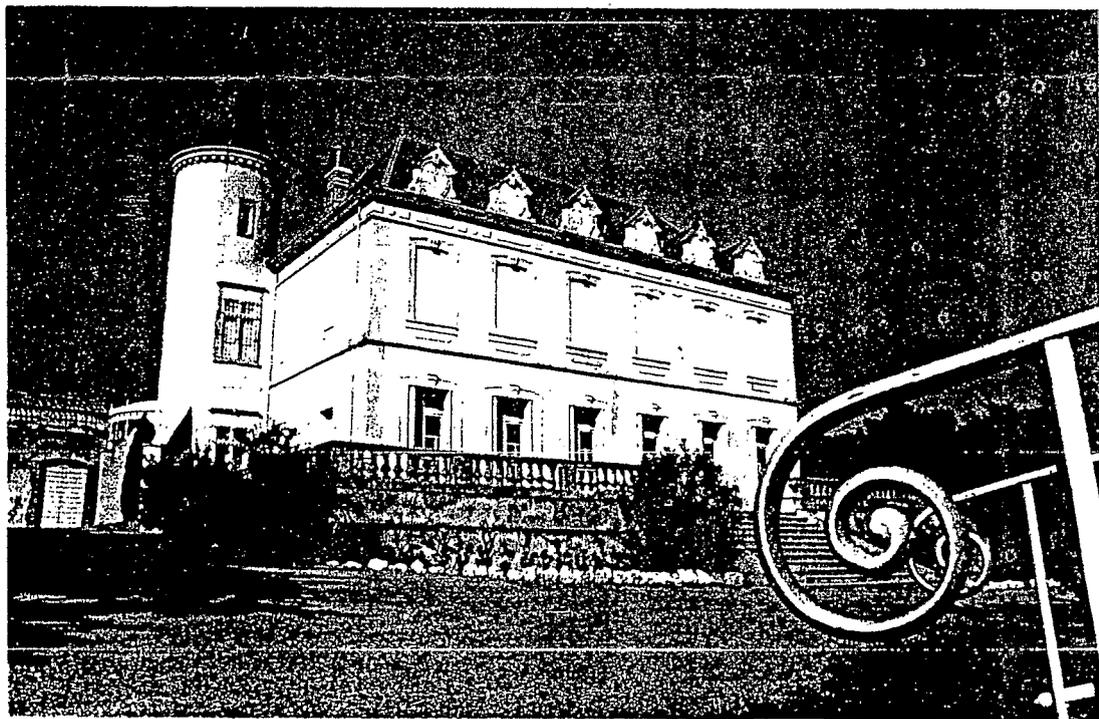
- Anonyme. (1996). Anaerobes tackle industrial effluent. *Water Quality International*, January/February, p. 34.
- Bekker de, P., Jans, T. and Piscaer, P. (1983). Anaerobic treatment of formaldehyde containing waste water. In: *Proc. of the European Symposium AWWT*, 23-25 november 1983, Noordwijkerhout (W. J. van den Brink ed.), TNO Corporate Communication Department, The Hague, the Netherlands. pp. 449-463.
- Blum D. J. W. and Speece R. E. (1991). A database of chemical toxicity to environmental bacteria and its use in interspecies comparisons and correlations. *Res. J. WPCF*, 63, 198-207.
- Borghans A. J. M. L. and van Driel A. (1988). Application of the biothane[®] UASB reactor to a chemical waste water, containing phenol and formaldehyde. In: *Poster-Papers of the 5th Int. Symp. on Anaerobic Digestion, Bologna, Italy*, Tilche, A. and Rozzi, A. (eds.), Monduzzi Editore, Bologna. pp. 627-630.
- Borzacconi L., Lopez I. and Viñas M. (1995). Application of anaerobic digestion to the treatment of agroindustrial effluents in Latin America. *Wat. Sci. Tech.* 32 (12), 105-111.
- Brookes P. R. and Livingston A. G. (1994). Biotreatment of a point-source industrial wastewater arising in 3,4-dichloroaniline manufacture using an extractive membrane bioreactor. *Biotechnol. Prog.* 10, 65-75.
- Chou W. L., Speece R. E. and Siddiqi R. H. (1978). Acclimation and degradation of petrochemical wastewater components by methane fermentation. *Biotech. Bioeng. Symp.*, 8, 391-414.
- Dangcong P., Xingwen Z., Qiting J., Liangkui X. and De Z. (1994). Effects of seed sludge on the performance of UASB reactors for treatment of toxic wastewater. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 60, 171-176.
- Dohányos M., Zábrabska J. and Grau P. (1988). Anaerobic breakdown of acrylic acid. In: *Proc. 5th Int. Symp. on Anaerobic Digestion*. Hall E. R. and Hobson P. N. (eds.), Pergamon Press, New York, pp. 287-294.
- Ely, S. R. and Olsen, G. P. (1989). Process for treatment of wastewater. *US Patent*. 4,826,600 (assigned to Amoco Co). 10 pages

- Frankin R. J., van Gils W. M. A. and Wermeling, R. J. P. (1994). Full scale anaerobic treatment of Shell wastewater containing benzoate with the Biothane® UASB process. In: *Poster-Papers of the 7th Int. Symp. on Anaerobic Digestion*. 23-27 January 1994, Cape Town, South Africa. pp. 248-251.
- Gardner D. A., Suidan M. T. and Kobayashi, A. (1988). Role of GAC activity and particle size during the fluidized-bed anaerobic treatment of refinery sour water stripper bottoms. *J. WPCF*, 60, 505-513.
- Goedertz J. G., Weber S. and Ying W. (1990). Startup and operation of an activated carbon (AnBAC) process for treatment of a high strength multicomponent inhibitory wastewater. *Environ. Progress*, 9, 110-117.
- Harvey L. M. and Rubiano J. C. (1983). The anaerobic approach: a better answer. *Ind. Waste*, 29, 22-25.
- Henry M. and Varaldo C. (1988). Anaerobic digestion treatment of chemical industry waste-waters at the Cuise-Lamotte (Oise) plant of Société française Hoechst. In: *Proc. 5th Int. Symp. on Anaerobic Digestion*. Hall E. R. and Hobson P. N. (eds.), Pergamon Press, New York, pp. 479-486.
- Hovious J., Conway R. and Ganze C. (1973). Anaerobic lagoon pretreatment of petrochemical wastes. *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 45, 71-84.
- Koyama O., Kamagata Y. and Nakamura K. (1994). Degradation of chlorinated aromatics by Fenton oxidation and methanogenic digester sludge. *Wat. Res.* 28, 895-899.
- Macarie H. (1992) Traitement anaérobie des effluents d'une usine pétrochimique produisant un composé aromatique, l'acide téréphtalique (acide benzène-1,4 dicarboxylique). Thèse doctorale, Université de Provence, France.
- Macarie H. and Guyot J. P. (1992). Inhibition of the methanogenic fermentation of *p*-toluic acid (4-methylbenzoic acid) by acetate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38, 398-402.
- Macarie H., Noyola A. and Guyot J. P. (1992). Anaerobic treatment of a petrochemical wastewater from a terephthalic acid plant. *Wat. Sci. Tech.* 25 (7), 223-235.
- Macarie H., Noyola A., Guyot J. P. and Monroy O. (1995). Anaerobic treatment of petrochemical wastes: the case of terephthalic acid wastewater. In: *Proc. 2nd Int. Minisymposium on removal of contaminants from water and soil*. Ilangovan K. and Dúran de Bazúa C. (eds.), Instituto de Ingeniería, UNAM, november 17 1995, pp. 35-51.
- Marx F. T. I. (1994). Mossgas reaction water treatment plant. In: *Poster-Papers of the 7th Int. Symp. on Anaerobic Digestion*. 23-27 January 1994, Cape Town, South Africa. pp. 279-282.
- Nemer R., Zaloum R., Gehr R. and Guiot S. R. (1994). Evaluation of available techniques for assessing anaerobic treatability of chemical effluents. In: *Proc. 17eme Symp. Int. sur le traitement des eaux usées*. Montréal, 15-17 novembre 1994, Collection Environnement, Université de Montréal, Vol. 2, pp. 32-45.
- Pereboom J. H. F., De Man G. and Su I. T. 1994. Start-up of full scale UASB reactor for the treatment of terephthalic acid wastewater. In: *Poster Papers, 7th Int. Symp. Anaerobic Digestion*, 23-27, January 1994, Cape Town, South Africa, pp. 307-312.
- Pulgarin C. Adler N., Péringer P. and Comninellis C. (1994). Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. *Wat. Res.* 28, 887-893.
- Roy M. A. et Durand M. B. (1994) La méthanisation à la société française Hoechst. In: *Journées techniques méthanisation des effluents industriels et valorisation énergétique, 10 ans d'expériences*. 11 octobre 1994, Compiègne, ATEE, 7 pages.
- Shelley S. (1991). The company's innovative biodegradation technique-using anaerobic bacteria to degrade chemical waste-wins the 1991 Kirkpatrick chemical engineering achievement award. *Chem. Eng.* 98 (12), 90-93.
- Sutton P. M. and Mishra P. N. (1991). Biological fluidized beds for water and wastewater treatment: a state of the art review. *Wat. Environ. Technol.* 3, 52-56.
- Szewzyk U. and Schink B. (1989). Methanogenic degradation of hydroquinone in an anaerobic fixed-bed reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 32, 346-349.
- Todini O. and Hulshoff Pol L. (1992). Anaerobic degradation of benzaldehyde in methanogenic granular sludge: the influence of additional substrates. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 38, 417-420.
- Wang Y. T. (1990). Methanogenic degradation of ozonation products of biorefractory or toxic aromatic compounds. *Wat. Res.* 24, 185-190.
- Wirtz R. A. and Dague R. R. (1993). Anaerobic treatment of a waste furfural production wastewater. *Waste Management*, 13, 309-315.
- Yi. Q., Yibo W. and Huiming Z. (1994). Efficacy of pretreatment methods in the activated sludge removal of refractory compounds in coke-plant wastewater. *Wat. Res.* 28, 701-707.
- Young J. C. and Young H. W. (1991). Full scale treatment of chemical process wastes using anaerobic filters. *Research J. WPCF*, 63, 153-159.
- Young J. C. 1991. Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters. *Wat. Sci. Tech.* 24 (8): 133-155.

Journées Industrielles sur la Digestion Anaérobie

JIDA 96

17 - 19 juin 1996
Narbonne - France



Domaine de Montplaisir 11100 Narbonne - France

CFRP / INRA / CQVB

Fonds Documentaire ORSTOM



010007696

Fonds Documentaire ORSTOM
Cote : B * 7696 Ex : 1