



DIVA

Tâche 4.2.1 – Evaluation technique et environnementale des procédés de filtration membranaire

AOUT 2015

**SEVERINE CARRETIER, MARC HERAN,
SAMUEL ELMALEH ET ALAIN
GRASMICK**

Institut Européen des Membranes
Université de Montpellier 2
Place E. Bataillon
34095 Montpellier Cx 05



Institut
Européen des
Membranes



Remerciements

Ce travail a été réalisé par Mme Séverine Carretier dans le cadre de son doctorat préparé au sein de l'école doctorale Sciences des procédés-Sciences des aliments, spécialité : Génie des procédés, et de l'unité de recherche Institut Européen des Membranes (UMR 5635) de l'Université MONTPELLIER II. Son manuscrit s'intitule : INTÉRÊTS DES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES DANS LE POST-TRAITEMENT DES DIGESTATS LIQUIDES ET VALORISATION DES CO-PRODUITS.

Table des matières

Remerciements	3
<u>CLARIFICATION DES FRACTIONS LIQUIDES DE DIGESTATS PAR ULTRAFILTRATION</u>	<u>.....</u>
<u>I.1 CARACTERISATION DES DIGESTATS.....</u>	<u>7</u>
<u>I.1.1 Mesure des critères globaux représentatifs du potentiel polluant des digestats</u>	<u>7</u>
<u>I.1.2 Viscosité des digestats.....</u>	<u>8</u>
<u>I.2 PERFORMANCES DE SÉPARATION EN FONCTION DU SEUIL DE COUPURE DES MEMBRANES ET DE L'ORIGINE DES DIGESTATS.....</u>	<u>10</u>
<u>I.2.1 Sélectivité des membranes</u>	<u>11</u>
<u>I.2.1.1 Elimination des fractions organiques.....</u>	<u>11</u>
<u>I.2.1.2 Rétention des composés minéraux en solution</u>	<u>16</u>
<u>I.2.2 Evolutions des perméabilités au cours des filtrations.....</u>	<u>19</u>
<u>I.3 INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPERATOIRES SUR LES PERFORMANCES DE SEPARATION</u>	<u>28</u>
<u>I.3.1 Influence de la pression transmembranaire</u>	<u>28</u>
<u>I.3.2 Influence de la concentration des suspensions à clarifier et du facteur de concentration volumique (FCV)</u>	<u>29</u>
<u>II.3.2.1.1 Influence de la concentration initiale du digestat.....</u>	<u>29</u>
<u>I.4 INFLUENCE DU CONDITIONNEMENT.....</u>	<u>34</u>
<u>I.5 COMPARAISON DES SÉPARATIONS EN MODE FRONTAL ET TANGENTIEL</u>	<u>37</u>
<u>I.6 APPROCHE INDUSTRIELLE</u>	<u>38</u>
<u>I.6.1 Approche énergétique.....</u>	<u>38</u>
<u>I.6.2 Surface membranaire Ω.....</u>	<u>40</u>
<u>I.7 CONCLUSION</u>	<u>42</u>

L4.2.1.1: CLARIFICATION DES FRACTIONS LIQUIDES DE DIGESTATS PAR ULTRAFILTRATION

Les résultats présentés dans ce livrable concernent l'analyse des performances obtenues au cours de l'étape de clarification des digestats liquides provenant de sites partenaires du projet DIVA. Les principales caractéristiques des digestats seront présentées, ainsi que les performances de la séparation en fonction (i) du seuil de coupure des membranes, (ii) de l'origine des digestats, (I) des conditions opératoires choisies intégrant le mode de filtration. Ces performances seront discutées en termes de sélectivité (degré de rétention de différentes familles de composés : particulaires et dissous, organiques et minéraux) et d'évolution de la perméabilité des membranes (origine, dynamique et intensité de colmatage). La perméabilité étudiée dans notre étude est une perméabilité industrielle (L_p exprimée en $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$) évaluée lors de la filtration du digestat, qui est dépendante de la PTM exercée, et correspond à la valeur moyenne lorsque le flux a atteint une certaine stabilité.

I.1 CARACTÉRISATION DES DIGESTATS

Dans ce paragraphe sont mentionnées les principales caractéristiques des digestats pouvant être commentées au travers de mesures de critères globaux de pollution mais aussi de grandeurs physiques.

I.1.1 Mesure des critères globaux représentatifs du potentiel polluant des digestats

Les digestats liquides ont été fournis par notre partenaire IRSTEA Rennes. Ils ont été prélevés en sortie d'une séparation mécanique dont l'efficacité de séparation des phases liquide et solide est restée très dépendante des conditions locales. Pour certains qui contenaient encore des larges agglomérats, un second prétraitement a dû être réalisé au laboratoire, soit par centrifugation, soit par tamisage, afin d'éviter tout risque de bouchage des canalisations dans les unités pilotes de filtration.

Le Tableau I.1 donne les valeurs de différents critères mesurées soit sur échantillon brut, soit sur échantillon ayant subi une centrifugation (**Centrat**), ou un tamisage (**Tamisé**). La précision sur ces valeurs est restée parfois insuffisante au regard du nombre d'analyses effectuées, de la complexité de ces suspensions et de l'hétérogénéité des échantillons notamment sur les suspensions brutes.

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques des digestats liquides en fonction de la période d'échantillonnage (T1, T2 et T3) et du prétraitement additionnel : Centrifugation ou Tamisage.

	TERR T2	BIOD T1	Centrat BIOD T1	BIOD T3	Centrat BIOD T3	BIOD T4 tamisé	AGRI 2 T3 tamisé	AGRI 1
DCO* (g.L ⁻¹)	15	80	25,9	-	66	17,25	12	134
COT* (g.L ⁻¹)	4,6		6	-		-	-	-
MES (g.L ⁻¹)	4	23	-	28	13	39,7	53	88
MVS (g.L ⁻¹)	0,1	1	0,1	0,1	0,3	18,9	35,6	-
MS (g.L ⁻¹)	22	38	22,5	66	38	55		144
MV (g.L ⁻¹)	15	13	15	-	26	-	-	-
Polysaccharides* (mg.L ⁻¹)	2700	12900	2000	8	2170	-	-	-
Protéines* (mg.L ⁻¹)	5500	-	2860	-	8300	-	-	-
Acides humiques* (mg.L ⁻¹)	2900	-	1500	-	9200	-	-	-
Conductivité (mS.cm ⁻¹)	36	-	-	-	16,5	17,6	22,4	-
pH	8,3	8,43	8,4	-	7,6	8,96	8,86	8,13
NH ₄ ⁺ * (mg.L ⁻¹)	6125		-	-	3025	-	-	-
Na ⁺ * (mg.L ⁻¹)	920	-	-	-	830	-	-	-
K ⁺ * (mg.L ⁻¹)	1730	-	-	-	1670	-	-	-
Mg ²⁺ * (mg.L ⁻¹)	25,4	-	-	-	46,5	-	-	-
Ca ²⁺ * (mg.L ⁻¹)	275	-	-	-	480	-	-	-
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	1480	-	-	-	1075	-	-	-
PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	800	-	-	-	210	-	-	-
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	25,4	-	-	-	2	-	-	-
Alcalinité (gCaCO ₃ .KgMB ⁻¹)	18	-	-	-	13	-	17	55

* Échantillon pré-filtré (0,45 µm)

Quel que soit le digestat, ces mesures mettent en avant des concentrations résiduelles élevées en matière organique (quelques dizaines de grammes à la centaine de grammes de DCO par litre) mais aussi en solides en suspension dont une part importante est minérale. Il faut également noter une fraction soluble importante, que ce soit au travers de la présence de protéines,

polysaccharides ou acides humiques, ou la présence de composés minéraux. Les digestats ont par ailleurs une conductivité élevée et un pH apparaît plutôt dans une plage basique de 8 à 9.

Enfin, il faut noter que la valeur des paramètres est très dépendante de l'origine du digestat et aussi dépendante, sur une même origine du digestat, de la période d'échantillonnage (représentée par T).

1.1.2 Viscosité des digestats

Des mesures de viscosités des digestats ont été faites sur un rhéomètre de type Couette. La Figure I.1 montre l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse imposé (la courbe donnant l'évolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse est donnée en Annexe AI.1).

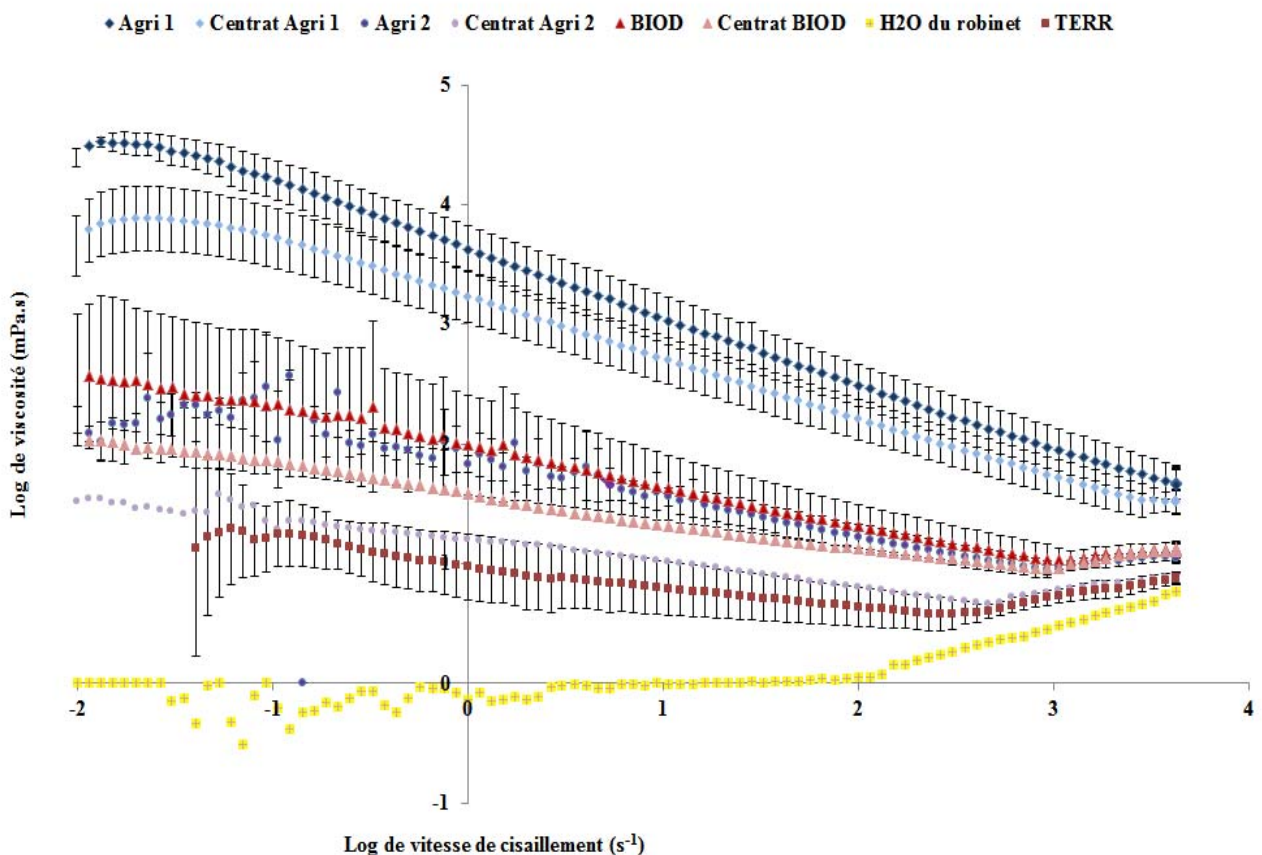


Figure I.1 : Évolution de la viscosité des digestats (trois échantillons) en fonction de la vitesse de cisaillement.

La viscosité apparente diminue avec le gradient de vitesse quelle que soit l'origine des digestats liquides ce qui met en avant le comportement rhéofluidifiant ou pseudoplastique des différents digestats. Ce comportement rhéologique a déjà été signalé sur du purin de bovins par El-Mashad *et al.*, (2005). Au-delà de l'influence du gradient de vitesse, la viscosité apparaît très dépendante de l'origine des digestats, notamment de leur teneur en matière en suspension (MES) comme observé par un certain nombre d'auteurs (Mikkelsen, 2001 ; Ho et Sung, 2009) mais les fortes teneurs en fractions protéiques, polysaccharides et matières humiques ont aussi une contribution très forte dans la cohésion entre les différents composés présents dans les digestats, leur conférant ainsi leur caractère rhéologique particulier.

Les valeurs de viscosité trouvées expérimentalement ont été comparées aux valeurs prédites par la relation proposée par Ho et Sung (2009) montrant la dépendance de la viscosité des boues de station d'épuration en fonction de leur concentration puis l'évolution de cette viscosité en fonction du gradient de vitesse :

$$\tau = \mu \times \gamma \quad (I.1)$$

où τ est la contrainte de cisaillement (Pa), γ est le taux de cisaillement (s^{-1}), et μ est la viscosité apparente de la suspension à traiter (Pa.s). Lors des essais de filtration avec des membranes tubulaires, le taux de cisaillement est de l'ordre de $2000 s^{-1}$.

La Figure I.2 montre que si des écarts existent entre les points expérimentaux et les points « théoriques », les ordres de grandeur ainsi que l'évolution en fonction des teneurs en MES sont respectés. Cela confirme l'intérêt de cette relation pour approcher le comportement rhéologique de ces suspensions complexes. Lors des essais de filtration avec des membranes tubulaires, le taux de cisaillement est de l'ordre de $2000 s^{-1}$. Ce décalage serait dû à la présence d'une fraction organique colloïdale soluble très importante dans les digestats comparée aux boues de station d'épuration (qui contiennent des teneurs en DCO soluble très faibles) qui joue un rôle essentiel dans leur comportement rhéologique.

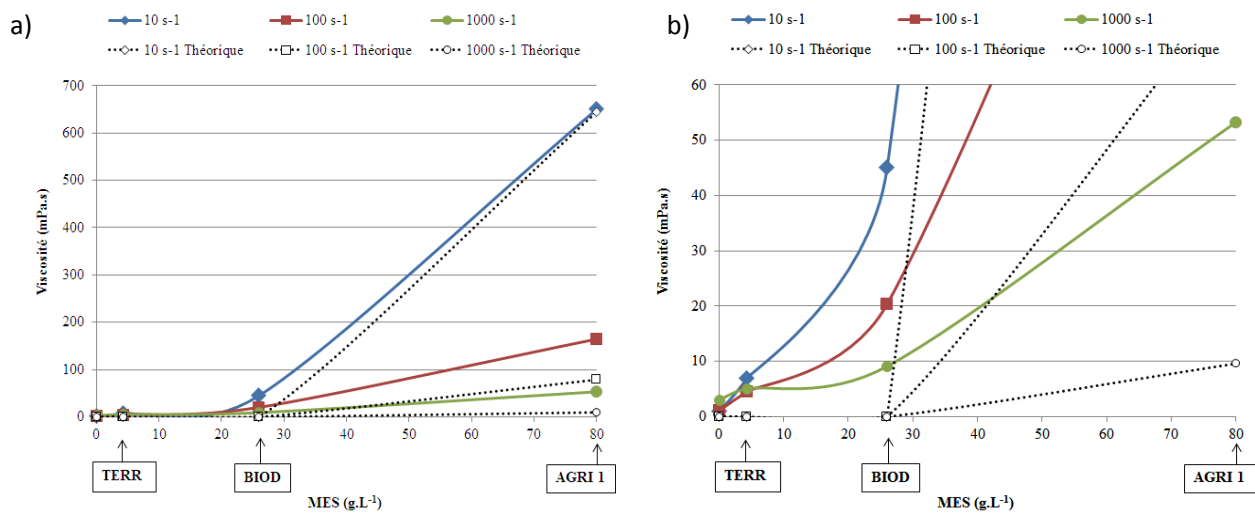


Figure I.2 : Variation de la viscosité en fonction de la concentration en MES dans les digestats et du gradient de vitesse (a), (b) zoom de l'image (a).

Ces résultats sont déterminants pour la mise en œuvre d'une opération de filtration sur membrane qui oblige à respecter une fluidité minimale de la suspension en cours d'opération, notamment si une concentration progressive de la suspension est attendue (en souhaitant atteindre par exemple un facteur de concentration volumique significatif de la suspension initiale de digestat liquide). En fonction du gradient de vitesse imposé en paroi membranaire, il apparaîtra probablement une concentration limite en MES dans le rétentat au-delà de laquelle la viscosité de la suspension ne sera plus compatible avec son écoulement dans les conditions choisies. C'est pourquoi le digestat liquide AGRI 1 a été éliminé de notre étude, car déjà très visqueux, son comportement rhéologique aurait empiré au fur et à mesure de la filtration du fait d'une augmentation des teneurs en DCO et MES dans le rétentat avec une augmentation du facteur de concentration volumique. Ainsi, pour des suspensions très visqueuses, d'autres systèmes membranaires de type membranes rotatives (Bendick *et al.*, 2014) pourraient substituer la filtration traditionnelle.

I.2 PERFORMANCES DE SÉPARATION EN FONCTION DU SEUIL DE COUPURE DES MEMBRANES ET DE L'ORIGINE DES DIGESTATS

L'étape de clarification a été conduite sur des membranes minérales de quatre seuils de coupure différents : 300, 50, 8 et 1 kDa. Trois types de digestats ont été traités, bruts ou prétraités (TERR,

BIOD et AGRI 2). L'ensemble des expériences a été conduit à température ambiante, soit $20^{\circ}\text{C} \pm 2$ et sur des temps courts (essais court terme) afin de maintenir la concentration du rétentat, la valeur du facteur de concentration volumique (FCV) est donc proche de 1.

I.2.1 Sélectivité des membranes

Quels que soient le seuil de coupure des membranes et la nature des digestats, la rétention des particules en suspension est totale. Les perméats obtenus, bien que colorés, ne présentent pas de turbidité. Cette clarification totale est conforme, à la gamme choisie de seuils de coupure et aux données de la littérature (Pieters *et al.*, 1999 ; Fugère *et al.*, 2005 ; López-Fernandez *et al.*, 2011 ; Ledda *et al.*, 2013).

Pour la fraction soluble, les performances ont été comparées à la fois au regard de la rétention des fractions organiques et au regard de composés minéraux ciblés.

I.2.1.1 Elimination des fractions organiques

Le Tableau I.2 présente les résultats obtenus pour l'élimination des fractions organiques identifiées au travers de critères globaux tels que la demande chimique en oxygène totale (DCO), le carbone organique total (COT), les matières sèches (MS) et volatiles (MV).

Tableau I.2 : Performances des membranes d'UF sur la clarification des digestats liquides BIOD T1 et T3, TERR T2.

	1 kDa	8 kDa			50 kDa		300 kDa		
	BIOD T1	BIOD T1	BIOD T3	TERR T2	BIOD T3	TERR T2	BIOD T1	BIOD T3	TERR T2
DCO rétentat (g.L⁻¹)	25,9	25,9	66	15	66	15	25,9	66	15
DCO perméat (g.L⁻¹)	4,7	5,3	0,7	0,5	2,6	2,1	8,03	1,3	2,1
Rétention DCO (%)	82	79,5	99	97	96	86	69	98	86
COT rétentat (g.L⁻¹)	6	6	3,3	4,6	3,3	4,6	6	3,3	4,6
COT perméat (g.L⁻¹)	2,7	3,4	0,9	0,6	1,3	1,2	6,0	0,9	0,97
Rétention COT (%)	55,5	44	73	88	61	74	0	73	79
MS rétentat (g.L⁻¹)	22,5	22,5	38	22	38	22,0	22,5	38	22
MS perméat (g.L⁻¹)	9,2	9,1	5,7	6,6	6,8	7,6	10,2	6,5	7
Rétention MS (%)	59	59,5	85	70	82	65,5	54,5	83	68
MV rétentat (g.L⁻¹)	15	15	26	15	26	15	15	26	15
MV perméat (g.L⁻¹)	2,3	2,1	1,6	1,4	2,6	1,8	4,4	1,8	1,8
Rétention MV (%)	85	86	94	91	90	88	71	93	88

*rétentat : suspension liquide à filtrer

Les résultats montrent :

- Un abattement de DCO variant de 70 à plus de 95% selon la nature des membranes et le type de suspensions. C'est un ordre de grandeur déjà signalé par Waeger *et al.*, (2010),

lors du traitement par microfiltration de digestats liquides de déchets organiques ménagers prétraités par presse à vis. Pour BIOD T1, l'abattement est de 70% sur 300 kDa et atteint 80% sur 1 et 8 kDa. Pour BIOD T3 la rétention de DCO est très importante même avec les membranes de 300 kDa. Pour TERR T2, la rétention passe de 86% avec 300 kDa et 50 kDa à 97% à 8 kDa. Cependant, les teneurs résiduelles de DCO restent élevées (1 à 8 g.L⁻¹).

L'abattement sur le COT est moins élevé que celui relatif à la DCO, probablement en rapport avec la présence de composés organiques plus réfractaires à une oxydation, même chimique. Il se situe entre 45 et 90% mais les tendances sont toutefois similaires à l'abattement de DCO.

- L'abattement de matières sèches, 55 à 85%, intègre l'élimination complète des fractions particulaires MES et colloïdales (macromolécules) retenues par les membranes, incluant des composés minéraux et organiques. Ces résultats sont nettement supérieurs à ceux observés par Pieters *et al.*, (1999), pour la filtration à 0,1 µm du lisier de truie frais prétraité par sédimentation (abattement de 22%), et Ledda *et al.*, (2013), lors de l'ultrafiltration (40 kDa) de centrifugat de lisier de porc digéré (abattement 25) et de fumier de bovin digéré (abattement 50%). Ces résultats sont par contre proches de ceux indiqués par Fugère *et al.*, (2005) : Abattement de 60 à 65% obtenu respectivement lors du traitement par UF (100 kDa) du surnageant tamisé tangentiellement (à 500 µm) puis décanté de lisier de porc, et du surnageant de stockage de lisier de porc.
- L'abattement de la fraction volatile, compris entre 70 et 94%, est assez similaire à celui de la DCO.
- Une différence peut être observée sur l'intensité de la couleur du perméat (solution clarifiée) quand le seuil de coupure des membranes devient plus sélectif. Toutefois la couleur du perméat reste aussi dépendante de la nature du digestat, la couleur du digestat BIOD T1 clarifié apparaît ainsi plus prononcée que celle des autres digestats clarifiés, pour ce digestat, la rétention maximale en DCO n'est en effet que de 80% même avec la membrane 1 kDa, valeur significativement plus faible que celles observées avec les autres suspensions.

D'une façon générale, en termes de sélectivité, le gain d'efficacité est réel avec les seuils de coupure les plus sélectifs mais est-il déterminant pour justifier le choix de membranes à plus

faibles seuils de coupure qui correspondent aussi à des flux de perméation généralement plus faibles. Cet aspect sera discuté dans le paragraphe traitant de l'évolution de la perméabilité membranaire.

Il est toutefois important de se remémorer aussi les résultats de la bibliographie (§ I.2.4.1.1) indiquant le rôle très positif d'un choix de faibles seuils de coupure pour retenir les molécules organiques à faibles poids moléculaires au regard de leurs incidences négatives sur les performances (rétention et perméabilité) d'opérations en aval de séparation par nanofiltration et osmose inverse (Pieters *et al.*, 1999 ; Konieczny *et al.*, 2011 ; Ledda *et al.*, 2013).

Le Tableau I.3 donne les résultats de rétention vis-à-vis des composés organiques solubles (échantillons filtrés sur GF - C : 1,2 μm avant analyse) mais avec des poids moléculaires plus proches des polymères tels que les protéines, les acides humiques et les polysaccharides. Dans ce tableau, les valeurs de ces composés dans les suspensions initiales (avant clarification) figurent dans la partie grisée.

Tableau I.3 : Elimination des polysaccharides, protéines et des acides humiques par clarification.

	Polysaccharides	Protéines	Acides humiques
TERR T2 initial (mg.L⁻¹)	2674	5482	2892
Rétention 300 kDa (%)	38%	84%	78%
Rétention 50 kDa (%)	73%	87%	68%
Rétention 8 kDa (%)	n.d	93%	89%
Centrat BIOD T3 initial (mg.L⁻¹)	2166	8304	9211
Rétention 300 kDa (%)	n.d	95%	90%
Rétention 50 kDa (%)	55%	91%	91%
Rétention 8 kDa (%)	88%	91%	98%
Centrat BIOD T1 initial (mg.L⁻¹)	2002	2859	7132,5
Rétention 300 kDa (%)	84%	82%	80%
Rétention 50 kDa (%)	85%	91%	90%
Rétention 1 kDa (%)	87%	91%	91%

Pour les protéines et les acides humiques, le rôle du seuil de coupure, n'apparaît pas essentiel avec, par ailleurs, des rétentions sensiblement voisines quelle que soit l'origine des digestats. Le seuil de coupure présente une influence pour les polysaccharides pour les digestats TERR T2 et BIOD T3.

La Figure I.3 montre l'importance du seuil de coupure sur la diminution de couleur du perméat clarifié en fonction du seuil de coupure de la membrane. Cette représentation confirme l'augmentation de rétention de la matière organique obtenue avec l'augmentation de la sélectivité théorique des membranes.



Figure I.3 : Abattement de couleur en fonction du seuil de coupure des membranes (digestat BIOD T1 brut, ultrafiltré à 300 kDa, ultrafiltré à 50 kDa (TERR T2 ici), ultrafiltré à 8 kDa et 1 kDa, respectivement de gauche à droite).

L'échantillon trois partant de la gauche de la Figure I.3 est le filtrat de TERR T2 après filtration avec la membrane de 50 kDa comparé aux autres qui sont les perméats de BIOD T1 filtrés à différents seuils de coupure. TERR T2 est représenté dans cette figure car des constatations visuelles similaires ont été observées avec les différents digestats pour un même seuil de coupure donné.

Des observations similaires ont été faites par Ledda *et al.*, (2013) sur le perméat obtenu par ultrafiltration (40 kDa) de phase liquide de digestats de fumiers bovin et porcin.

1.2.1.2 Rétention des composés minéraux en solution

Théoriquement, les composés ioniques en solution ne devraient pas être retenus par une étape de clarification sauf si ces composés sont inclus dans les matrices particulières ou si la zone concentrée généralement observée au voisinage de la membrane par l'effet de séparation membranaire, modifie les conditions locales d'équilibre chimique en les transformant en composés précipités.

Le Tableau I.4 donne des valeurs de concentrations de divers composés et éléments minéraux dans les suspensions avant clarification (valeurs grisées) ainsi que dans les perméats obtenus

après clarification avec les différents seuils de coupure choisis. Le pH des suspensions apparaît légèrement basique (7,6 à 8,7), cette valeur peut influencer la spécificité des ions en solutions en favorisant par exemple la précipitation d'ions polyvalents.

Tableau I.4 : Concentration des espèces minérales dans le perméat des digestats liquides BIOD T3, TERR T2.

	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	pH	CE
	mg.L ⁻¹									mS.cm ⁻¹
TERR T2 (initial)	6124	920	1734	25,4	276,7	1482	796	25,4	8,3	36,1
300 kDa	5495	871	1644	4,14	63,5	1194	491	6,1	8,6	31,2
50 kDa	5532	882,5	1637	4,57	50,5	1243	508	4,3	8,6	31,5
50 kDa du perméat 300 kDa	5467	921	1675	10,7	67	1252	492	3,3	8,7	31,4
8 kDa	5291	870	1638	7,07	51,4	1229,3	443	13,5	8,7	31,5
8 kDa du perméat 300 kDa	5419	942	1775	7,7	38,1	1271	517	11,6	8,8	31,4
Centrat BIOD T3 (initial)	3024	830	1673	46,5	482	1074	213	20	7,6	16,5
300 kDa	1870	721	1424	25,5	84,4	1067	18,6	22,9	8,5	13,3
300 kDa du perméat 300 kDa	1750	675	1295	23,6	115	1010	22,7	18,9	8,4	12,73
50 kDa	2047	705	1048	22,4	103	1125	14,6	21,4	7,9	14,5
50 kDa du perméat 300 kDa	1620	724	1389	27,7	101	1076	16,3	21,9	8,3	13,15
8 kDa	2040	723	1441	20	82,9	1078	15,2	20,2	7,9	15,2
8 kDa du perméat 300 kDa	1650	683	1331	21,4	92,3	1056	18,7	23,4	8,3	12,99

Comme attendu, les teneurs en ammonium sont élevées dans la fraction liquide des digestats (ce qui est conforme aux processus de digestion anaérobie de la matière organique qui réduit les composés azotés dans leur forme la moins oxydée). Les résultats de la littérature sont relativement conformes à ceux trouvés dans ce travail. Il y est noté que la rétention en ammonium reste inférieure à 15% avec des valeurs même inférieures à 1,5% (Pieters *et al.*, 1999 ; Ledda *et al.*, 2013), cette valeur dépend bien sûr de l'efficacité de la séparation des phases en aval du

digesteur, la présence de biomasse contenant de l'azote organique particulaire peut modifier cette rétention (Fugère *et al.*, 2005, Waeger *et al.*, 2010).

Pour ce qui concerne l'aspect fertilisant, la teneur en phosphates est plus faible qu'attendue, montrant que ces éléments ont pu subir une complexation avec d'autres composés pour précipiter ou se complexer dans les conditions de pH évoquées, expliquant aussi leur rétention partielle par clarification et l'abattement important des composés Calcium et Magnésium mais aussi des sulfates. En effet, la rétention des ions phosphates est mitigée pour les déjections animales et déchets d'industries agro-alimentaires (TERR : 38%). Alors que les concentrations en ions phosphates sont faibles dans le perméat pour BIOD où la rétention est de l'ordre de 91%. Les valeurs de la littérature se situent autour de 65 - 75% (Waeger *et al.*, 2010 ; Gerardo *et al.*, 2013), voire 85% (Fugère *et al.*, 2005 ; Ledda *et al.*, 2013) et diffèrent selon sa forme chimique dominante, sous forme P_2O_5 il est peu retenu, au maximum 30% (Pieters *et al.*, 1999). Afin de garder le potentiel fertilisant, il devient indispensable de limiter la précipitation des ions phosphates.

En général, la rétention des ions monovalents apparaît négligeable (sauf l'ammonium pour BIOD T3). A l'inverse, la rétention des ions bivalents et trivalents est notable de 40 à 75% et le seuil de coupure de la membrane n'est pas déterminant, ce qui laisserait penser que la part retenue de ces composés est liée à la présence d'une couche de polarisation, voire d'un dépôt en surface membranaire, susceptible de retenir ces ions par différents processus locaux (précipitation, liaisons hydrogène, voire covalentes), au sein des structures colloïdales ou particulières ou alors simplement à la taille de ces conglo­mé­rats (supérieure à 300 kDa). En effet, les acides humiques sont des complexants naturels pour les espèces ioniques du fait de la présence par exemple des groupes carbonyliques qui se neutralisent en agglomérant des petites molécules entre elles surtout en présence de Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ces phénomènes peuvent engendrer une gélification ou une structure maillée réduisant ainsi les forces de répulsions électrostatiques (Schaep *et al.*, 1998 ; Seidel et Elimelech, 2002 ; Beyer *et al.*, 2010). Il peut se produire également dans ces milieux complexes des formations de précipités, comme des précipités de phosphate de calcium (pH compris entre 8,5 et 11), quand Ca^{2+} est en excès devant Mg^{2+} , ou comme l'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3OH$ qui est la forme majoritaire et la plus stable dans les digesteurs anaérobies. La concentration élevée de NH_4^+ et des rapports molaires de Ca/Mg égaux à 0,1; 0,6; 1; 1,8 donnent

respectivement des précipitations de P sous forme de struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de 93%, 63%, 39% et 12% (Lee *et al.*, 2003). De plus, la struvite et le phosphate de calcium sont peu solubles ce qui leur donnent un pouvoir de réutilisation directe sous forme d'amendement, ce qui permet d'être commercialisé au Japon (Gaterell et Lester, 2000 ; Ueno et Fujii, 2001). Mais ce sont des mécanismes complexes qui sont régis par combinaison de facteurs (i) thermodynamique de l'équilibre liquide-solide, (ii) phénomènes entre les phases solides et liquides (Jones, 2002), (I) cinétique de la réaction (Ohlinger *et al.*, 1999), (iv) paramètres physico-chimiques (pH, sursaturation, énergie du mélange, température). Des tendances similaires de rétention ont été observées par Konieczny *et al.*, (2001) qui montrent des rétentions de 76%, 33%, 16%, 12,4%, 13% respectivement pour les ions SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- , NH_4^+ , K^+ , soit une élimination de la conductivité de 19% lors de l'ultrafiltration de centrât de lisier de porc, sous 0,5 bar et en mode tangentiel.

La filtration de suspension préalablement filtrée (filtrat) montre une légère augmentation de la rétention des espèces ioniques, le même constat a été souligné dans les expériences faites par Konieczny *et al.*, (2011).

La réduction de salinité n'excède pas 15%, quel que soit le seuil de coupure des membranes choisies, confirmant ainsi une rétention globale des formes ioniques relativement limitées comme déjà soulignée par Konieczny *et al.*, (2011). Les fortes valeurs observées, 10 à 30 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, confirment le risque d'utiliser cette eau clarifiée en irrigation par exemple (salinité vingt à cinquante fois plus élevée que celle d'une eau douce) sans avoir pratiqué un dessalement avant usage.

I.2.2 Evolutions des perméabilités au cours des filtrations

La Figure I.4 montre les évolutions au cours du temps de la perméabilité d'une membrane 300 kDa pendant l'étape de clarification de différents digestats.

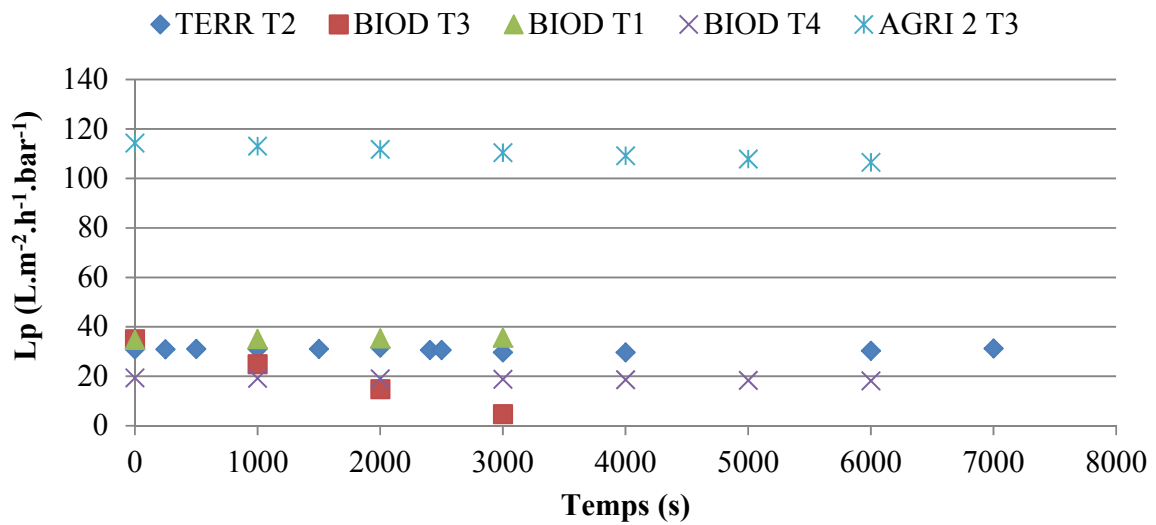


Figure I.4 : Influence de l'origine du digestat sur la perméabilité d'une membrane de 300 kDa (PTM = 1 bar, Re = 16000).

Au regard de la perméabilité à l'eau de la membrane 300 kDa (proche de $200 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$), il peut être constaté une chute brutale de la perméabilité membranaire dès le début de l'opération, puis une évolution plus ou moins linéaire de la perméabilité qui apparaît d'autant plus rapide que la suspension à filtrer est concentrée en matière organique (mesurée au travers de la DCO). Le digestat tamisé AGRI 2 T3 (qui présente une DCO proche de 12 g.L^{-1}) apparaît ainsi comme plus facilement filtrable que les digestats TERR T2 et BIOD T1 (centrat) (avec des DCO comprises entre 15 et 25 g.L^{-1}) en présentant une perméabilité de deux fois plus supérieure. Cette observation serait liée à la présence de MES de taille supérieure à celles présentes chez TERR T2 et BIOD T1 pouvant former un gâteau en surface poreux, ne venant pas obstruer les pores. Il serait majoritairement de nature organique du fait des teneurs en matières volatiles en suspension très élevées chez AGRI 2 T3 (Tableau I.1).

Pour le digestat BIOD T3, le plus concentré en DCO (66 g.L^{-1}), cette perméabilité s'annule pratiquement après cinquante minutes de filtration mettant ainsi en avant un caractère de filtrabilité limite des digestats au regard de leur concentration en matière organique (Tableau I. 5).

Tableau I. 5 : Perméabilité, dynamique de colmatage et teneur en DCO.

	BIOD T1	BIOD T3	BIOD T4	TERR T2	AGRI 2 T3
DCO (g.L⁻¹)	25,9	66	17,3	15	12
Lp (L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹)	35		18	30	110
dLp/dt (L.m⁻².h⁻².bar⁻¹)	-	36,4	0,76	-	5,04

La Figure I.5 montre l'évolution de la perméabilité des différentes membranes, par rapport à leur seuil de coupure, lors de la clarification du digestat TERR T2.

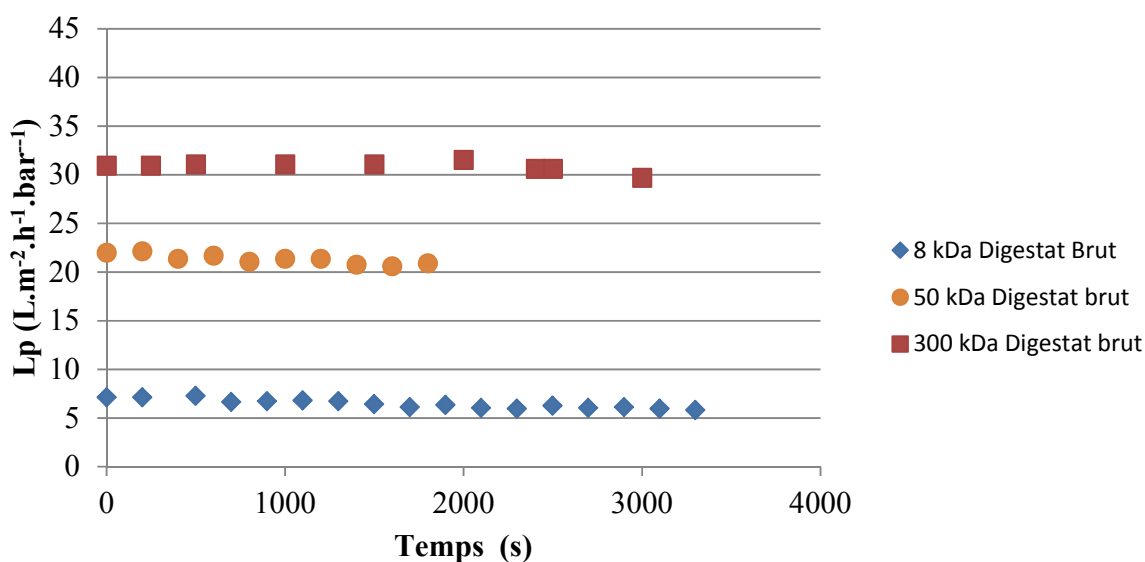


Figure I.5 : Perméabilité du digestat TERR T2 lors de sa filtration à différents seuil de coupure membranaire (PTM = 1 bar, Re = 16000).

Au regard des perméabilités à l'eau de ces membranes (respectivement 200, 150 et 25 $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ pour les membranes de seuil de coupure 300, 50 et 8 kDa), une chute significative de perméabilité est observée dès le début de l'opération pour toutes les membranes, elle est plus importante pour les membranes présentant le plus large seuil de coupure (85% de chute de perméabilité pour les membranes 300 et 50 kDa, contre 70% pour la membrane 8 kDa). Il peut néanmoins être constaté qu'après cette chute initiale de perméabilité, la valeur de perméabilité n'évolue alors que très lentement. Le choix d'une membrane 300 kDa à la place d'une membrane 8 kDa permet ainsi, pour ce digestat, d'atteindre une perméabilité environ

quatre fois supérieure, soit une surface membranaire quatre fois plus petite pour traiter le même flux. Des tendances similaires ont été soulignées par Waeger *et al.*, (2010) et Elmaleh et Abdelmoumni, (1997), lors de la filtration de digestats de déchets organiques ménagers, le flux maximal est obtenu avec la membrane d'UF de plus grand seuil de coupure (pour des pressions transmembranaires (PTM) allant de 0 à 2 bar et pour vitesses de cisaillement allant de 3 à 4 m.s⁻¹). A des vitesses de circulation plus faibles, de l'ordre de 2 m.s⁻¹, la membrane de 50 nm et celle de 20 kDa donnent des résultats similaires de perméabilité. Cependant, pour des membranes de seuil de coupure dans le domaine de la microfiltration (0,2 µm), le flux apparaît 30% inférieur à celui obtenu en UF ce qui confirme l'hypothèse du colmatage par bouchage de pores (Waeger *et al.*, 2010).

Le choix optimal de la membrane devra donc intégrer la valeur de perméabilité, la facilité de régénération des membranes mais aussi l'importance de la qualité du perméat en termes de rejet ou d'impact sur un traitement ultérieur de dessalement par exemple.

La Figure I.6 permet de comparer l'évolution de perméabilité de membranes lors de la filtration de digestat brut (centrifugat) et du même digestat obtenu après une première clarification sur membrane 300 kDa (filtrat 300 kDa) qui a permis notamment d'éliminer les fractions particulaires et les polymères de poids moléculaires importants de la suspension.

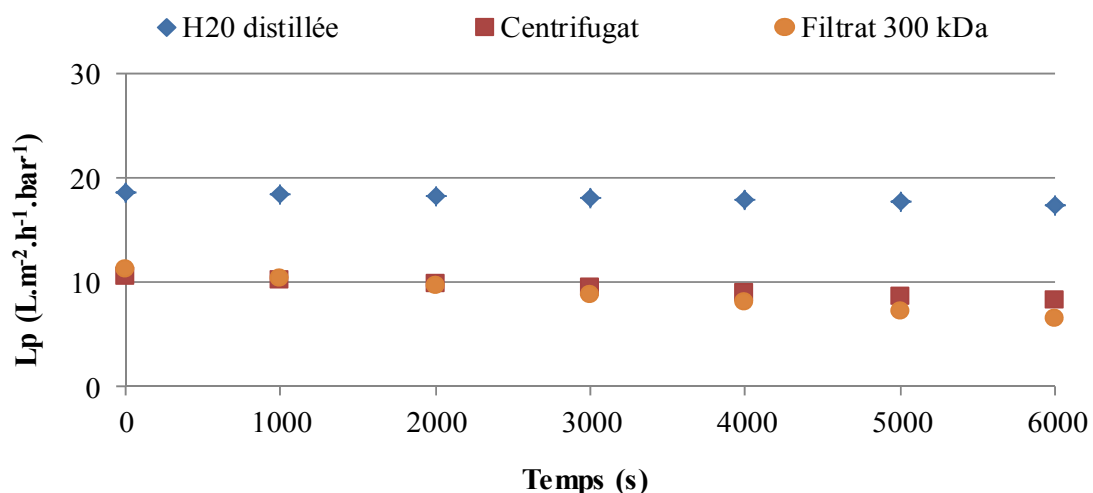


Figure I.6 : Comparaison d'une filtration 300 kDa sur digestat centrifugé et digestat déjà clarifié sur 300 kDa (centrat du digestat BIOD T3) (PTM = 1 bar, Re = 16000).

Il est surprenant de constater une évolution de perméabilité relativement proche, voire identique, entre le digestat brut et le digestat préalablement clarifié. La fraction particulaire présente dans la suspension n'a donc que peu d'influence sur la dynamique de colmatage et, à l'inverse, ce serait la fraction soluble qui jouerait le rôle essentiel sur le colmatage. Dans ces conditions de filtration, le macro-colmatage n'est donc pas prépondérant devant le micro et le nano-colmatage.

Ainsi, pour mieux cerner l'origine du colmatage, une procédure spécifique de lavage a été utilisée (Figure II.16) pour différencier (i) les aspects réversibles du colmatage qui s'éliminent par simple rinçage à l'eau, (ii) des aspects irréversibles qui nécessitent une régénération chimique de la perméabilité des membranes. La Figure I.7 illustre la proportion relative des deux processus, réversible et irréversible, du colmatage membranaire. Il peut être observé que le colmatage dominant obtenu lors de la filtration avec la membrane de 300 kDa est un colmatage réversible éliminable par rinçage à l'eau, il résulterait majoritairement d'une accumulation de matière en surface membranaire (dépôt et couche de polarisation). Des phénomènes réversibles et irréversibles présentant des impacts similaires pour la membrane 8 kDa, ont été identifiés au travers des résultats présentés à la Figure I.7. Le lavage alcalin régénère une part importante du colmatage irréversible qui inclut le blocage de pores et l'adsorption de composés solubles sur le matériau membranaire. Le colmatage dû à des interactions avec des composés minéraux solubles, éliminés après lavage avec solution acide, est resté minoritaire.

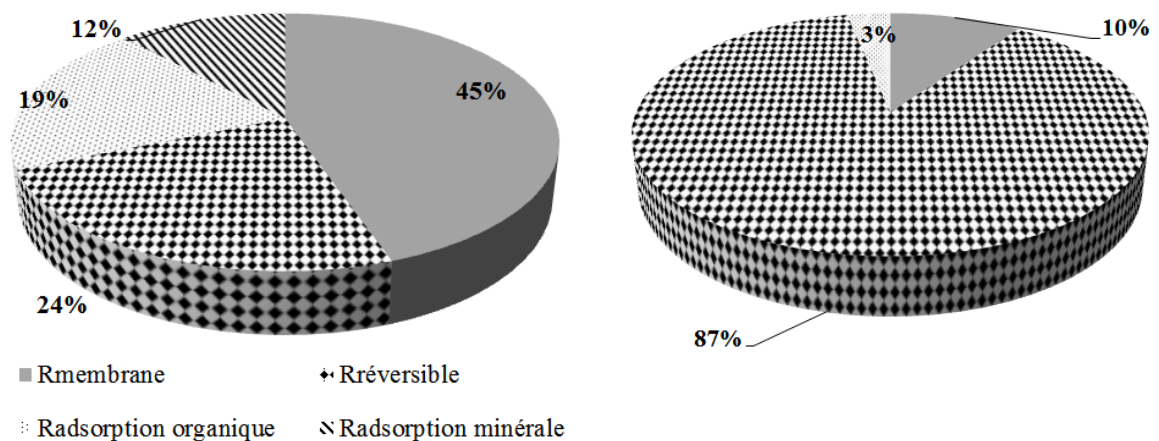


Figure I.7 : Influence relative des différentes origines du colmatage membranaire avec BIOD T3 sur (a) la membrane 8 kDa et (b) la membrane 300 kDa.

Le Tableau I.6 regroupe les valeurs des différentes résistances mesurées en fonction du type de digestat et du seuil de coupure des membranes. Les résistances dues aux différentes formes de colmatage (R_c) présentent des valeurs très variables selon les conditions (nature du digestats, seuils de coupure et durée d'expérimentation). Les valeurs indiquées sont relatives à des expériences conduites avec des FCV qui sont restés proches de l'unité.

Tableau I.6 : Résistances hydrauliques en fonction de l'origine des digestats et du seuil de coupure des membranes pour un FCV de 1.

	1 kDa	8 kDa			50 kDa		300 kDa			
	BIOD	BIOD	BIOD	TERR	BIOD	TERR	BIOD	BIOD	TERR	AGRI 2
	T1	T1	T3	T2	T3	T2	T1	T3	T2	T3
Jw. (L.m⁻².h⁻¹)	10,6	24,3	24,3	24,3	145,9		210,4	210,4	210,4	210,4
Lp (L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹)	5,1	12,3	5,7	10,1	21,1	13,5	35,7	25,8	16,4	44,5
R_m. (10¹² m⁻¹)	33,5	15,6	15,6	15,6	2,6	2,6	1,9	1,9	1,9	1,9
R_t. (10¹² m⁻¹)	73,8	22,5	34,9	75,4	26,9	18,6	11,1	19,7	41,1	10,2
R_c. (10¹² m⁻¹)	40,3	6,9	19,3	59,8	24,4	16	9,2	17,9	39,2	8,4
α_c* (10¹⁴ m⁻²)	12,9	2,7	8,7	26	9,6	0,7	1,7	6,7	1,6	-
R_{rév.} (10¹² m⁻¹)	0	0	8,4	0	0	11,3	8,3	16,8	33,3	6,96
R_{ads. org.} (10¹² m⁻¹)			6,8	48,3	22,9	3,8		1,1	5,0	1,4
	40,3	6,9					0,9			
R_{ads. min.} (10¹² m⁻¹)			4,1	11,5	1,5	1,0		0	0,97	0
Pertes en Jw. (%)	52,5	49	76	58	85,5	91	83	88	92	94
α_t* (10¹⁴ m⁻²)	23,8	8,3	15,8	33	10,6	0,8	2,1	7,4	1,7	-
α_{rév.}* (10¹⁴ m⁻²)	0	0	3,8	0	0	0,5	1,5	6,2	1,4	-
α_{ads. org.}* (10¹⁴ m⁻²)			3,1	20,7	8,6	0,2		0,4	0,2	-
	13	2,2					0,2			
α_{ads. min.}* (10¹⁴ m⁻²)			1,9	4,9	0,6	0		0	0	-

* Résistance hydraulique spécifique

La résistance additionnelle due à la filtration qui reflète l'intensité du colmatage ($R_c = R_{\text{totale}} - R_{\text{membrane}}$), comme les résistances dues aux processus réversible ($R_{\text{rév.}}$) et irréversible ($R_{\text{ads. org.}}$ et $R_{\text{ads. min.}}$), peuvent être comparées à la résistance de la membrane propre (R_m) ou à la résistance totale mesurée en fin d'opération, R_t . La valeur de R_c varie dans une fourchette de 8 à $60 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ ($40 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ pour 1 kDa, 8 à $60 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ pour 8 kDa, 16 à $26 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ pour 50 kDa et 10 à $30 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ pour 300 kDa).

Pour la membrane à plus large seuil de coupure (300 kDa), l'origine du colmatage est essentiellement liée aux phénomènes externes réversibles de couche de polarisation, voire de dépôt en surface, la résistance due au colmatage étant très supérieure à la résistance initiale de la membrane, soit une résistance hydraulique multipliée par un facteur cinq à quinze au regard de R_m .

Pour les membranes à plus faible seuil de coupure (1 et 8 kDa), le colmatage irréversible apparaît par contre comme dominant. La résistance globale de colmatage apparaissant alors du même ordre de grandeur que R_m , la résistance n'est alors que doublée pour les seuils de coupure les plus sélectifs (1 kDa). Pour la membrane 50 kDa, la dominance du colmatage est très dépendante de la nature du digestat.

Notons toutefois que la résistance R_m des membranes 1 et 8 kDa est dix à vingt fois plus élevée que celle de la membrane 300 kDa. L'intensité du colmatage global R_c est donc en valeur absolue très proche quelle que soit R_m mais sa réversibilité n'est pas la même, réversible pour 300 kDa, irréversible pour 1 et 8 kDa.

Si on reprend les résultats du Tableau I.2 (performances de séparation), avec des rétentions de DCO de 69, 79 et 82% pour respectivement des seuils de coupure de 300, 8 et 1 kDa, on peut imaginer une famille de composés qui traversent la membrane de 300 kDa, mais provoquent une constriction de pores pour des seuils de coupure plus faibles. Ce phénomène est d'autant plus marquant que les couches actives des membranes sont faibles. Une réduction du diamètre des pores aurait alors conduit à un bouchage des pores. Cette analyse laisse penser que la fraction organique soluble est majoritairement composée de deux familles, très larges polymères retenus en surface de la membrane 300 kDa, et très petites molécules qui impactent peu le colmatage interne des membranes 300 kDa mais qui ont une importance déterminante sur le colmatage interne des membranes à faibles seuils de coupure car présentant des propriétés voisines de celles des pores (taille, interactions chimiques).

Les travaux de Konieczny *et al.*, (2011), montrent aussi le rôle du seuil de coupure de membranes sur la réversibilité du colmatage en traitant des lisiers de porcs conditionnés sur des membranes d'UF de 5 à 100 kDa par une filtration directe ou en série en associant deux étapes d'UF successives. Ils montrent que la chute de perméabilité en filtration directe sur UF 50 et 100 kDa est proche de 90% mais que 60% ou seulement 40% du colmatage est réversible (pour UF 50 et 100 kDa respectivement). Si une étape secondaire d'UF (5 ou 10 kDa) est placée en aval de cette pré-clarification sur 50 ou 100 kDa, la chute de perméabilité des membranes du second étage est de 60% avec une réversibilité du colmatage proche de 65%, la part d'irréversibilité reste néanmoins significative.

D'après Fugère *et al.*, (2005), la concentration élevée des protéines dans ce type de suspensions serait à l'origine d'un colmatage marqué, notamment par leur accumulation en surface d'abord, puis par l'apparition d'un gel peu perméable (gélification du dépôt) si la dynamique d'accumulation au voisinage de la membrane est mal contrôlée.

Selon la vitesse à laquelle la résistance totale continue d'augmenter au cours du temps, après la chute initiale de perméabilité, les valeurs des résistances finales dépendent plus ou moins de la durée de l'expérience. Il a été ainsi choisi d'exprimer la valeur de ces résistances additionnelles par rapport au volume spécifique de perméat récupéré en fin d'expérience et rapporté à l'unité de surface de filtration ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2}$). La grandeur obtenue s'exprime dans une unité (m^{-2}) inverse d'une perméabilité spécifique (m^2), elle représente donc une résistance hydraulique spécifique qui se rapporte à l'unité de volume de perméat obtenu, ce critère a été noté α_c^* . Les mêmes tendances sont toutefois observées, avec des valeurs dominantes pour les processus réversibles sur les membranes à large seuil de coupure et une valeur plus importante pour les suspensions les plus concentrées en DCO solubles. Pour les faibles seuils de coupure, c'est le processus irréversible qui est dominant, la concentration en DCO dans la suspension n'étant pas forcément un critère dominant pour la valeur de α_c^* . Au regard du colmatage global, la valeur de α_c^* est beaucoup plus élevée sur les membranes à faible seuil de coupure.

Pour simplifier l'exploitation par le choix de simple lavage à l'eau pour éliminer le colmatage dominant, il apparaît ainsi plus opportun de choisir la membrane 300 kDa pour clarifier ces suspensions d'autant que la perméabilité opérationnelle est plus élevée. En espérant que les très petites molécules ne viendront pas trop impacter l'étape de séparation par NF ou OI.

I.3 INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES SUR LES PERFORMANCES DE SÉPARATION

I.3.1 Influence de la pression transmembranaire

La Figure I.8 montre l'influence de la pression transmembranaire (PTM) sur le flux de perméation obtenu avec la membrane 300 kDa.

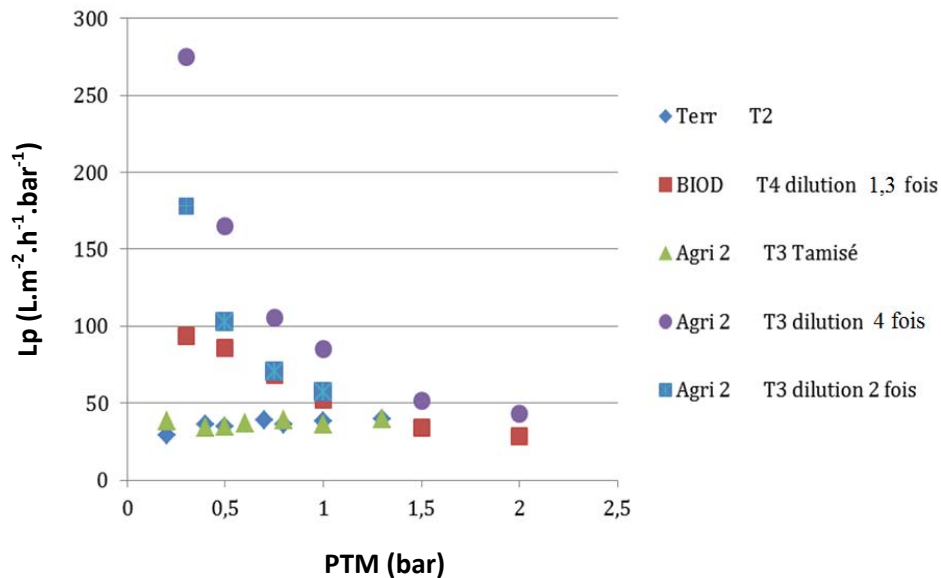


Figure I.8 : Influence de la PTM sur le flux de perméation (membrane 300 kDa).

Pour les digestats bruts TERR T2 et AGRI 2 T3 tamisé, une augmentation de la pression transmembranaire ne permet pas de gain de perméabilité au-delà de 0,3 bar. L'obligation d'opérer sous faible pression transmembranaire (inférieure à 1,5 bar, voire inférieure à 0,5 bar) lorsque l'on filtre de telles suspensions, a aussi été mentionnée par d'autres auteurs (Anderson *et al.*, 1974 ; Elmaleh et Abdelmoumni, 1997 ; Liu *et al.*, 1998 ; Fugère *et al.*, 2005 ; Waeger *et al.*, 2010 ; López-Fernández *et al.*, 2011) qui mettent en avant le problème de compressibilité des agglomérats et autres polymères qui s'accumulent en surface membranaire et qui, sous une augmentation de pression, présente une structure plus dense et moins perméable.

Lorsque les digestats ont subi une dilution à l'eau distillée avant d'être filtrés, il apparaît clairement que (i) la pression transmembranaire la plus pertinente reste la plus faible testée, 0,3 bar, (ii) une augmentation de pression au-delà de 0,3 bar induit une chute du flux

spécifique de perméat. Toutefois, si la dilution favorise la filtrabilité de la suspension, cette opération ne présente a priori aucun intérêt industriel, mais permet de voir l'influence de la concentration sur la filtrabilité de la suspension.

I.3.2 Influence de la concentration des suspensions à clarifier et du facteur de concentration volumique (FCV)

I.3.2.1.1 Influence de la concentration initiale du digestat

Les digestats AGRI 2 T3 et BIOD T4 tamisés ont été dilués à l'eau distillée pour analyser le rôle de la concentration initiale du digestat sur la perméabilité membranaire.

Pour les digestats bruts tamisés, la résistance dominante est la résistance externe (dite réversible), Tableau I.7 ; et Figure I.9. En fait, comme la teneur en MES dans la suspension n'influence pas la résistance globale, cette résistance externe peut être une simple couche de polarisation due majoritairement à la fraction organique colloïdale retenue par le seuil de coupure de la membrane et/ou une modification du dépôt généré par la rétention des MES, mais dont la structure et notamment la porosité seraient très fortement modifiées par l'accumulation locale de matière organique soluble au voisinage de la membrane.

Tableau I.7 : Résistances de colmatage.

Digestat		R_t (10^{12} m^{-1})	R_m (10^{12} m^{-1})	$R_{\text{rév.}}$ (10^{12} m^{-1})	$R_{\text{ads. org.}}$ (10^{12} m^{-1})	$R_{\text{ads. min.}}$ (10^{12} m^{-1})	Vspécifique filtré par L.m^{-2} de membrane
AGRI 2 T3	Brut	9,3	0,99	6,96	1,4	0	320,5
	Dilution 2	5,9	0,99	3,5	1,42	0	390,5
	Dilution 4	4,1	0,99	1,60	1,37	0,16	403,2
BIOD T4	Brut	17	0,99	15,4	0,08	0,4	337,4
	Dilution 1,3	12	0,99	2,7	5,15	0,081	331,1
	Dilution 1,6	12	0,99	9,7	1,4	0	292,9

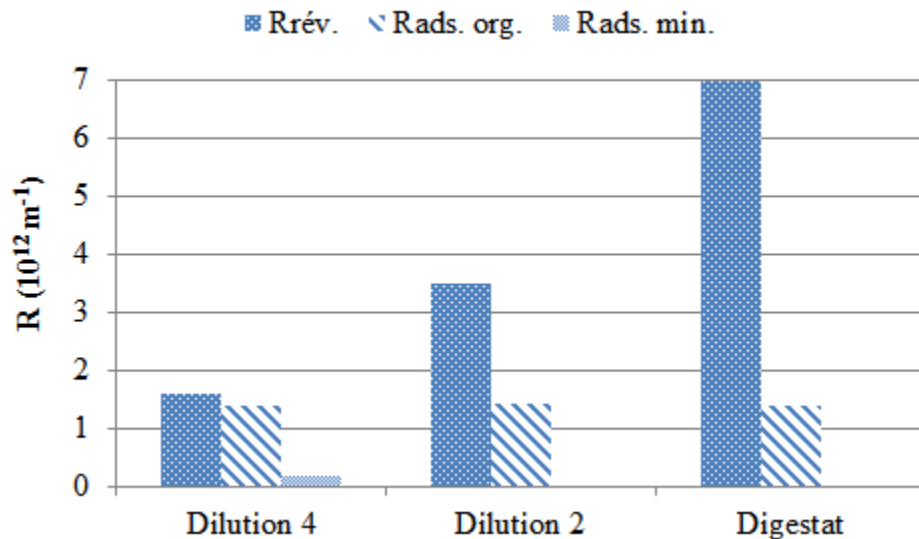


Figure I.9 : Résistances en série du colmatage des différentes suspensions d'AGRI 2 T3 (brutes tamisées et diluées).

La perméabilité et l'origine du colmatage sont ainsi dépendantes des caractéristiques de la suspension. Pour des mêmes volumes filtrés et les mêmes conditions opératoires, BIOD T4 brut tamisé laisse apparaître une résistance totale environ deux fois plus importante que celle notée avec AGRI 2 T3. Cette différence est principalement due à la résistance externe de dépôt. Des conclusions semblables ont été indiquées par Waeger *et al.*, (2010), en comparant des intrants différents, ils montrent que le colmatage dépend de la nature des intrants et du FCV. Cependant, il est intéressant de noter (Figure I.9) que la résistance réversible semble proportionnelle à la concentration, alors que la résistance due à l'adsorption organique reste constante : La résistance réversible se construit et évolue au cours de la filtration alors que l'adsorption est rapide et stable dans le temps.

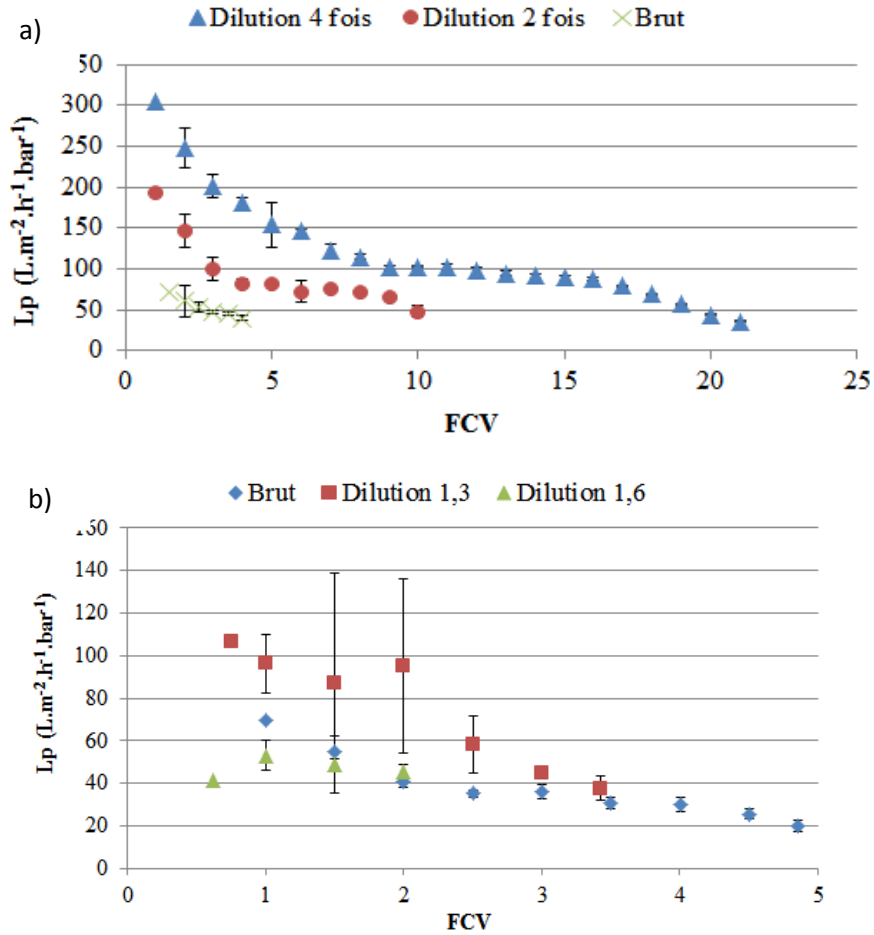


Figure I.10 : Influence du FCV sur la perméabilité de la membrane UF 300 kDa ((a) digestat AGRI 2 T3 brut tamisé et dilué, b) digestat BIOD T4 brut tamisé et dilué).

Sur la Figure I.10, les valeurs du FCV indiquées sur l'axe des abscisses ne correspondent pas à la même concentration en DCO de la suspension du fait des dilutions pratiquées. Ces mêmes résultats de perméabilité sont donc représentés en fonction d'un FCV normalisé (les FCV portés en abscisse correspondent en principe à des concentrations identiques en composés divers dans les trois suspensions) Figure I.11.

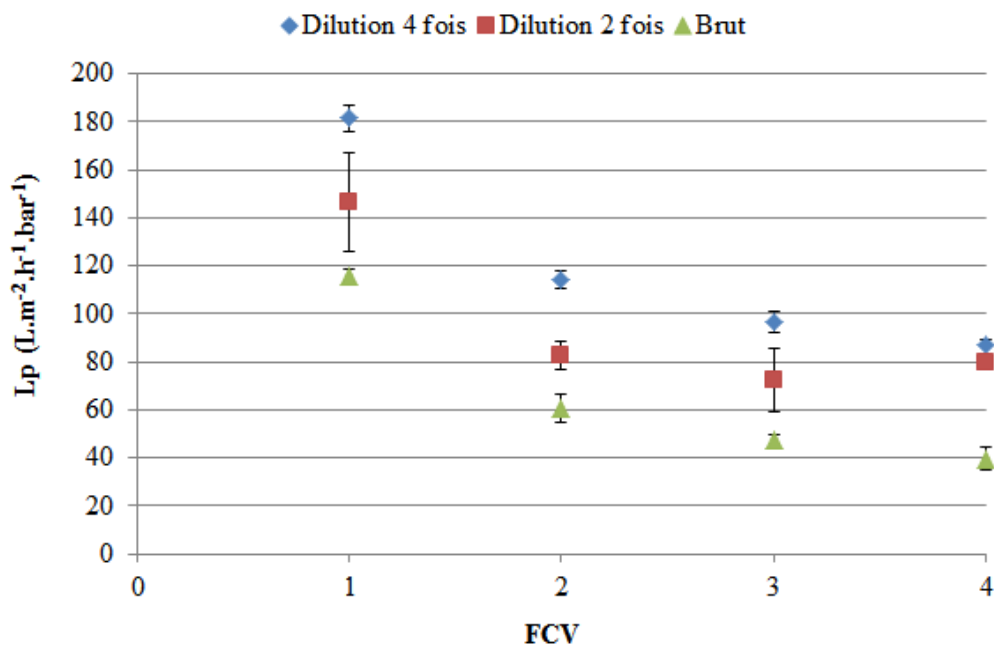


Figure I.11 : Influence du FCV sur la perméabilité d'AGRI 2 T3 brut tamisé et dilué (valeurs normalisées).

Les résultats montrent alors qu'une dilution à l'eau distillée de la suspension change la perméabilité membranaire, à concentration égale, les solutions initialement diluées présentent une perméabilité d'autant plus élevée que la dilution a été forte. Dans tous les cas cependant, pour un FCV de 4, les suspensions apparaissent très visqueuses et leur circulation dans le module de filtration devient critique (on peut la considérer telle qu'elle dès qu'elle dépasse 10^2 mPa.s). Des constatations voisines ont été obtenues pour les autres suspensions.

De telles observations ont aussi été signalées dans la littérature lors de filtration de suspensions de divers digestats. La plage de facteurs de concentration limite se situe entre 2 et 6, quelle que soit l'origine des digestats, mais les valeurs de FCV restent principalement dans une plage de 2,2 à 4 ce qui permet de récupérer de 50 à 75% du flux comme solution clarifiée. La valeur maximale de FCV pouvant être atteinte va ainsi dépendre de la nature du digestat (une concentration en DCO supérieure à des valeurs minimales comprises entre 10 et 20 g.L⁻¹ entraîne une Lp inférieure à 50 L.m⁻².h⁻¹.bar⁻¹) mais aussi de la perméabilité minimale correspondante qui va fixer la surface membranaire à développer. Fugère *et al.*, (2005), signalent ainsi des chutes de perméabilité de 50% pour un FCV de 3,7 (Lp passant de 17,9, flux initial, à 9,5 L.m⁻².h⁻¹). De telles variations de perméabilité avec le FCV sont également signalées sur lisier de porc pré-traité par Rodriguez-Estrada (1994), et Bourgeois *et al.*, (2001).

Toutefois, les suspensions n'ont pas toutes la même DCO initiale et comme ce critère, traduisant la matière organique en suspension/solution, semble dominer la dynamique de colmatage membranaire, il nous a semblé intéressant de représenter l'évolution de la perméabilité de la membrane 300 kDa en fonction de la DCO pour les différentes suspensions étudiées, diluées, brutes ou concentrées. La Figure I.12 montre l'évolution de la perméabilité de la membrane 300 kDa en fonction de la DCO dans le rétentat, pour différentes suspensions et différents FCV sur ces mêmes suspensions.

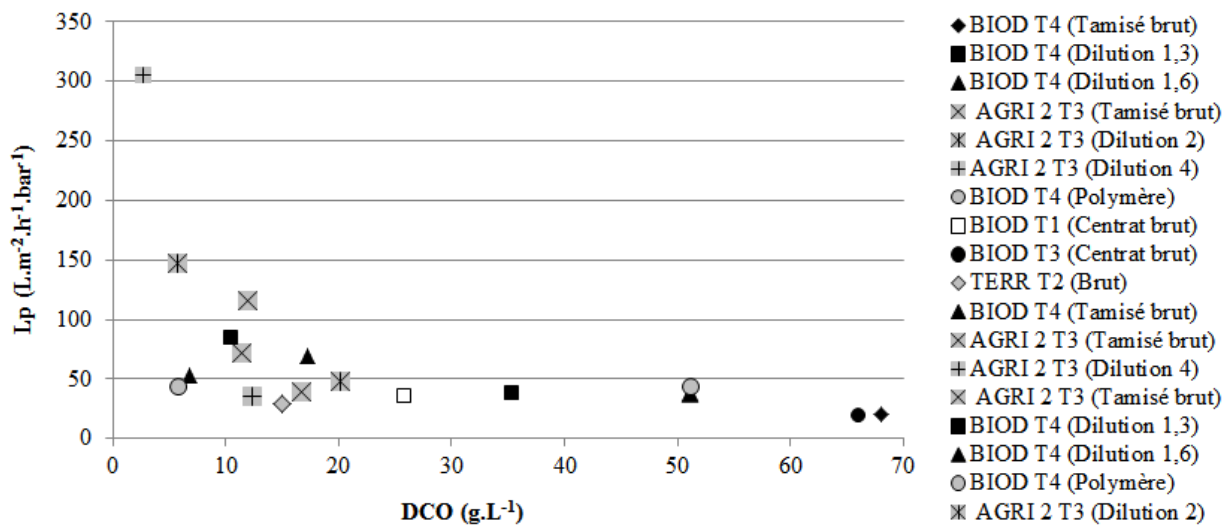


Figure I.12 : Evolution de la perméabilité de la membrane UF 300 kDa en fonction de la DCO dans les rétentats des différents digestats.

Il apparaît ainsi une fonction décroissante de L_p avec la DCO du rétentat. Cette décroissance est très rapide et quasi linéaire avec les valeurs de DCO inférieures à 10 g.L^{-1} , au-delà, la décroissance est beaucoup plus lente. Il faut également noter qu'en dessous d'une DCO de 10 g.L^{-1} , la vitesse de décroissance dépend quand même de l'origine du digestat, au-delà d'une DCO de 20 g.L^{-1} , cette décroissance semble indépendante de l'origine du digestat. Ainsi, la DCO du rétentat semble être un indicateur pertinent pour la détermination de la perméabilité membranaire en cours d'opération.

Il est à noter que plus le FCV augmente, plus la viscosité de la suspension augmente jusqu'à montrer des comportements rhéologiques plus ou moins pâteux incompatibles avec une filtration tangentielle (Figure I.13). Selon la concentration initiale en DCO, voire la salinité, ce comportement visqueux peut être atteint dès des FCV de 1,5 (BIOD T2 et AGRI 2 T3), alors qu'il peut monter à 8 pour des suspensions initiales peu visqueuses (TERR T2).



Figure I.13 : Photographies des digestats a) BIOD T2 et b) AGRI 2 T3 tamisés à un FCV au environ de 1,5.

La Figure I.12, couplée à des mesures rhéologiques en fonction de la concentration, sont des outils de référence pour le dimensionnement d'une unité de filtration : la connaissance de la DCO permet de connaître la valeur de perméabilité d'une membrane donnée et donc la surface à développer pour traiter un flux imposé, l'évolution de la viscosité en fonction du FVC donnera les performances de réduction de volumes limites.

I.4 INFLUENCE DU CONDITIONNEMENT

Quelle que soit la nature des digestats, la perméabilité membranaire diminue lorsque la concentration en DCO dans la suspension augmente et donc lorsque le FVC augmente. Toutefois, le rôle de la fraction particulaire paraissant secondaire devant le rôle de la fraction organique colloïdale, il nous est paru judicieux d'expérimenter un conditionnement physico-chimique de la suspension pour transformer la fraction colloïdale en fraction particulaire et réduire d'autant la dynamique de colmatage des membranes.

Ce conditionnement par apport de coagulant et flocculant pouvait aussi avoir pour intérêt de modifier le comportement rhéologique des digestats concentrés.

Dans ce but, différents réactifs de coagulation et floculation, FLB 1725, FLB 4550, Flograde RH 9010, FeCl_3 , à différentes concentrations, ont été testés.

En jar test, les résultats ont montré qu'aucune formation de floes n'est visuellement observable lorsque le réactif de coagulation est ajouté au digestat, à l'inverse, lorsque le digestat est ajouté dans la solution de réactif, une floculation s'opère, quelles que soient la nature du digestat (AGRI 2 T3, BIOD T3) et la nature du polymère.

L'obtention d'une floculation mettait visuellement en avant le dosage qui permettait d'obtenir le plus grand volume interstitiel d'eau pouvant correspondre à une séparation solide/liquide facilitée (Figure I.14).

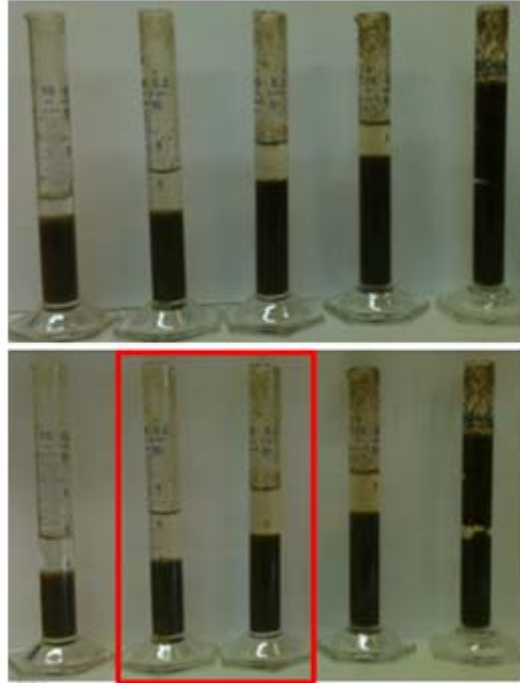


Figure I.14 : Décantation après 2 heures 50 (haut) et après 17 heures 17 (bas) pour AGRI 2 T3 aux différents dosages en FLB 4550 (gamme de dosage de 10 ; 20 ; 40 ; 100 et 200 $\text{mg}_{\text{réactif}} \cdot \text{gMS}^{-1}$ partant de gauche à droite).

Des apports élevés en produits chimiques entraînent la formation de gros floccs poreux (Figure I.15) qui ne décantaient pas forcément bien mais qui étaient facilement retenus sur une membrane en mode frontal de filtration.

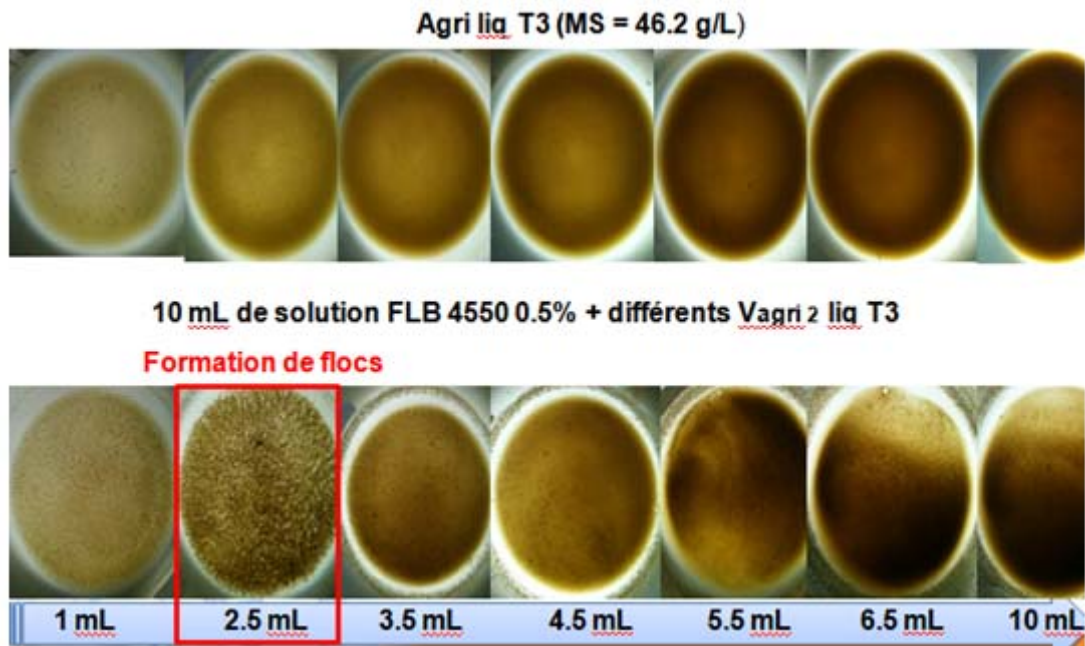


Figure I.15 : Photographies de floccs du digestat brut AGRI 2 T3 à différents dosages en solution 0,5% en coagulant cationique FLB 4550 (apport de digestat AGRI 2 T3 dans différents proportions dans 10 mL d'une solution de coagulant cationique FLB 4550 à 0,5% en coagulant).

Les essais de filtration en mode frontal ont été réalisés sur cellule « Sartorius ». La Figure I.16 montre l'évolution du flux spécifique de perméat, obtenu sous pression constante de 1 bar. La filtrabilité de la suspension d'AGRI 2 T3 apparaît fortement améliorée en début d'opération (tant que l'eau libérée est encore présente) lorsque la dose de réactifs est importante ($0,2 \text{ gréactifs.gMS}^{-1}$).

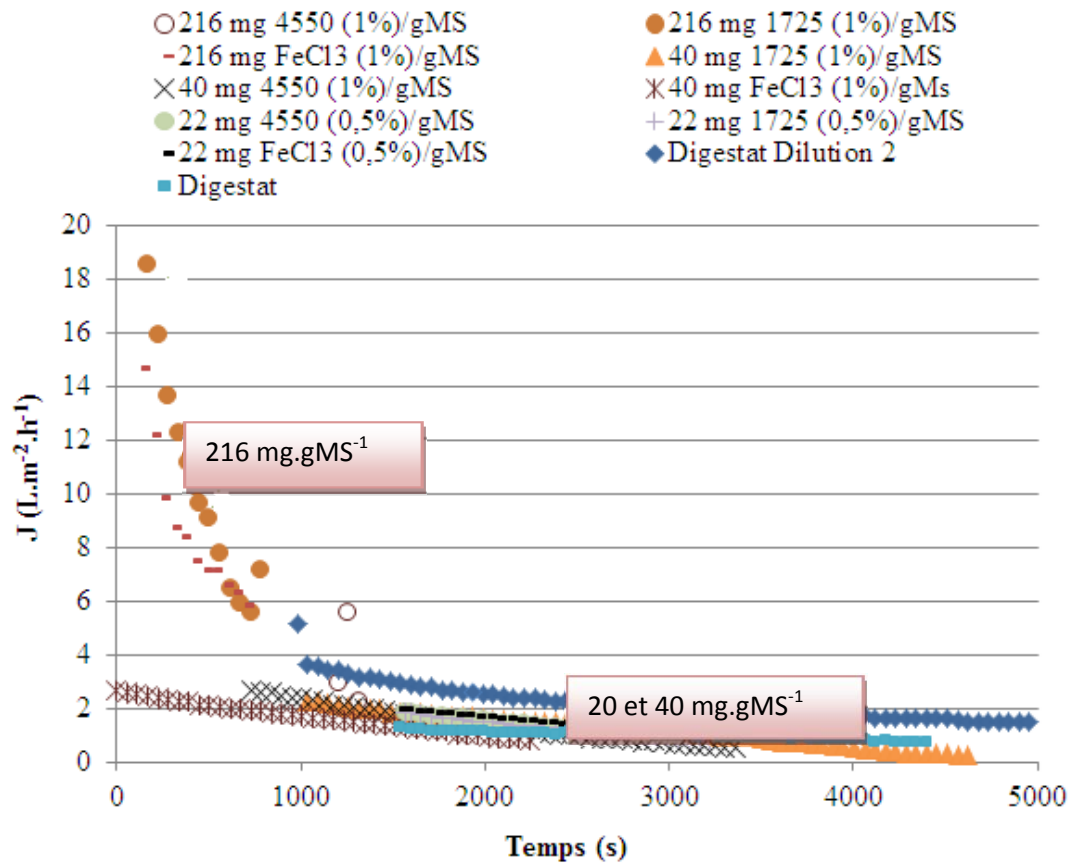


Figure I.16 : Influence d'un conditionnement chimique sur la filtrabilité du digestat AGRI 2 T3 brut (filtration frontale, à 20°C et 1 bar).

A l'inverse, pour les doses plus faibles (mais couramment pratiquée par exemple en conditionnement de boues de station d'épuration d'eau usée urbaine), aucune amélioration n'est visible, ce point a aussi été vérifié pour les digestats TERR T2 et BIOD T3 (Annexe I.2).

Sur le plan rhéologique, aucun effet n'a pu être noté par l'apport du dispersant RH 9010, quelle que soit la nature du digestat.

I.5 COMPARAISON DES SÉPARATIONS EN MODE FRONTAL ET TANGENTIEL

La comparaison de la filtration en mode frontal et tangentiel a été faite sur les digestats TERR T2 et BIOD T3, pour un FCV de 1 et de faible durée de filtration.

Dans tous les cas, le mode tangentiel est plus favorable à l'obtention d'un flux spécifique de perméation plus important, Figure I.17.

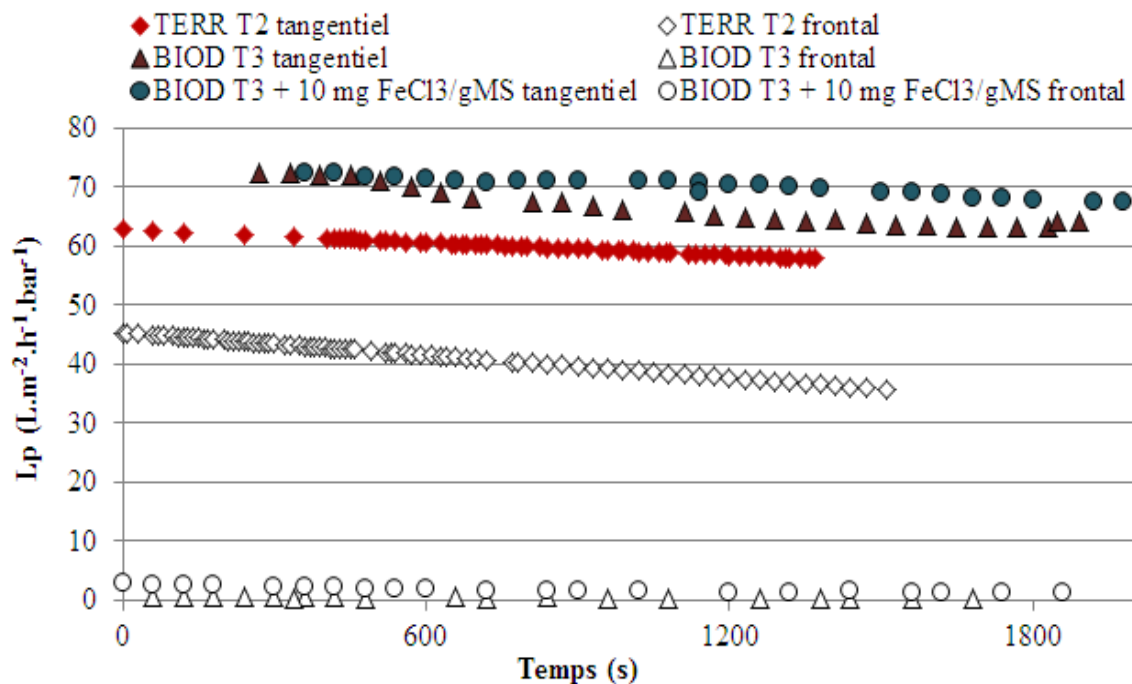


Figure I.17 : Comparaison du mode de filtration frontale et tangentielle de la perméabilité de TERR T2 brut et BIOD T3 brut et conditionné, avec 10 mg FeCl₃ (0,5%).gMS⁻¹.

Pour la suspension TERR T2 qui présente une bonne filtrabilité, le gain est d'environ 30% mais pour la suspension BIOD T3, conditionnée ou non, le choix d'un mode tangential est beaucoup plus bénéfique (facteur 20 et plus). Ce résultat confirme le rôle déterminant d'une filtration en mode tangential dès que la suspension à traiter est concentrée, ce qui est le cas général des digestats traités, d'autant que le FCV sera significatif.

I.6 APPROCHE INDUSTRIELLE

Les résultats obtenus vont être exploités à travers le concept Capex/Opex. Les dépenses d'exploitation (OPEX) sont les coûts courants pour exploiter un produit ici la dépense énergétique liée à la filtration alors que les dépenses d'investissement de capital (CAPEX), se réfèrent aux coûts liés à la surface membranaire à développer pour traiter ou récupérer un flux de suspension imposé.

I.6.1 Approche énergétique

Comme indiqué dans le Chapitre II, la dépense d'énergie spécifique E_s , rapportée au m³ de solution aqueuse récupérée, peut être évaluée par la relation suivante :

$$E_s = \frac{\Delta P_{\text{long}} \times \frac{Q_R}{Q_P}}{\eta_{\text{Recyclage}}} + \frac{\left(\frac{FCV}{FCV-1}\right) \times \left(PTM + \frac{\Delta P_{\text{long}}}{\rho}\right)}{\eta_{Pf}} \quad (I.2)$$

Où ΔP_{long} est la chute de pression longitudinale dans la boucle de recyclage, PTM la pression transmembranaire, Q_R/Q_P le rapport débit de recyclage par le débit de perméation, FCV le facteur de concentration volumique et η_P les rendements des pompes de filtration et de recyclage.

La Figure I.18 donne, pour différents FCV obtenus sur la membrane UF 300 kDa et différents rapports Q_R/Q_P , des estimations de besoins énergétiques, liées respectivement à la pression à exercer pour la filtration (PTM) qui est prise à $0,3 \cdot 10^5$ Pa, et à la perte de pression dans la boucle de recirculation (recyclage) égale à $0,024 \cdot 10^5$ Pa.

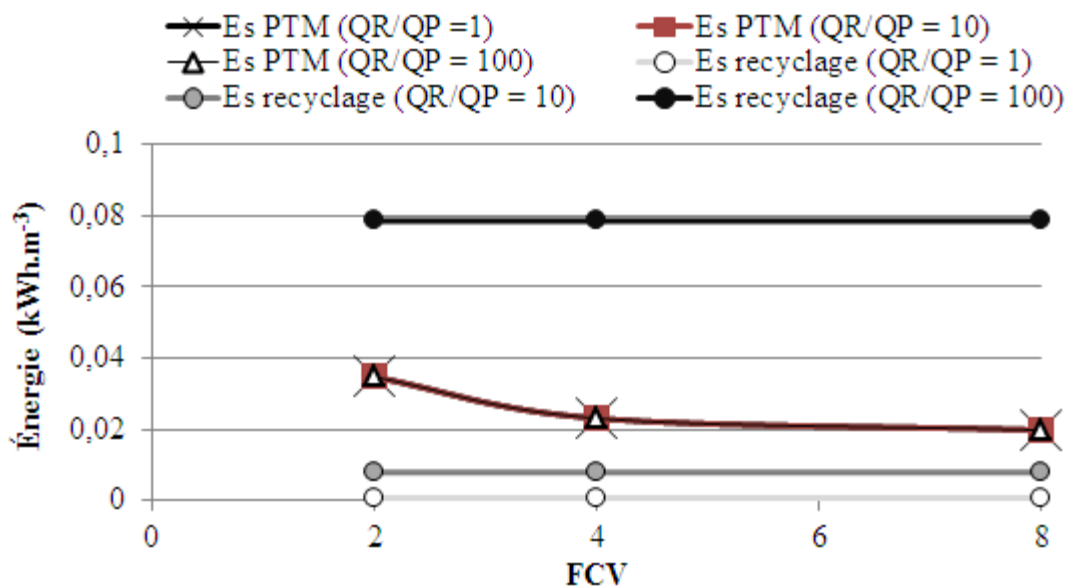


Figure I.18 : Besoins spécifiques en énergie liée à la PTM et au recyclage en fonction du FCV (membrane UF 300 kDa, PTM de 0,3 bar ; cas du traitement de la solution BIOD T4).

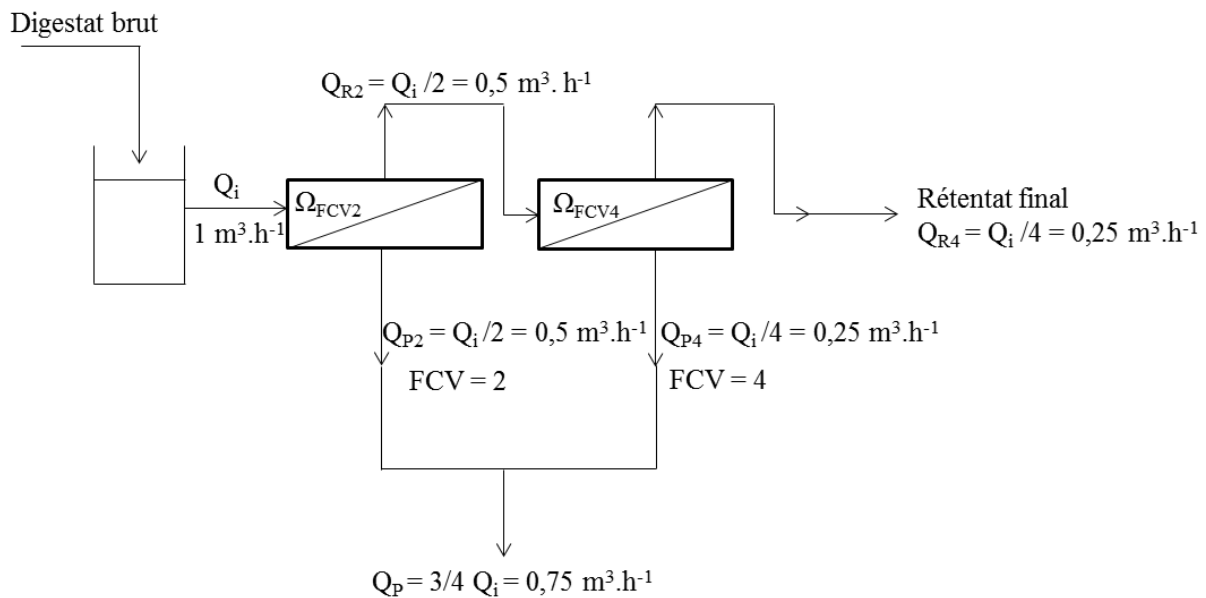
Dans cette opération, l'énergie de recyclage reste inférieure ou du même ordre de grandeur que l'énergie à dépenser pour la filtration (pour une PTM de 0,3 bar) tant que le rapport Q_R/Q_P reste faible 10.

A l'inverse, si le rapport Q_R/Q_P atteint ou dépasse des valeurs de 100, l'énergie de filtration devient négligeable devant l'énergie relative à l'opération de filtration proprement dite. La demande en énergie est alors directement liée à ce rapport (équation I.2 au travers du rapport Q_R/Q_P et ΔP_{long}), elle atteint $0,078 \text{ kWh.m}^{-3}$ de solution filtrée pour un rapport Q_R/Q_P de 100

et peut donc dépasser $0,78 \text{ kWh.m}^{-3}$ pour un rapport Q_R/Q_P de 1000 qui peut être très facilement dépassé pour de faibles perméabilités de membranes (faibles seuils de coupure des membranes ou importantes valeurs de FCV ou de DCO dans le rétentat).

I.6.2 Surface membranaire Ω

La perméabilité de la membrane d'ultrafiltration 300 kDa utilisée comme modèle dans ce paragraphe décroît avec l'augmentation de FCV ou avec l'augmentation de la concentration en DCO dans le rétentat (Figure I.10 ; Figure I.11). Pour atteindre des FCV élevés en minimisant la perte de perméabilité avec l'augmentation progressive de FCV, le traitement des digestats peut se faire en continu avec un montage de type arbre de Noël tel que décrit la Figure I.19 ci-après.



- Q_i : Débit en entrée du module membranaire (1^{er} étage)
- Q_P : Débit de perméat
- Q_R : Débit de rétentat
- Ω : Surface membranaire

Figure I.19 : Schéma d'un montage industriel d'opération en arbre de Noël avec deux étages successifs correspondant respectivement à des FCV de 2 et 4.

Dans l'exemple choisi, pour simplifier la représentation, il a été supposé que le premier étage correspond à un FCV de 2, le second étage à un FCV global de 4.

Pour chaque étage, la perméabilité membranaire L_p est prise égale à celle qui correspond à la DCO dans le rétentat pour le FCV de l'étage considéré. En lien avec la concentration en DCO correspondante, L_p est déduite de la Figure I.12 (le calcul a été fait pour le digestat BIOD T4). La surface membranaire (Ω) pour chaque étage peut être déduite par la relation suivante où Q_p représente le débit volumique de perméat à récupérer sur l'étage considéré :

$$\Omega = \frac{Q_p}{L_p \times PTM} \quad (I.3)$$

Notons que le produit ($L_p \times PTM$) correspond à la valeur optimale de pression qui pour nos essais s'est révélée être 0,3 bar (Figure I.8).

Tableau I.8 : Estimations des surfaces membranaires pour chaque étage (fonction du FCV imposé) (ultrafiltration du digestat BIOD T4 sur 300 kDa, à 0,3 bar et $Q_i = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

	DCO	L_p	Q_p	Ω_{Q_p}	Ω^* rapporté au $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de perméat	FCV global
	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	m^2	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}$	
1^{er} étage FCV = 2	35,4	45,5	0,5	36,6	73,3	2
2^{ème} étage FCV = 4	51,1	29,7	0,25	28,1	112,2	4
Total	-	-	0,75	64,7	-	-

Le Tableau I.8 regroupe les valeurs de DCO, L_p , Q_p et Ω , relatives à chaque étage ainsi que les valeurs de surface totale et de débit total récupéré pour une configuration complète.

Pour les deux étages, la surface à développer est alors proche de 65 m^2 pour récupérer $0,75 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de solution filtrée à partir d' $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de digestat.

Cette surface serait bien entendu plus importante pour traiter des suspensions plus concentrées, pour lesquelles en plus il ne serait peut-être pas possible d'atteindre un FCV de 4.

I.7 CONCLUSION

Les étapes de clarification de digestats par ultrafiltration ont montré des performances de rétention totale de la fraction particulaire (pas de MES dans la solution filtrée et faible turbidité qui peut aussi signifier qu'une désinfection poussée peut être obtenue, ce point n'a toutefois pas été quantifié dans ce travail). La rétention de la fraction organique est significative : 80 et 95%, et variable suivant l'origine du digestat. La baisse de conductivité par l'opération d'UF est apparue négligeable mais non nulle.

Le choix d'un faible seuil de coupure de membrane (8 kDa ou moins) n'apporte pas de gain significatif de la rétention de matière organique alors qu'il réduit la perméabilité globale de la barrière filtrante. En effet, alors que le macro-colmatage (colmatage réversible) est dominant avec un seuil de coupure de 300 kDa, le nano-colmatage (adsorption organique) l'emporte quand le seuil de coupure diminue.

Cette étape de séparation sur membrane entraîne aussi :

- Une baisse significative de la perméabilité membranaire en cours d'opération d'autant plus élevée que le seuil de coupure de la membrane est important. Pour la membrane 300 kDa, la perméabilité n'augmente pas avec la PTM au-delà de 0,3 bar (il n'est donc pas nécessaire de travailler sous forte pression, sauf à augmenter drastiquement les contraintes tangentielles). Cette perméabilité est par ailleurs apparue comme une fonction inverse de la concentration en DCO dans le rétentat, elle est donc directement dépendante des caractéristiques initiales du digestat, notamment sa teneur en DCO, et du facteur de concentration volumique FCV à atteindre. La relation entre perméabilité et DCO de la suspension apparaît ainsi comme un critère déterminant pour le dimensionnement de l'unité.
- Si les suspensions de digestats montrent des comportements viscoélastiques, la valeur de viscosité augmente, pour un gradient de vitesse imposé, avec l'augmentation de la concentration en DCO dans la suspension. Ce comportement rhéologique apparaît aussi comme un critère déterminant pour qu'une opération de filtration sur membranes en mode tangentiel puisse être envisagée, notamment à travers la possibilité de recyclage de la suspension. La valeur de DCO et le facteur FCV sont encore pour cet aspect des critères dominants. A titre indicatif, les conditions de turbulence (à vitesse tangentielle identique) sont réduites au tiers lorsque les teneurs en MES passe de 40 à 20 g.L⁻¹.

Le colmatage membranaire est principalement lié à un phénomène externe d'accumulation de composés sur la surface membranaire (dépôt et couche de polarisation). Le mode tangentiel de filtration s'impose au regard des caractéristiques des suspensions à traiter et notamment la fraction organique colloïdale concentrée. Un conditionnement des suspensions par voie physico-chimique par coagulation-floculation n'a permis des améliorations de la filtration que sous forts apports de réactifs, ce qui peut représenter un coût de fonctionnement prohibitif, voire minimiser la qualité du concentrat obtenu.

Les approches énergétiques de l'opération montre que le rapport Q_R/Q_P est le critère essentiel du bilan énergétique, ce rapport (à vitesse tangentielle imposée) est d'autant plus important que la perméabilité de la membrane est faible (et donc que la DCO dans le rétentat ou que le FCV sont élevés).

La surface membranaire à développer est directement dépendante de la perméabilité des membranes, elle-même dépendante du seuil de coupure des membranes mais aussi de la concentration en DCO dans la suspension à traiter et donc du FCV imposé.