



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.

~ 2 ~



Abstract

This paper presents the interest of using membrane separation process to post-treat livestock effluents for nutrients and water recovery for agricultural reuse. Livestock effluents were first treated by anaerobic digestion for production of renewable methane then, the liquid phase was separated from the solid phase by screw press and/or centrifugation. Clarification step including ultrafiltration were performed in order to obtain quantifiable data on mineral fertilisers and nutrients catchment. A 300 kD UF filtration allows a complete clarification and disinfection of water (total removal of suspended solid) with a significant removal of organic matter. Afterward, clarified water have been treated by nanofiltration and/or reverse osmosis in order to extract selectively in a concentrated phase polyvalent ions including phosphates but also ammonium without any significant retention of other monovalent ions (chloride and sodium). The results show that appropriate NF membrane product a liquid phase (concentrate feed) which can be used as secondary fertilizer resources.

Keywords: Livestock effluent, post-treatment, membranes processes, clarification, partial



SOMMAIRE

<i>I- Présentation de la problématique du travail:</i>	5
<i>II- Objectifs du travail</i>	9
<i>III- Matériels et méthodes :</i>	11
3.1 Origine et composition moyenne des digestats	11
3.2 Techniques d'analyses	12
3.2.1. Etude Rhéologique des suspensions	12
3.2.2 Mesures des critères de pollution	13
a- Grandeurs conventionnelles pour la mesure de pollution	13
b- Analyses biochimiques	15
3.3 Montage expérimental	16
3.3.1. Centrifugation	16
3.3.2. Clarification des suspensions par Microfiltration-Ultrafiltration	17
3.3.3 Identification des origines du colmatage membranaire	21

I- Présentation de la problématique du travail:

Après l'étape de séparation liquide-solide placée en aval de la digestion, la phase liquide peut être traitée par procédés membranaires pour récupérer, d'une part, une eau désinfectée, voire débarrassée des composés en solution, pouvant être réutilisée en conformité avec des qualités d'usage requises (eau de lavage d'élevage, eau d'alimentation animale...), et, d'autre part, des composés en solution ayant une valeur commerciale reconnue (nutriments agronomiques azotés et phosphatés par exemple).

Comme indiqué à la figure 1, les procédés membranaires offrent une **sélectivité** définie (i) par la taille relative des pores ouverts de la membrane par rapport à la taille des composés à retenir (sélectivité par encombrement stérique pour les membranes poreuses de micro MF, ultra UF et nano filtration NF) ou (ii) par des propriétés intrinsèques des composés en solution par rapport à la nature chimique de la membrane (potentiel de surface, caractères hydrophiles ou hydrophobes, diffusivité des espèces par rapport aux propriétés des membranes séparatives de nanofiltration NF, osmose inverse OI ou distillation membranaire MD par exemple).

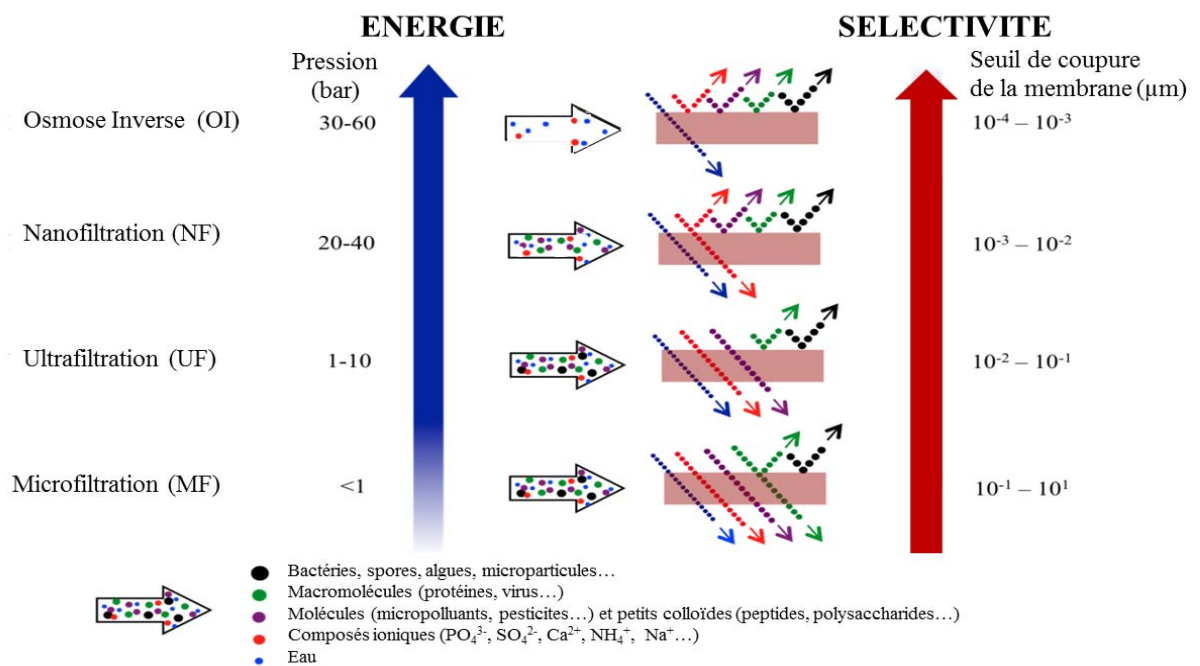


Figure 1 : Sélectivité de membranes séparative

Ainsi, les opérations de :

- micro et ultrafiltration sont souvent utilisées pour une clarification poussée des suspensions intégrant une désinfection notable
- nano-filtration sont mises en place pour éliminer des micropolluants et séparer des sels polyvalents,
- d'osmose inverse étant plutôt réservées pour un traitement ultime des solutions aqueuses (dessalement, élimination de micropolluants).

~ 5 ~

Les matériaux utilisés pour l'élaboration des membranes peuvent être d'origine minérale (généralement en céramique) ou organique (avec des propriétés de surface plus ou moins contrôlées). Les surfaces filtrantes seront ensuite de type tubulaires ou planes. La figure 2 donne quelques illustrations de membranes.



Figure 2 : Photos de membranes fibres, planes et multi tubulaires

Dans le cadre de ce travail et au regard de **la qualité des phases liquides** issues des digestats (très chargées en pollution organique résiduelle, germes et sels en solution), les premières opérations membranaires mises en place concernent la micro ou ultrafiltration (MF, UF), qui seront par la suite utilisées comme prétraitement aux étapes de dessalement et récupération sélective de composés ioniques ciblés. (NF, OI).

Si le choix d'un procédé membranaire se fait initialement sur la sélectivité attendue, la mise en place industrielle du procédé repose plutôt sur des critères de productivité (**perméabilité** de la membrane) et de facilité de fonctionnement : colmatage (maîtrise de la perméabilité en cours d'opération). Auxquels il faut intégrer le **coût** du procédé membranaire en termes d'équipement et de fonctionnement (intégrant la durée de vie des membranes et la valorisation des co-produits récupérés).

Ainsi, la perméabilité des membranes est déterminante. Si le fournisseur de membranes indique la perméabilité à l'eau propre des membranes, cette perméabilité peut s'avérer en cours d'opération et selon les conditions de travail choisies, très inférieure (d'un facteur 10 à 100).

En effet, la membrane étant une barrière sélective, les composés retenus vont s'accumuler sur la surface membranaire pour former une couche concentrée, dite couche de polarisation, voire un dépôt, qui va s'opposer au transfert de masse au travers de la membrane. Par ailleurs et notamment pour des membranes poreuses, des composés peuvent entrer dans les pores et provoquer des bouchages complets (blocage de pores) ou partiels (blocage progressif voire adsorption). La figure 3 illustre ces phénomènes.

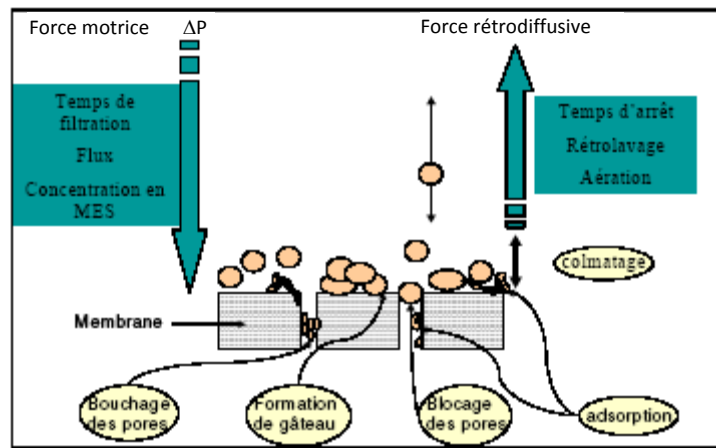


Figure 3 : Schéma des différents mécanismes de colmatage (Hermia, 1982)

Ces **processus** sont directement liés à l'opération de séparation, leur intensité dépend de la nature de la suspension à traiter, du choix de la texture de la membrane, de sa nature mais aussi de la conception du module industriel de séparation et des conditions de filtration associées (pression, débit, température...).

Il est alors déterminant de définir des conditions de filtration minimisant ces interactions pour conserver une perméabilité membranaire la plus grande possible et ainsi réduire les surfaces membranaires à développer. La baisse de perméabilité en cours d'opération est souvent qualifiée au travers du terme générique de « colmatage ».

Devant la complexité des processus hydrauliques associés aux caractéristiques particulières des suspensions à filtrer, la modélisation, ou à défaut, le formalisme multi-échelle (Fig. 4) est un outil qui aide l'opérateur à identifier l'origine de la résistance majoritaire au transfert. Ainsi, le colmatage a été divisé en trois éléments qui correspondent chacun à une échelle d'observation.

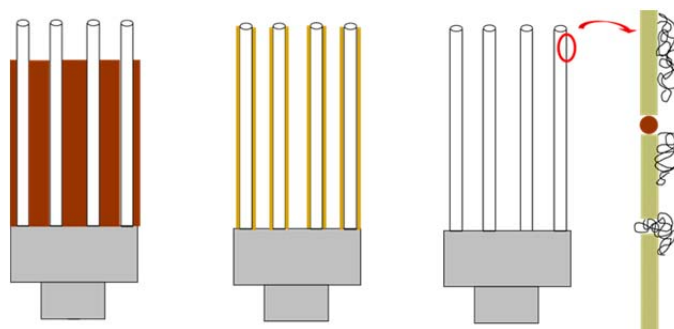


Figure 4 : Les différentes échelles de colmatage : le macro, micro et nano-colmatage

Le macro-colmatage regroupe les phénomènes qui se déroulent à l'échelle macroscopique et concerne essentiellement l'accumulation de matières particulaires dans et sur le réseau fibreux. Le micro-colmatage concerne des phénomènes microscopiques, majoritairement le

développement d'un biofilm sur la membrane. Le nano-colmatage concerne l'adsorption de macromolécules dans le matériau membranaire

Lorsque le colmatage est dominé par des processus de surface (Macro/Micro), couche de polarisation et/ou dépôt, il est recommandé d'imposer des conditions de cisaillement en surface membranaire qui dominent la dynamique de structuration de ces mécanismes de surface. Ceci peut être réalisé en travaillant sous un écoulement tangentiel (figure 5) mais aussi par introduction d'un balayage par un flux gazeux, associés ou non à des étapes de relaxation.

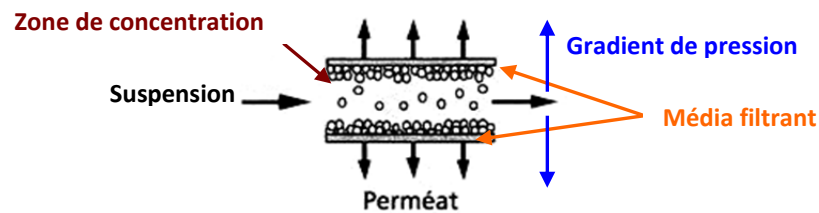


Figure 5 : Mode de séparation avec flux tangentiel

Lorsque le colmatage est dominé par des processus internes (Micro/Nano), le contrôle du colmatage peut se faire par rétro-lavage (très efficace pour pallier les blocages de pores mais aussi pour déstructurer les agglomérats en surface de filtration), voire lavage chimique (pour décrocher les composés adsorbés).

Les différents processus de colmatage sont généralement quantifiés par l'utilisation de la loi de Darcy (Eq. 1) qui repose alors sur une loi d'additivité des résistances hydrauliques en série (Eq. 2) (F. Waeger *et al.*, 2010).

$$R_T = \frac{PTM}{\mu J_w} = \frac{PTM}{\mu} \frac{\rho S}{\frac{\Delta M}{\Delta t}} \quad \text{Eq. 1}$$

Dans l'équation (1), R_T (m^{-1}) est la résistance hydraulique de l'ensemble membrane et processus de colmatage, J_w est la densité de flux volumique ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$), PTM est la pression transmembranaire (Pa), S correspond à la surface membranaire (m^2), ρ et μ sont respectivement la masse volumique ($kg.m^{-3}$) et la viscosité dynamique (Pa.s) de l'eau à la température de la filtration car le perméat a, sauf exception, le même comportement hydraulique que l'eau, $\frac{\Delta M}{\Delta t}$ est la variation instantanée de la masse cumulée de filtrat (ΔM) au cours du temps de la filtration (Δt), soit le flux massique de perméat ($kg.s^{-1}$).

R_T est ainsi la somme de plusieurs résistances (équation 2), avec R_m la résistance intrinsèque de la membrane et R_c correspond à la résistance additionnelle due aux divers processus de colmatage. Cette résistance due au colmatage (R_c) peut être dissociée entre un colmatage de surface R_g (gâteau et ou couche de polarisation) et un colmatage dans les pores, R_{int}

(colmatage interne). Le colmatage interne peut lui être causé par du blocage de pores **R_p** et une adsorption dans les pores **R_{ads}**. Cette adsorption peut être le fruit d'une adsorption de matières organiques **R_{org}** et/ou de composés minéraux (**R_{min}**). Si on fait l'hypothèse d'une **succession en série** de ces résistances, l'écriture de la résistance totale devient :

$$R_T = R_m + R_c = R_m + R_g + R_{int} = R_m + R_g + R_p + R_{org} + R_{min} \quad \text{Eq. 2}$$

Afin de s'affranchir de la température à laquelle la séparation est effectuée, les résultats sont peuvent être rapportés à la température de référence (20 °C) par l'équation (3) suivante (AIMAR P. *et al.*) :

$$\frac{J_w(T)}{J_w(293.15)} = e^{\left(6.435 - \frac{1885}{T}\right)} \quad \text{Eq. 3}$$

T : Température en °Kelvin

On soulignera le caractère empirique de cette relation qui n'est pas qu'une correction de la viscosité en fonction de la température.

II- Objectifs du travail

Le travail est ciblé sur deux étapes principales de séparation :

- la première concerne l'étape de clarification des digestats liquides issus de l'étape de séparation post-digestion. Cette étape permettra d'éliminer les dernières matières en suspension et donc d'opérer une désinfection des solutions (permettant ainsi un arrêt indirect d'une re-fermentation possible) mais aussi d'éliminer une partie des matières colloïdales en fonction du seuil de coupure choisi.
- la seconde concerne l'étape de dessalement du filtrat obtenu par clarification membranaire. Ce dessalement sera étudié au travers des opérations de nanofiltration pour notamment séparer les sels polyvalents des composés monovalents), d'osmose inverse (pour un dessalement poussé).

Ces étapes de séparation se placent en alternative d'une étape de traitement d'affinage des effluents liquides par voie biologique.

Leur intérêt est de récupérer un flux d'eau désinfectée le plus conséquent possible pour réutilisation en eau de lavage par exemple mais aussi d'envisager (i) le dessalement de l'eau pour une réutilisation noble (ii) la récupération de composés ioniques ayant une valeur agronomique reconnue (sels d'azote, phosphates mais aussi Potassium, Calcium, Magnésium, ...).

La figure 6 illustre la place des opérations membranaires dans la filière de traitement et de valorisation des digestats issus de la fermentation.

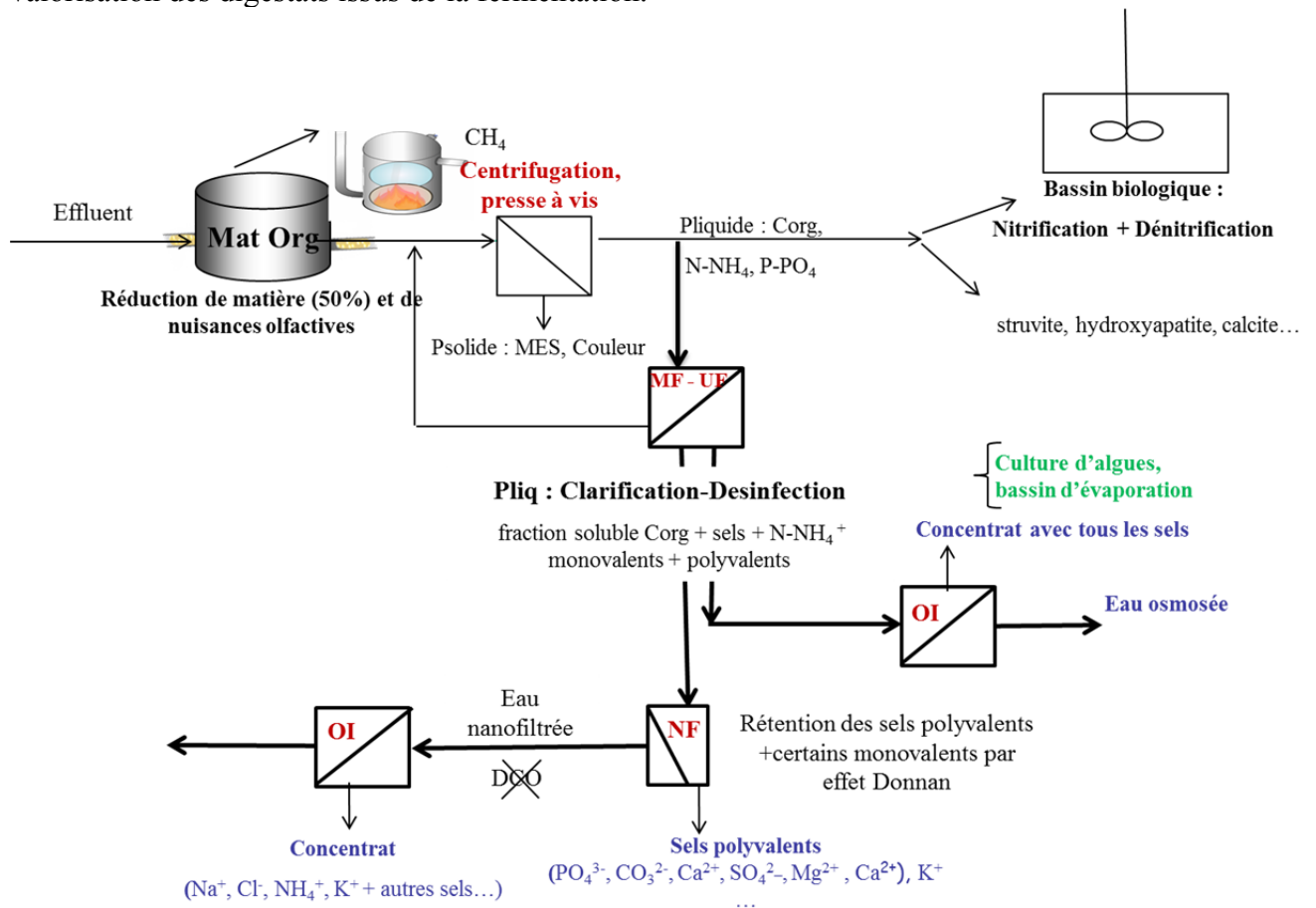


Figure 6 : Place des procédés membranaires en traitement d'affinage des effluents d'élevage

III- Matériels et méthodes :

3.1 Origine et composition moyenne des digestats

Les suspensions utilisées pour toutes les expériences sont des phases liquides issues de digestats de fermentation anaérobie de déchets agricoles, voire urbains. Ces suspensions ont été recueillies par le partenaire IRSTEA Rennes. Cinq exploitations, de différents territoires français, ont été initialement sélectionnées afin de représenter un large panel de digestats.

Les usines de digestion utilisent chacune des déchets propres à leurs demandes : les déchets verts et biodéchets (**BIOD**), les déjections animales et déchets d'industries agro-alimentaires (**TERR**), du lisier (**AGRI 2**), du fumier (**AGRI 1**), des ordures ménagères et des biodéchets (**OMR**). Le digestat liquide des effluents a été obtenu après séparation mécanique (les techniques de séparation de phase sont différentes selon les sites).

BIOD traite 21000 tonnes de biodéchets (FFOM, Papiers-cartons, déchets verts), 2000 tonnes de déchets tiers, et 1300 tonnes de graisses. Le digestat, BIOD, correspond au produit final d'un traitement correspondant une digestion par voie humide thermophile Valorga (avec une homogénéisation par biogaz au sein d'un digesteur de 3100 m³ pour un temps de séjour de 21 jours). La phase liquide du digestat est obtenue après une séparation en trois étapes successives : pressage, tamisage et centrifugation. Pour information, le biogaz quant à lui est valorisé en co-génération par production de chaleur qui sert en partie à tempérer les digesteurs de la station.

L'exploitation qui traite le plus de déchets organique est TERR. Elle peut traiter jusqu'à 38000 tonnes de lisiers de porcs et 37000 tonnes de déchets d'industries agroalimentaire. Les digestats (TERR) sont formés par digestion par voie humide mésophile (38°C) dans deux digesteurs de 3000 m³, un post digesteur de 3000 m³. La phase liquide des digestat est obtenue par centrifugation, elle correspond au centrifugat. Pour faciliter la séparation de phase solide/liquide un coagulant chimique est ajouté en amont de centrifugation. Le biogaz est valorisé en co-génération pour chauffer les digesteurs, l'unité d'hygiénisation, et le post-traitement des digestats.

AGRI 1 traite par an, 6000 tonnes de fumiers bovins et 300 tonnes de déchets. Ils subissent une digestion mésophile de 60 à 70 jours dans un digesteur Agrikomp de 1500 m³. La phase liquide, AGRI 1, est recueillie après un cheminement de séparation par vis sans fin affiné par tamisage. La phase liquide est stockée dans une fosse de 2950 m³ jusqu'à épandage (elle est alors soutirée après agitation). Le biogaz est valorisé en co-génération par production de chaleur pour eau chaude et chauffage de trois maisons et du bureau de l'exploitation. Cette suspension sera éliminée de notre campagne d'essais pour cause de comportement rhéologique non compatible avec une filtration sur membranes.

AGRI 2 comparé à AGRI 1 traite une gamme de déchets plus variée, soit 1900 tonnes par an de fumiers bovins mais également 4400 m³ et 1800 m³ de lisiers bovins et porcins, 1000 tonnes par an de déchets issues de céréales, ensilage et d'industries agroalimentaires dont 1450 m³ sont sous forme liquide (AGRI 2). La digestion est toujours mésophile mais le

digesteur Agrikomp est plus petit 1000 m³ entraînant ainsi un temps de séjour plus court soit 30 à 40 jours. Le même post-traitement que AGRI 1 est employé mais avec une fosse de stockage plus petite 2300 m³.

Les échantillons BIOD, TERR, AGRI 1 et AGRI 2 (10 litres respectivement) ont été réceptionnés au sein de l'IEM afin d'être étudiés et stockés à 4°C avant toute utilisation expérimentale.

Le digestat liquide OMR issu d'une digestion de déchets ménagers (OMR) a été éliminé de notre travail du fait de l'absence réelle de séparation de phases en sortie de méthaniseur et de la faible teneur en azote et phosphore des digestats.

Le tableau 1 donne les principales caractéristiques de ces suspensions.

Tableau 1 : Principales caractéristiques des digestats liquides

		AGRI 1	AGRI 2	TERR	BIOD
		LIQUIDE	LIQUIDE	LIQUIDE	LIQUIDE
pH	Moyenne	8,2	7,9	8,3	8,4
	CV (%)	2,2	1,7	1,0	1,0
MS (%)	Moyenne	13,4	4,3	1,5	5,8
	CV (%)	10,0	0,9	13,1	15,0
MO (%MB)	Moyenne	8,0	2,8	0,8	3,4
	CV (%)	7,5	5,0	21,0	10,0
CT (g C/kg MB)	Moyenne	46,8	17,0	8,0	23,7
	CV (%)	9,9	10,5	15,8	17,9
Csol (g C/kg MB)	Moyenne	17,3	5,4	6,9	7,5
	CV (%)	45,2	13,8	14,1	17,5
NTK = NT (g N/kg MB)	Moyenne	8,2	4,2	5,3	4,4
	CV (%)	10,3	3,9	11,4	12,1
N-NH4+ (g N/kg MB)	Moyenne	4,9	2,9	4,6	2,3
	CV (%)	12,8	8,7	11,2	10,0
Norg (g N/kg MB)	Moyenne	3,4	1,3	0,7	2,1
	CV (%)	8,7	10,2	17,3	14,4
N sol (g N/kg MB)	Moyenne	3,7	3,1	6,2	3,1
	CV (%)	19,2	20,0	14,9	12,3

3.2 Techniques d'analyses

3.2.1. Etude Rhéologique des suspensions

Le comportement rhéologique des suspensions réceptionnées a été évalué pour identifier un domaine de filtrabilité directe (à 20°C) et ainsi connaître les besoins de conditionnement de ces suspensions avant filtration (par centrifugation poussée et/ou conditionnement chimique). L'appareil utilisé est un rhéomètre de type Couette Anton Paar (Faculté de pharmacie, Montpellier). La viscosité a été suivie grâce au système de mesure DG27-SN18874; d=0 mm, par l'application de RHEOPLUS/32 V3.40 21004464-33024 sur le dispositif MCR301 SN80595052; FW3.40D090210; Slot2 et du module TU1=C-PTD200+H-

PTD200-SN80597988-81086016, avec une vitesse de cisaillement $d(\gamma)/dt = 0.01-10\ 000\ 1/s\ \log$.

3.2.2 Mesures des critères de pollution

Les digestats liquides bruts, les rétentats et les perméats ont été analysés au cours des différentes manipulations. Les analyses, listées dans le tableau 2, ont été effectuées conformément aux méthodes analytiques standard pour caractériser la qualité des eaux diverses (APHA et coll., 2005).

Tableau 2 : Méthodes normalisées (AFNOR, 1994)

Paramètres	Méthodes	Références
Matière en suspension (MES)	Centrifugation 10 ml pour 10 min 1258g et 105°C 2h	(APHA,1995)
Matière volatile en suspension (MVS)	Echantillon MES à 550°C 2h	(APHA,1995)
Demande chimique en oxygène (DCO)	2mL dans tube prêt à l'emploi, 150°C 2 h/ Spectrophotométrie	0-1500, 0-150, 0-40 mg/L (APHA,1995)
pH, conductivité	pH-mètre, sonde multi-paramètre	(HACH/2500)
Polysaccharides et protéines /acides humiques	Méthodes colorimétriques	(Duboi et al., 1956) (Lowry et al.,1951)
Carbone organique total (COT)	COT-mètre	(APHA)
Couleur	Balayage spectrophotomètre	
Cations Anions	Absorption atomique Chromatographie ionique	

a- Grandeurs conventionnelles pour la mesure de pollution

La DCO est la quantité d'oxygène, exprimée en mg O₂/L, consommée par les matières oxydables dans les conditions de l'essai fixées par les normes (NF T 90 101). Les mesures de la demande chimique en oxygène (DCO) sont réalisées en utilisant des kits prêts à l'emploi de marque Merck Spectroquant. Différentes gammes de mesure ont été utilisées selon les dilutions faites 0 à 150 mg O₂/L, 0 à 1500 mg O₂/L, 0 à 15000 mg O₂/L.

La matière organique est oxydée en milieu acide (H_2SO_4) par du bichromate de potassium introduit en excès, en présence de sulfate d'argent (catalyseur) et de sulfate de mercure (pour éviter d'éventuelle interférence avec les ions chlorures). Après deux heures de chauffe à 150°C (minéralisation), le dosage de l'excès de bichromate de potassium à l'aide d'une solution titrée de sel de Mohr (solution de fer ferreux et d'ammonium) et en présence de ferroïne (indicateur coloré) permet de déterminer la valeur de la DCO par lecture au spectrophotomètre portatif le HACH 2500.

Le dosage du carbone total est réalisé avec un analyseur Shimadzu TOC-V CSH/CSN par le principe d'une oxydation à haute température (combustion). Le dioxyde de carbone formé est détecté par un analyseur à infrarouge à double faisceau. L'échantillon dilué est prélevé par un passeur et injecté à l'aide d'une seringue. L'échantillon est préalablement décarboné par acidification (acide chlorhydrique à 2 N) et barbotage à l'oxygène pendant 5 minutes dans le but d'éliminer totalement le carbone inorganique sous forme de dioxyde de carbone. La mesure de carbone organique total (COT) est effectuée selon la norme ISO 8245 : 1999.

Le degré d'oxydation est calculé en utilisant le COT et la DCO de la fraction soluble :

$$Ox = \frac{DCOs}{COTs}$$

Ox = degré d'oxydation

DCOs = DCO sur la fraction soluble des boues (g/L)

COTs = COT sur la fraction soluble des boues (g/L)

Ce rapport représente la disponibilité du carbone organique comme source d'énergie. Un rapport DCO/COT faible représente un état plus oxydé du carbone organique pour lequel le carbone est moins facilement disponible comme source d'énergie (Qasim & Chiang, 1994).

Les matières en suspension (MES) des digestats liquides bruts ont été mesurées par centrifugation (SORVALL SUPER T21) d'un échantillon de 10 ml pendant 10 min à 1258 g, le surnageant a été éliminé et le culot a été récupéré soigneusement et mis à l'étuve (VWR) à 105°C jusqu'à masse constante (en général pendant 12 h). Les MES des filtrats ont été faites par méthode de filtration d'un volume connu. Les matières très volatiles (AGV) se volatilisent à une telle température, ils ne sont donc pas pris en compte dans la mesure. Le solide séché est ensuite calciné dans le four (NABERTHERM Controller B170) à 550°C pendant 2 h. Après refroidissement, le creuset est de nouveau pesé : il ne reste plus que la matière minérale, par différence avec les matières sèches, la masse de matière volatile à 550°C est obtenue. Les relations suivantes permettent le calcul des MES et MVS.

$$[MES] = \frac{M1 - Mc}{V} * 1000$$

$$[MVS] = \frac{(M1 - Mc) - (M2 - Mc)}{V} * 1000$$

Mc : Masse de la coupelle en aluminium ou creuset (g)

M₁ : Masse du résidu sec après 24 heures de séchage à 105°+ Mc (g)

M₂ : Masse du résidu sec après 2 heures de calcination à 550°C + Mc (g)

V : Volume de digestat centrifugé (cm³)

[MES] : Concentration en MES (g/L)

[MVS] : Concentration en MVS (g/L)

Les matières sèches (MS) des digestats liquides bruts et filtrats ont été mesurées par évaporation à l'étuve (VWR) à 105° C d'une masse connue jusqu'à stabilisation de celle-ci (qui peut durer 24 h). Le solide séché est ensuite calciné dans le four (NABERTHERM Controller B170) à 550°C pendant 2 h donnant ainsi les matières volatiles (MV). Après refroidissement, le creuset est de nouveau pesé : il ne reste plus que la matière minérale.

$$[MS] = \frac{M1 - Mc}{M1 - Mc} * 1000$$

$$[MV] = MS - \frac{(M2 - Mc)}{(M1 - Mc)} * 1000$$

Mc : Masse de la coupelle en aluminium ou creuset (g)

M₁ : Masse du résidu sec après 24 heures de séchage à 105°+ Mc (g)

M₂ : Masse du résidu sec après 2 heures de calcination à 550°C+ Mc (g)

M_i : Masse initiale en suspension + Mc (cm³)

[MS] : Concentration en MS (g/L)

[MV] : Concentration en MS (g/L)

b- Analyses biochimiques

Les protéines et acides humiques sont dosés par la méthode de Lowry modifiée (Frolund et *al.*, 1995) car dans la méthode de Lowry, les substances humiques interfèrent lors de la lecture au spectrophotomètre HITACHI U-2001 (à 750 nm).

Cette méthode est basée sur la mesure du développement de couleur en présence et en l'absence de CuSO₄. En milieu alcalin, les atomes d'azote des liaisons peptidiques se complexent avec les ions Cu²⁺. Donc il y a réduction des ions Cu²⁺ en ions Cu⁺ et oxydation des acides aminés. Les ions formés réduisent ensuite le complexe acide phosphotungstique/acide phosphomolybde contenu dans le réactif de Folin. Le réactif de Folin réduit donne une coloration bleu pâle.

En présence de CuSO₄, aussi bien les protéines que les substances humiques sont dosées. En l'absence de CuSO₄, le développement de couleur est dû aux composés humiques et aux acides aminés, alors que la coloration développée par le BSA est réduite de 20% (Frolund et *al.*, 1995). A partir des absorbances lues, il est possible de déterminer l'absorbance des protéines et des substances humiques :

$$\text{Abs totale}_{(\text{avec CuSO}_4)} = \text{Abs protéines} + \text{Abs substances humiques}$$

$$\text{Abs blind}_{(\text{sans CuSO}_4)} = 0,2 * \text{Abs protéines} + \text{Abs substances humiques}$$

$$\text{Abs protéines} = 1,25 * (\text{Abs totale}_{(\text{avec CuSO}_4)} - \text{Abs blind}_{(\text{sans CuSO}_4)})$$

$$\text{Abs substances humiques} = \text{Abs totale}_{(\text{sans CuSO}_4)} - 0,2 * \text{Abs protéines}$$

Les concentrations en protéines et en substances humiques sont établies à partir de gammes étalons de concentration : 20, 40, 80, 100 mg/L réalisées respectivement avec du sérum albumine bovin (Sigma A7906) et des acides humiques (Fluka 53680). Les résultats sont donc exprimés en gramme équivalent de SAB par litre (g eqSAB/L) pour les protéines et en gramme équivalent de AH par litre (g eqAH/L) pour les acides humiques. L'erreur de mesure est de 5% pour la concentration en protéines solubles.

La teneur en sucres est déterminée par la méthode à l'anthrone (Dreywood, 1946). Le dosage permet de mesurer les sucres totaux réducteurs et plus précisément les fonctions carbonyles. Il se produit une déshydratation intramoléculaire des oses à chaud en milieu acide. Ainsi les dérivés furfuraliques obtenus se condensent avec l'anthrone pour donner une coloration verte.

Dans des tubes à essai sont introduits 1 mL d'échantillon dilué et 2 mL de réactif à l'anthrone (2% d'anthrone dans H₂SO₄, solution non conservable). La réaction est bloquée en plongeant les tubes dans de la glace. Ensuite les échantillons sont plongés dans un bain marie d'eau à 90°C pendant une durée précise de 10 minutes. A nouveau la réaction est bloquée dans un bain d'eau glacée. L'absorbance des échantillons est mesurée par un spectrophotomètre HITACHI U-2001, à la longueur d'onde de 625 nm.

Une gamme étalon de glucose de concentration : 20, 40, 60, 80, 100 mg/L est réalisée. Les résultats sont donc en gramme équivalent de glucose (g egGluc/L). L'erreur de mesure est de 2%.

Le dosage des cations (NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺) a été déterminé par chromatographie ionique, qui correspond à la séparation des ions par échange ionique. Cette méthode nécessite une dilution et une préfiltration des échantillons (filtre seringue accell plus QMA de Waters) avant injection au chromatographe pour éliminer toutes traces de protéines qui pourraient interférer. Les concentrations en anions (Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃³⁻...) quant à eux sont déterminés par absorption atomique de flamme. Les analyses ont été faites dans deux laboratoires distincts et ont montré une bonne répétabilité des résultats entre eux.

La couleur absorbante des perméats est analysée par un spectrophotomètre SHIMADZU modèle UV-2401 TC sur un large balayage en longueur d'onde couvrant l'ultraviolet jusqu'au visible (0-600 nm).

Remarque : Pour les analyses de la MO et biochimiques les suspensions ont été toutes diluées d'un facteur minimum de 10.

3.3 Montage expérimental

3.3.1. Centrifugation

Au regard d'une quantité importante de matières en suspension dans les suspensions de certains digestats liquides, un prétraitement par centrifugation a pu s'imposer pour éviter tout bouchage des installations lors de la filtration. Le digestat liquide a alors été centrifugé à 1258 g (ce qui équivaut à 4500 rpm) pendant 10 min à 20°C avec une centrifugeuse

SORVALL SUPRE T21 de Kendro Laboratory Products (valeurs proches des applications de centrifugation en traitement des eaux et boues, 2000-4000 g).

3.3.2. Clarification des suspensions par Microfiltration-Ultrafiltration

Les expériences de filtration ont été menées dans un pilote de filtration, à l'échelle laboratoire, développé au sein de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier 2 (équipe Génie des procédés membranaires (GPM)). Il supporte différentes membranes : des membranes céramiques tubulaires de 25 cm de longueur et de 6 cm de diamètre interne, des membranes disques de 10 cm de diamètre soit minérales, soit organiques. La filtration peut être opérée en mode frontal ou tangentiel. La figure 7 donne une illustration du pilote de clarification et de membranes de séparation (MF ou UF).

Dans notre étude, les membranes utilisées sont des membranes minérales mono-tubulaires, de structure asymétrique, en Al_2O_3 avec une couche active de TiO_2 (Société TAMI).

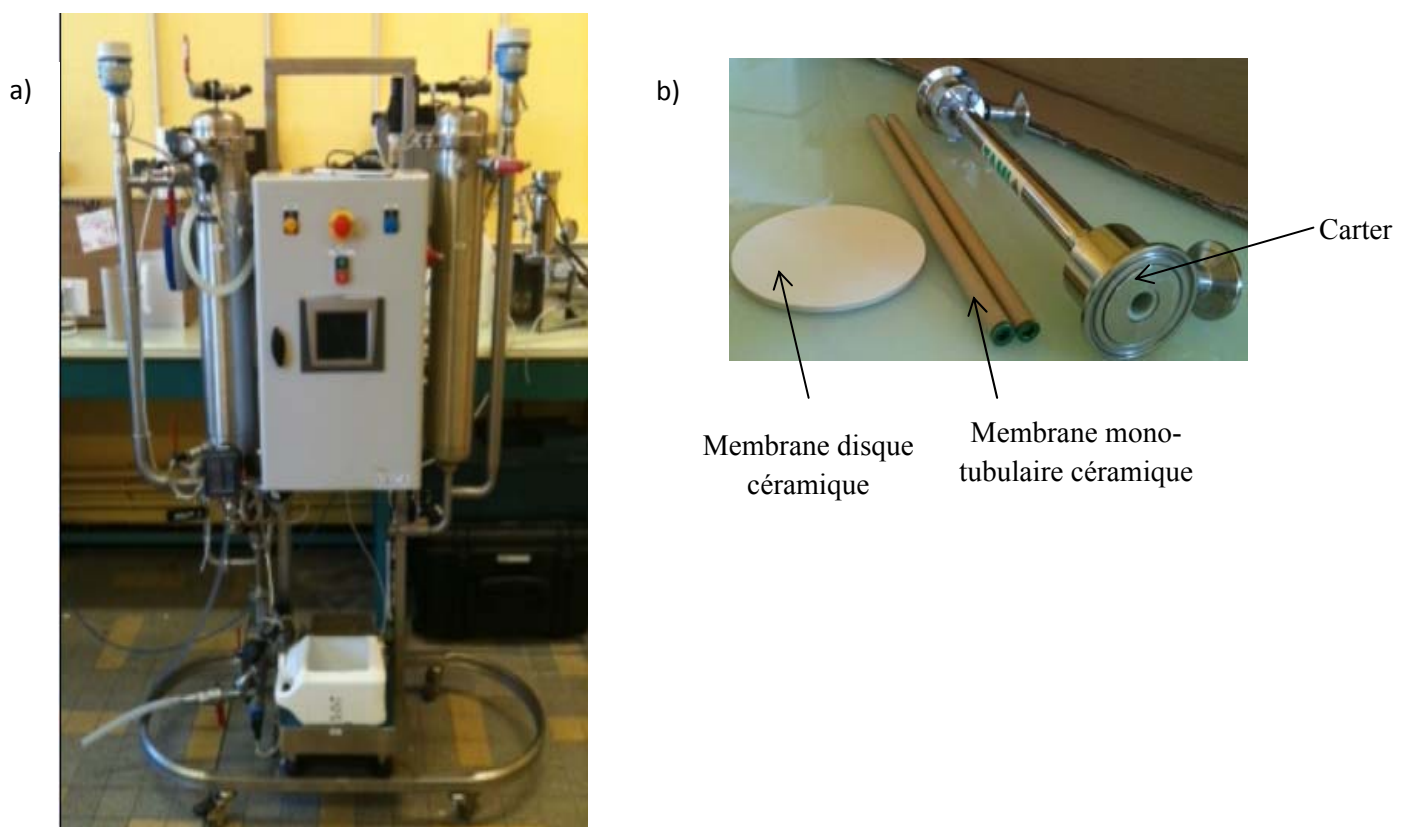


Figure 7 : Photos du pilote de clarification (a), et photos de membranes et carter (pour membrane mono-tubulaire) (b)

Les membranes céramiques par rapport aux organiques ont été choisies en raison de leurs propriétés de résistance chimique, thermique et mécanique importantes. Le choix des seuils de coupure (300, 50, 8 et 1 kD) permet de tester une large plage du domaine de l'ultrafiltration. Ces membranes présentent une surface de filtration de 47.12 cm^2 et sont étanchéifiées aux extrémités (Fig. 7 b).

Tableau 3 : Caractéristiques des membranes d'UF

Membrane mono-tubulaire céramique				
Caractéristique de rétention	1 kD	8 kD	50 kD	300 kD
Perméabilité hydraulique à l'eau L/(m ² .h.bar)	10.63	24.34	145.94	210.39
Reynolds	16 670			

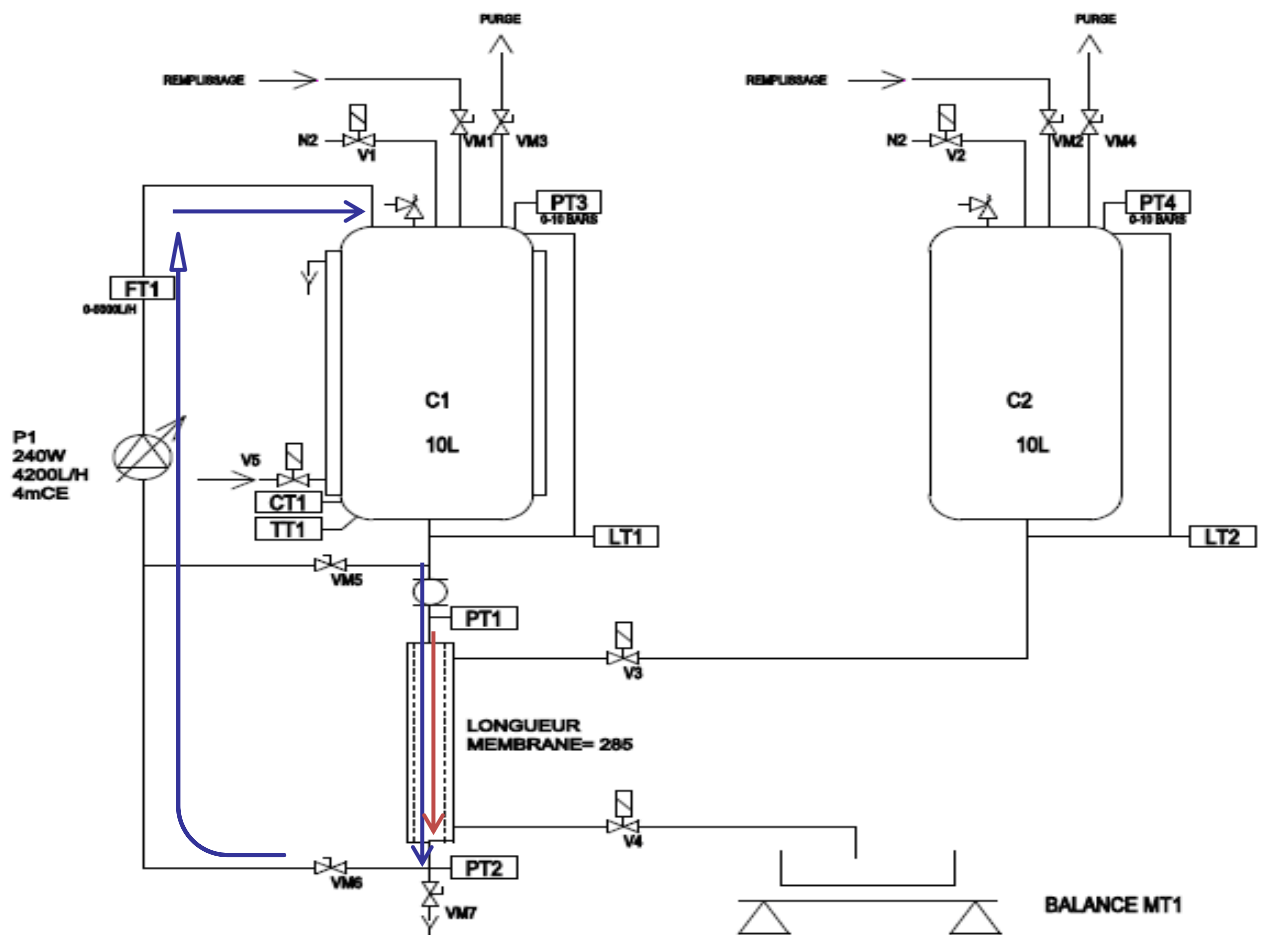


Figure 8 : Schéma PID du pilote de clarification

Identification des composants :**VM** : vanne manuelle**V1** : vanne automatique**FT** : Débit dans la boucle (débitmètre : Flow Transmitter)**CT** : Conductivité (conductimètre : Conductivity Transmitter)**P1** : pompe ou circulateur**PT** : Pression (capteurs de pressions : Pressure Transmitter)**LT** : Niveau (sondes de niveau : Level Transmitter)**TT** : Température (sonde température)**MT1** : Masse (balance)**PDC** : Perte De Charge (PT1-PT2)**Delta** : Ecart de poids (écart rafraichit toutes les 5sec entre un poids P et poids P+5s, exprimé en gr/h)

La figure 8 illustre le fonctionnement du pilote. La suspension placée dans le réservoir d'alimentation d'une contenance de 10 litre (**C1**), peut être soit filtrée en mode tangentiel lorsque la pompe centrifuge (**P1**) est en marche (vannes manuelles **VM5** et **VM6** ouvertes) exerçant une circulation du fluide dans la boucle de recirculation (tracé bleu) ou par filtration frontale sans allumage de la pompe et par fermeture de ces deux vannes (tracé rouge), voire avec seulement VM5 ouverte avec la pompe de circulation en marche pour éviter toute décantation dans le bac réservoir.

Au cours de la filtration, l'électrovanne **V4** est ouverte permettant ainsi le passage du perméat. La masse cumulée de perméat est quantifiée au cours du temps par le biais d'une balance **MT1** (précision au dixième de gramme). Le bac réservoir est mis en pression par contrôle automatique (électrovanne Burkert VM1) avec de l'air comprimé. Des manomètres sont placés en entrée et sortie du module membranaire (**PT1**) et (**PT2**). Ils permettent la mesure en ligne (i) de la perte de pression longitudinale dans le module et (ii) de la pression transmembranaire de filtration (PTM).

La filtration s'est déroulée en mode tangentiel, à une température de 20° C, sous une pression transmembranaire constante de 1 bar. La température est régulée par circulation d'eau du robinet dans la double enveloppe du bac de stockage C1.

La vitesse de circulation a été imposée dans un intervalle de 2 à 2,7 m/s, soit un nombre de Reynolds d'environ 16 700 en circulation d'eau. Cette valeur de Reynolds reste néanmoins très dépendante de la viscosité des suspensions à filtrer.

Afin de garantir des conditions constantes de fonctionnement, le système est équipé de dispositifs automatisés d'acquisition-contrôle pour le suivi et l'enregistrement des mesures on-line de PTM (**PT1, 2**), de la conductivité (**CT1**), du débit en perméat (**MT1**), du débit de recirculation (**FT1**), de la température (**TT1**), du niveau de liquide dans C1 (**LT1**) (Fig. 9).

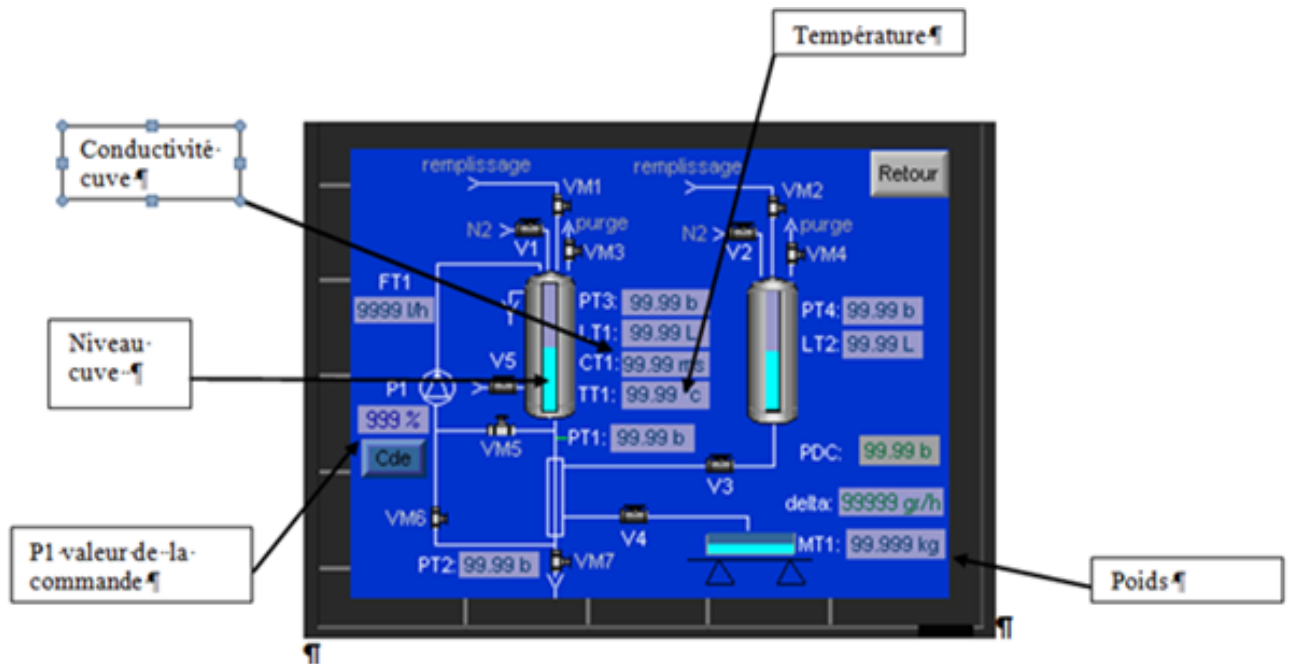


Figure 7 : Synoptique du pilote de filtration

Pour des raisons techniques : possibilité de cavitation de la pompe de recirculation (par la présence de bulles d'air qui pourraient rester piégées dans les canalisations ou par un niveau très bas en liquide dans la C1) et de dissipation d'énergie, la cuve C1 doit être remplie avec un volume de suspension supérieur à 2 L.

Trois types d'effluents liquides ont été traités dans ce travail: BIOD 1, BIOD 2 et TERR dont les caractéristiques globales sont citées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Caractéristiques des digestats liquides traités

	BIOD 1		BIOD 3		TERR
	Digestat liq	Centrat	Digestat liq	Centrat	Digestat liq
DCO (g/L)	78.02	25.79	-	65.92	14.75
COT (g/L)	80	5.95	-	3.34	4.51
MS (g/L)	38.06	22.49	65.8	37.32	21.92
MV (g/L)	13.28	14.79	-	27.72	14.8
MES (g/L)	23		28	13.33	4.33
MVS (g/L)	0.97	0.1	0.09	0.33	0.1
pH	8.43	8.38	7.88	7.59	8.32
Conductivité (mS/cm)	-	15.7	-	16.5	36.1

Avant leur traitement par filtration, les effluents de type BIOD ont été centrifugés pour éliminer les plus grosses particules. Tous les effluents ont été stockés à 4°C avant traitement de clarification.

Avant chaque opération de filtration, la perméabilité à l'eau distillée des membranes a été mesurée et la résistance intrinsèque de la membrane (R_m) déterminée pour s'assurer de l'efficacité du protocole de nettoyage et garantir un état standard des membranes avant utilisation.

3.3.3 Identification des origines du colmatage membranaire

Après chaque expérience, les membranes ont été lavées par procédure spécifique (Lebègue, 2008) pour (i) retrouver leur état standard et (ii) identifier les origines du colmatage membranaire.

Les membranes ont ainsi été lavées par nettoyage hydraulique à l'eau (rinçage sous l'eau du robinet), suivi de lavages statiques par trempage de la membrane dans des solutions alcalines puis acides (lavage chimique). Le lavage alcalin est fait d'une solution de soude (soude à 0.5 M) trempage pendant 2 h à 70°C ; il est suivi d'un rinçage à l'eau ; le lavage acide (acide citrique à 2 %_{p/v}) est réalisé dans les mêmes conditions de temps et de température, la membrane est alors rincée à l'eau distillée. La solution basique permet de décoller de la membrane les molécules à prépondérance organique et biologique (biofouling). L'acide est utilisé pour solubiliser les couches d'entartrages au calcium, tartre, et les dépôts d'hydroxydes-oxydes métalliques : Fe, Al, Mn, qui peuvent pénétrer plus ou moins profondément (colmatage interne), voire venir contaminer le côté perméat (scaling). Le nettoyage à chaud permet d'améliorer son efficacité. Un rinçage à l'eau est indispensable après chaque étape de lavage pour éviter que les réactifs se neutralisent.

Après chaque étape de lavage (rinçage à l'eau, lavage basique, lavage acide), la résistance hydraulique de la membrane à l'eau distillée est mesurée. Les variations de résistances obtenues après chaque étape permettent le calcul de la résistance due au dépôt externe, à l'accumulation interne de matières organiques et de matières minérales.

La résistance externe sera obtenue en soustrayant la résistance totale mesurée en fin de filtration avec celle obtenue après rinçage sous filet d'eau.

Avant de procéder au lavage chimique, la membrane peut être essuyée avec un tissu pour éliminer un dépôt collé à la membrane (biofilm). La résistance du biofilm correspond à la différence de résistance hydraulique du milieu avant et après essuyage.

La résistance hydraulique due aux composés adsorbés et/ou ayant provoqué un blocage de pores est déterminée après lavage chimique. La résistance de la couche d'adsorption est obtenue en soustrayant la résistance mesurée après l'étape de lavage chimique à celle obtenue après rinçage ou essuyage.

La figure 10 illustre les différentes étapes de lavage et la mesure des résistances associées.

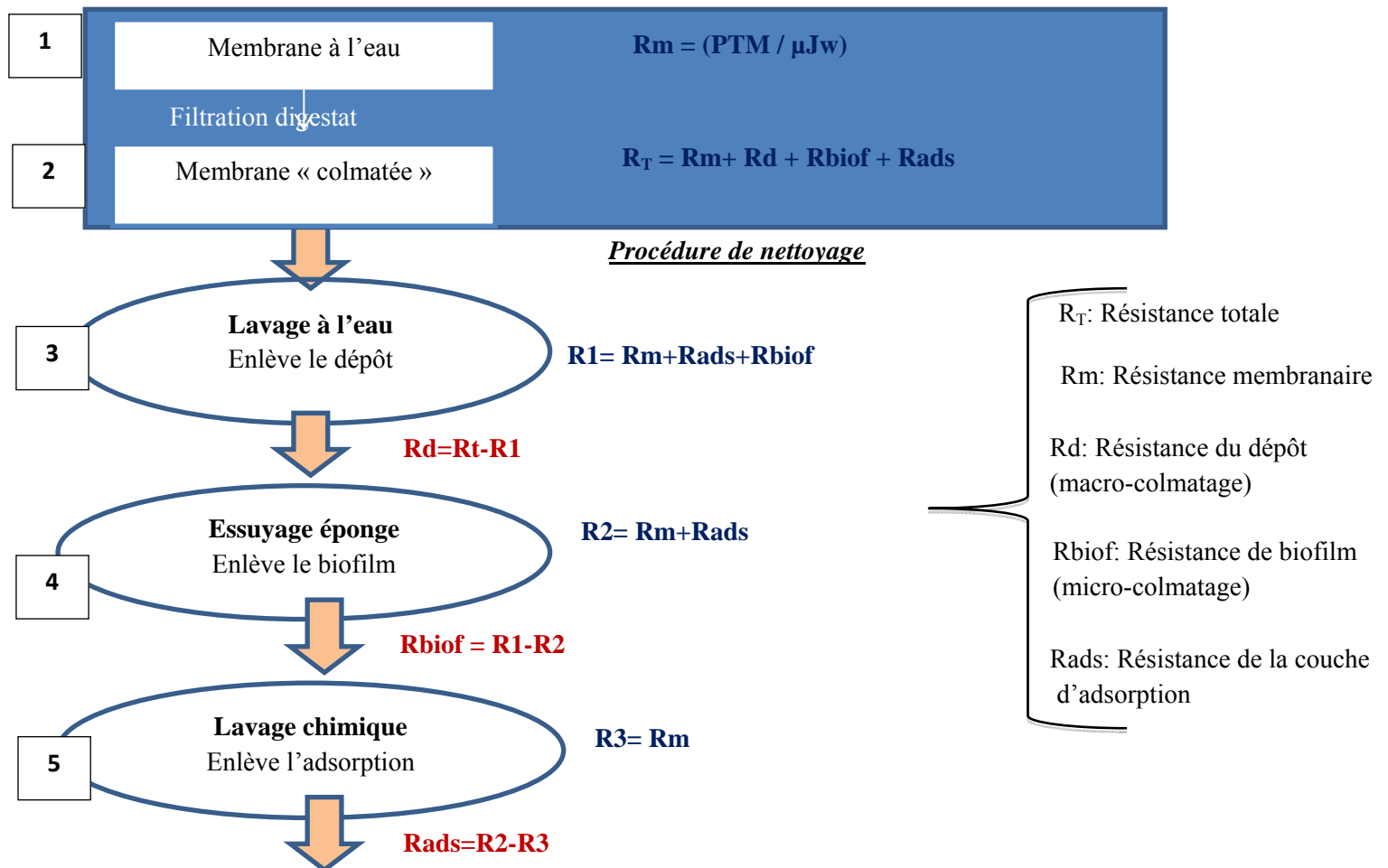


Figure 8 : Schéma explicatif du calcul des résistances après les étapes de filtration et lavages de la membrane

Remarques:

- Au cours des manipulations, l'essuyage n'a pas été réalisé du fait de la configuration de la membrane (tubulaire) car cette étape s'est avérée abrasive pour la couche filtrante. De plus, des précédentes études ont démontré que le biofilm était inexistant ou peu significatif.
- L'analyse granulométrie Nanophox Windox 5 par méthode Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing (PCS) permettant de déterminer le profil large de la distribution des tailles des particules en suspension n'est pas une méthode appropriée pour les digestats car le milieu n'est pas stable. Ainsi, une autre méthode est actuellement en cours de développement au sein de l'IEM : chromatographie à exclusion stérique (SEC), avec un détecteur à diffusion de lumière renseignant sur la taille des molécules, et le réfractomètre sur la concentration. A ce jour une seule molécule de référence a été utilisée la BSA (sérum d'albumine bovin). D'autres molécules de références sont recherchées pour élargir la gamme des poids moléculaires et donc affiner l'étalonnage

