



HAL
open science

MEMBRANE PROCEEDS INTERESTS IN POST-TREATMENT OF LIQUID DIGESTATS AND CO-PRODUCTS IMPROVEMENT

Séverine Carretier

► **To cite this version:**

Séverine Carretier. MEMBRANE PROCEEDS INTERESTS IN POST-TREATMENT OF LIQUID DIGESTATS AND CO-PRODUCTS IMPROVEMENT. Chimie. Univ. Montpellier, 2014. Français. NNT: . tel-01697787

HAL Id: tel-01697787

<https://hal.umontpellier.fr/tel-01697787v1>

Submitted on 31 Jan 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par **UNIVERSITE MONTPELLIER 2**

**Préparée au sein de l'école doctorale Science des
procédés-Science des aliments
Et de l'unité de recherche Institut Européen des
Membranes (UMR 5635)**

Spécialité : Génie des procédés

Présentée par Séverine Carretier

**INTÉRÊTS DES PROCÉDÉS
MEMBRANAIRES DANS LE POST-
TRAITEMENT DES DIGESTATS
LIQUIDES ET VALORISATION DES
CO-PRODUITS.**

Soutenue le 12/11/2014 devant le jury composé de

M. Fabrice BÉLINE, Dicteur de recherche, Irstea Rennes	Rapporteur
M. Sylvain GALIER, Maître de conférences, LGC Toulouse	Rapporteur
Mme Diana GARCIA-BERNET, Ingénieure de recherche, INRA-lbe Narbonne	Examinatrice
M. Jean-Luc MARTEL, Expert traitement et valorisation biologique, Suez Environnement	Examineur
M. Marc HÉRAN, Professeur, IEM Montpellier	Directeur de thèse
M. Geoffroy LESAGE, Maître de conférences, IEM Montpellier	Co-encadrant de thèse

Sommaire

Sommaire	II
Liste des figures	VII
Liste des tableaux	XII
Notation	XIV
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I : ÉTAT DES CONNAISSANCES	7
I.1 DÉCHETS D'ÉLEVAGE : CARACTÉRISTIQUES ET TRAITEMENTS	8
I.1.1 Caractéristiques des lisiers bruts issus de l'élevage hors sol	9
I.1.2 Réglementation pour l'épandage	15
I.1.3 Procédés de stabilisation des déchets d'élevage	20
I.1.3.1 Le compostage	20
I.1.3.2 La digestion anaérobie	21
I.1.3.2.1 Principe de la digestion anaérobie	22
I.1.3.2.2 Minéralisation des digestats et impacts.....	24
I.1.4 Post-traitement des digestats	27
I.1.4.1 Post-traitement du digestat par procédé de séparation solide/liquide	27
I.1.4.1.1 Intérêt d'une déstabilisation chimique des digestats.....	28
I.1.4.1.2 Extraction du Phosphore de la phase solide.....	28
I.1.4.1.3 Conclusion partielle	29
I.1.4.2 Post-traitement de la phase liquide : Élimination de l'Azote et récupération du Phosphore	29
I.1.4.2.1 Élimination de l'Azote minéral.....	29

I.1.4.2.2 Élimination/Récupération du Phosphore de la phase liquide	33
I.1.5 Conclusion partielle	33
I.2 PROCÉDÉS MEMBRANAIRES : QUELQUES ÉLÉMENTS DE BASE	36
I.2.1 Séparation sur membranes poreuses de MF et UF.....	38
I.2.2 Séparation par NF	41
I.2.3 Séparation par OI	42
I.2.3.1 Evolution de la perméabilité en cours d’opération	43
I.2.3.2 Impact d’une filtration en mode tangentiel	45
I.2.3.3 Impact du facteur de concentration volumique (FCV)	47
I.2.4 Exemples de performances et limitations de procédés membranaires pour le traitement d’effluents.....	49
I.2.4.1 Opération de clarification par membranes poreuses	49
I.2.4.1.1 Sélectivité et efficacité de rétention	49
I.2.4.1.2 Rôle des choix opératoires sur l’évolution de la perméabilité	50
I.2.4.2 Opération de Nanofiltration et osmose inverse.....	52
I.2.4.3 Conclusion partielle	54
I.3 CONCLUSION	55
CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES	58
II.1 Origine et composition moyenne des digestats	59
II.2 Techniques d’analyses	62
II.2.1 Étude rhéologique des suspensions	62
II.2.2 Mesures des critères de pollution	63
II.2.2.1 Mesure de la teneur en molécules organiques globale	63
II.2.2.1.1 Demande chimique en oxygène (DCO).....	63
II.2.2.1.2 Carbone organique total (COT).....	64

II.2.2.1.3 Dosage des protéines et des acides humiques.....	66
II.2.2.1.4 Dosage des polysaccharides	67
II.2.2.2 Détermination de la quantité de matière.....	68
II.2.2.2.1 Mesure des matières en suspension et volatiles en suspension	68
II.2.2.2.2 Mesure des matières sèches et des matières volatiles.....	69
II.2.2.3 Quantification des sels minéraux.....	70
II.3 Unités pilotes de laboratoire	71
II.3.1 Prétraitements	71
II.3.1.1 Centrifugation.....	71
II.3.1.2 Tamisage.....	72
II.3.1.3 Conditionnement chimique des boues.....	72
II.3.2 Pilotes de laboratoire pour étudier les étapes de séparation sur membranes.....	74
II.3.2.1 Cellule Sartorius : Etude de la filtrabilité des suspensions en mode frontal	74
II.3.2.2 Pilotes de clarification	76
II.3.3 Pilote de nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI) : Extraction d'eau douce et concentration des composés ioniques	82
II.4 Protocole pour l'identification des origines du colmatage membranaire	87
II.4.1 Identification et quantification des phénomènes par lavages des membranes	87
II.4.2 Identification par observations microscopiques	90
II.5 Évaluation de la consommation énergétique	91
CHAPITRE III : CLARIFICATION DES FRACTIONS LIQUIDES DE DIGESTATS PAR ULTRAFILTRATION	93
III.1 Caractérisation des digestats	94
III.1.1 Mesure des critères globaux représentatifs du potentiel polluant des digestats.....	94
III.1.2 Viscosité des digestats.....	96

III.2 PERFORMANCES DE SEPARATION En fonction du seuil de coupure des membranes et de l'origine des digestats	98
III.2.1 Sélectivité des membranes	99
III.2.1.1 Elimination des fractions organiques	99
III.2.1.2 Rétention des composés minéraux en solution	103
III.2.2 Evolutions des perméabilités au cours des filtrations	106
III.3 Influence des paramètres opératoires sur LES performances de séparation.....	114
III.3.1 Influence de la pression transmembranaire	114
III.3.2 Influence de la concentration des suspensions à clarifier et du facteur de concentration volumique (FCV).....	115
III.3.2.1.1 Influence de la concentration initiale du digestat	115
III.4 Influence du conditionnement.....	120
III.5 Comparaison des séparations en mode frontal et tangential	123
III.6 APPROCHE INDUSTRIELLE.....	124
III.6.1 Approche énergétique.....	124
III.6.2 Surface membranaire.....	126
III.7 CONCLUSION	128
CHAPITRE IV : EXTRACTION D'EAU DOUCE ET CONCENTRATION DE COMPOSÉS IONIQUES DES DIGESTAS ULTRAFILTRÉS	130
IV.1 CARACTÉRISTIQUES MOYENNES DES DIGESTATS APRÈS UF	131
IV.2 ETUDE DES PERFORMANCES DE SEPARATION A FCV DE 1	134
IV.2.1 Étude de la sélectivité des membranes vis-à-vis des composés en solution	134
IV.2.1.1 Rétention de la matière organique	134
IV.2.1.2 Rétention en sels	136
IV.2.2 Évolution de la perméabilité des membranes	140
IV.2.2.1 Rôle de la nature des solutions à traiter	140

IV.2.2. Réversibilité du colmatage.....	142
IV.2.3 Influence des conditions opératoires.....	144
IV.2.3.1 Rôle du mode de filtration	144
IV.2.3.2 Rôle de la température	146
IV.2.3.2.1 Rétention des espèces ioniques	146
IV.2.3.2.2 Rétention des matières organiques.....	147
IV.2.3.2.3 Perméabilité	147
IV.2.3.3 Rôle de la pression effective	148
IV.2.3.3.1 Rétention des espèces ioniques	148
IV.2.3.3.2 Perméabilité	150
IV.2.3.4 Influence d'une neutralisation.....	150
IV.3. INTERET POTENTIEL DU COUPLAGE NF+OIHP (FCV = 1).....	156
IV.4 INFLUENCE DU FACTEUR DE CONCENTRATION VOLUMIQUE FCV	158
IV.4.1 Sélectivité des membranes en fonction du FCV	159
IV.4.2 Perméabilité des membranes en fonction du FCV.....	163
IV.4.3 Analyse du colmatage	166
IV.3.4.2.3 Analyse du colmatage par couplage microscope électronique à balayage avec spectrométrie de dispersion d'énergie (MEB-EDX).....	172
IV.5. APPROCHE INDUSTRIELLE	173
IV.5.1 Approche rejet/environnement.....	173
IV.5.2 Approche énergétique	175
IV.5.3 Surface membranaire	178
IV.6 CONCLUSION.....	181
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	184
ET PERSPECTIVES.....	184

CONCLUSION GÉNÉRALE	185
PERSPECTIVES.....	189
Production scientifique.....	191
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	192
ANNEXES	211
Annexe II.1 : Digestats liquides étudiés.....	212
Annexe III.1 : Comportement rhéologique des digestats traités	213
Annexe III.2 : Conditionnement des digestats BIOD et TERR	214
Annexe IV.1 : Comparaison perméabilités en OI frontal/tangentiel.....	216
Annexe IV.2 : Résultats globaux MEB (NF BIOD T4).....	218
Annexe IV.3 : Schéma industriel filtrations successives	224

Liste des figures

Figure I.1 : Modes d'élevage sur caillebotis (A) et sur fine litière (B).....	10
Figure I.2 : Déjections animales recensées en France.....	10
Figure I.3 : Estimation des rejets annuels de Phosphore par les déjections animales sur le territoire français dont le total représente près de 310 000 tonnes de P (CORPEN, 1998).	12
Figure I.4 : Estimation de la production annuelle de Phosphore d'origine animale en Bretagne en 2000 dont le total représente près de 62 700 tonnes de P (Giovanni, 2002).	12
Figure I.5 : Schéma de principe de la dégradation de la matière organique en condition anaérobie	23
Figure I.6 : Etude comparative de la contenance en Azote, Phosphore, Magnésium dans les fumiers/lisiers bruts, composts et digestats.	25
Figure I.7 : Schéma des procédés de traitement du lisier et des co-produits chez Géotexia.....	35
Figure I.8 : Sélectivité de membranes séparatives.	37
Figure I.9 : Photographie au microscope électronique à balayage de la structure d'une membrane NF à couche mince de 200 Da.	40
Figure I.10 : Séparation par NF : rétention par encombrement stérique et répulsion électrostatique.....	42
Figure I.11 : Différents processus de colmatage avec 1, la résistance membranaire ; 2, l'adsorption/scaling, voire bouchage de pores ; 3, le blocage de pores ; 4a, la formation de gâteau par formation d'un dépôt (gel) ; 4b, d'une couche de polarisation (rétrodiffusion et/ou remise en suspension).	44
Figure I.12 : Influence d'un mode tangentiel de filtration (b) par rapport au mode frontal (a) (Aimar <i>et al.</i> , 2010).	47
Figure I.13 : Schéma opératoire d'une filtration tangentielle.	48
Figure I.14 : Configuration des systèmes intégrés: centrifugation/clarification/désionisation.	57
Figure II.1 : Sites des méthaniseurs Français sélectionnés.	59
Figure II.2 : Photographies a) chauffage des tubes DCO, b) spectrophotomètre.....	64
Figure II.3 : Schéma du circuit du COT-mètre mesure NPOC.	64
Figure II.4 : COT-mètre.	66
Figure II.5 : Résultat du tamisage du digestat BIOD T4.....	72
Figure II.6 : Cellule de microfiltration frontale.....	74
Figure II.7 : Pilotes de clarification à échelle laboratoire a) pilote IMECA Process, b) pilote Membralox.	77

Figure II.8 : Schéma descriptif du pilote de clarification IMECA Process.....	78
Figure II.9 : Photographie du carter du pilote IMECA, et membrane céramique utilisée pour les deux pilotes de la Figure II.7.....	80
Figure II.10 : Masse d'eau cumulée au cours du temps (20°C et à une PTM = 1 bar).	81
Figure II.11 : Flux à l'eau distillée au cours de la filtration (20°C et à une PTM = 1 bar).	81
Figure II.12 : Unité pilote de séparation pour NF et OI.....	82
Figure II.13 : Pilote de NF et OI.	83
Figure II.14 : Schéma fonctionnel du pilote de séparation pour NF et OI.....	83
Figure II.15 : Photographies MEB membrane neuve 200 Da : (a) vue globale, (b) média filtrant et premier support (a) Grossissement x400 ; b) Grossissement x10000).....	86
Figure II.16 : Schéma de calcul des résistances hydrauliques liées aux différentes origines de colmatage.	89
Figure II.17 : Photographies MEB-EDX de la membrane neuve de NF 200 Da avec les trois zones analysées.	91
Figure II.18 : Schéma de filtration en mode tangentiel.....	91
Figure III.1 : Viscosité des digestats (trois échantillons) en fonction de la vitesse de cisaillement.	96
Figure III.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).	98
Figure III.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).....	103
Figure III.4 : Influence de l'origine du digestat sur la perméabilité d'une membrane de 300 kDa (PTM = 1 bar, Re = 16 000).	106
Figure III.5 : Perméabilité du digestat TERR T2 lors de sa filtration à différents seuil de coupure membranaire (PTM = 1 bar, Re = 16 000).	107
Figure III.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 = 16 000).	108
Figure III.7 : Influence relative des différentes origines du colmatage membranaire avec BIOD T3 sur (a) la membrane 8 kDa et (b) la membrane 300 kDa.....	110
Figure III.8 : Influence de la PTM sur le flux de perméation (membrane 300 kDa).	114
Figure III.9 : Résistances en série du colmatage des différentes suspensions d'AGRI 2 T3 (brutes tamisées et diluées).	116
Figure III.10 : Influence du FCV sur la perméabilité de la membrane UF 300 kDa	117
Figure III.11 : Influence du FCV sur la perméabilité d'AGRI 2 T3 brut tamisé et dilué (valeurs normalisées).	118

Figure III.12 : Evolution de la perméabilité de la membrane UF 300 kDa en fonction de la DCO dans les rétentats des différents digestats.	119
Figure III.13 : Photographies des digestats a) BIOD T2 et b) AGRI 2 T3 tamisés à un FCV au environ de 1,5.	120
Figure III.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 mg _{réactif} .gMS ⁻¹ partant de gauche à droite).	121
Figure III. 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).	122
Figure III.16 : Influence d'un conditionnement chimique sur la filtrabilité du digestat AGRI 2 T3 brut (filtration frontale, à 20°C et 1 bar).	123
Figure III.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 FeCl ₃ (0,5%).gMS ⁻¹	124
Figure III.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).	125
Figure III.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.	126
Figure IV.1 : Evolution du flux de perméat en fonction de la PTM sur membrane de SW (20°C).	133
Figure IV.2 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la conductivité des digestats liquides	134
Figure IV.3 : Efficacité de rétention en fonction de la sélectivité de la membrane (NF, OIBP, OIHP) et de la nature des digestats.	135
Figure IV.4 : Coloration du digestat TERR T2 avant clarification (1), après clarification avec une membrane 8 kDa (2), après nanofiltration et/ou osmose inverse (3).	136
Figure IV.5 : Taux de rétention en sels du perméat 300 kDa TERR T2 (a), BIOD T3 (b) et AGRI 2 T4 (c) avec trois membranes différentes (NF, OIBP et OIHP).	137
Figure IV.6 : Evolution de la perméabilité à 20° C en fonction du temps en (a) la NF et (b) OIHP	140
Figure IV.7 : Observation de salissures en surface membranaire en fin d'opération	142
Figure IV.8 : Photographies MEB de la membrane MPF-34 en fin d'opération	143
Figure IV.9 : Réversibilité du colmatage de surface par rinçage à l'eau	144
Figure IV.10 : Influence des modes tangentiel et frontal	145
Figure IV.11 : Rôle de la température sur la rétention des espèces ioniques.	146

Figure IV.12 : Rôle de la température sur la concentration finale des matières organiques dans le perméat (filtration du perméat ultrafiltré (300 kDa) de TERR T2 avec la membrane MPF-34 sous une pression constante de 6 bars).....	147
Figure IV.13 : Rôle de la température sur l'évolution du flux en perméat (solution ultrafiltrée (300 kDa) de TERR T2 avec la membrane MPF-34 sous une pression effective constante de 4,5 bars).....	148
Figure IV.14 : Rôle de la pression effective sur la rétention des espèces ioniques (filtration du perméat ultrafiltré ,300 kDa, de TERR T2 (a) avec la membrane de NF à 40°C, (b) avec l'OIBP à 40°C, et (c) avec l'OIHP à 20°C).....	149
Figure IV.15 : Evolution du flux spécifique en fonction de la pression effective de transfert	150
Figure IV.16 : Effet du pH sur (a) les formes de l'ammonium et (b) les formes phosphatées. ...	151
Figure IV.17 : Concentration des espèces ioniques après nanofiltration d'un filtrat de 300 kDa de TERR plus ou moins tamponné à pression constante de 6 bars et à 40°C.....	152
Figure IV.18 : Rétention des espèces ioniques après nanofiltration d'un filtrat de 300 kDa de TERR plus ou moins tamponné à pression constante de 6 bars et à 40°C.....	152
Figure IV.19 : Evolution de la perméabilité de la membrane (a) NF, (b) OIBP et (c) OIHP après acidification de la solution clarifiée 300 kDa TERR T2 (20°C).....	155
Figure IV.20 : Rôle d'une étape intermédiaire de NF sur la qualité finale du perméat d'OIHP .	157
Figure IV.21 : Evolution de la perméabilité de TERR T2 par UF+OIHP et UF+NF+OIHP à 20°C.	158
Figure IV.22 : Influence a) du FCV sur la répartition de la DCO dans le perméat et le rétentat lors de la NF des digestats AGRI 2 T3 et BIOD T2 ultrafiltrés (300 kDa) ; b) changement d'échelle de la fig.a).....	160
Figure IV.23 : Influence du FCV sur la répartition de la conductivité dans le perméat et le rétentat lors de la NF des digestats ultrafiltrés (digestats Agri 2 T3 et BIOD T2 ultrafiltrés 300 kDa). ..	161
Figure IV.24 : Influence du a) FCV sur la répartition de la DCO dans le perméat et le rétentat lors des étapes d'OIHP et de NF+OIHP la NF des digestats ultrafiltrés. (ultrafiltrat 300 kDa AGRI 2 T3).....	162
Figure IV.26 : Influence du FCV sur l'évolution de perméabilité des membranes de NF et d'OIHP lors de filtration des solutions clarifiées (300 kDa) et nanofiltrées (200 Da) BIOD T2 et AGRI 2 T3.....	164
Figure IV.27 : Evolution de la perméabilité de la membrane NF en fonction de la conductivité du rétentat lors du traitement des digestats clarifiés (300 kDa) de AGRI 2 T3 et BIOD T2 à différents FCV.....	165
Figure IV.28 : Evolution de la perméabilité de la membrane d'OIHP en fonction de la conductivité du rétentat lors du traitement des digestats clarifiés (300 kDa) et nanofiltrés (200 Da) de AGRI 2 T3 et BIOD T2 à différents FCV.....	165
Figure IV.29 : Evolution de la résistance de colmatage lors de séparation par NF et OIHP après NF des solutions clarifiées 300 kDa AGRI 2 T3 et BIOD T2 (20°C).	166

Figure IV.30 : Photographies des membranes de NF (200 Da) et d'OIHP (SW).....	167
Figure IV.31 : Photographies des membranes de NF (200 Da)	168
Figure IV.32 : Photographies MEB en coupe de la membrane NF (a) neuve, (b) en fin d'opération de filtration de BIOD T4 300 kDa avec un FCV de 8, (c) après rinçage sous filet d'eau, (d) après lavage NaOH, et acide citrique (e) (a1, b1, c, d et e : Grossissement x25 ; a2, b2 : Grossissement x10).....	169
Figure IV.33 : Photographies MEB de surface vue de dessus de la membrane de NF (a) neuve, (b) après filtration de l'ultrafiltrat 300 kDa BIOD, (c) après rinçage filet d'eau, après lavage (d) NaOH, et (e) acide citrique (filtration BIOD T4).....	170
Figure IV.34 : Photographies MEB en coupe du premier support (1 ^{ère} colonne) et de surface vue de dessous du deuxième support (2 ^{ème} colonne) de de la membrane de NF (a) neuve, (b) après filtration de l'ultrafiltrat 300 kDa BIOD T4, (c) après rinçage filet d'eau, après lavage (d) NaOH, et (e) acide citrique (filtration BIOD T4)	171
Figure IV.35 : Besoins spécifiques en énergie liés à la PTM (12 bars) et au recyclage pour les étapes de séparation membranaire de l'ultrafiltrat 300 kDa en NF.....	176
Figure IV.36 : Besoins spécifiques en énergie liés à la PTM (60 bars) et au recyclage pour les étapes de séparation membranaire de l'ultrafiltrat 300 kDa avec l'OIHP.	176
Figure IV.37 : Besoins spécifiques en énergie liés à la PTM et au recyclage pour les étapes de séparation membranaire de l'ultrafiltrat 300 kDa avec l'association de NF+OIHP (cas du traitement de la solution BIOD T4).....	177
Figure IV.38 : Schéma d'un montage industriel d'opération de séparation par NF	178

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principales caractéristiques des effluents d'élevage et comparaison avec les eaux usées urbaines (valeurs moyennes).	11
Tableau I.2 : Estimation de la production annuelle de Phosphore d'origine animale par départements bretons en 2000 (Giovanni, 2002).	12
Tableau I.3 : Bilan Azote en Bretagne par département (Gaigné, 2012).	13
Tableau I.4 : Caractéristiques générales des normes NFU (MO : Matière organique, MS : Matière sèche).	18
Tableau I.5 : Spécifications des normes NFU 44 051 et NFU 42 001.	19
Tableau I.6 : Forme de l'Azote en fonction du pH et de la température.	29
Tableau I.7 : Exemple de composition des phases solide et liquide après séparation de digestat.	30
Tableau I.8 : Caractéristiques générales des rayons des espèces ioniques principales dans le digestat (Nightingale 1959 ; Kaye <i>et al.</i> , 1973 ; Mohammad <i>et al.</i> , 2007 ; Dach, 2008).	39
Tableau II.1 : Planning de prélèvements des digestats liquides in-situ.	61
Tableau II.2 : Principales caractéristiques des digestats liquides, modèles inclus dans cette étude	62
Tableau II.3 : Protocole de mesures des protéines et substances humiques.	66
Tableau II.4 : Méthodes normalisées de caractérisation des composés ciblés par cette étude.	71
Tableau II.5 : Réactifs de coagulation-floculation testés.	73
Tableau II.6 : Caractéristiques des membranes d'UF TAMI Al ₂ O ₃ /TiO ₂	80
Tableau II.7 : Résistances membranaires des membranes d'UF.	81
Tableau II.8 : Caractéristiques des membranes de NF et d'OI utilisées.	85
Tableau II.9 : Résultats de spectrogramme de la membrane neuve de NF 200 Da.	86
Tableau III.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.	95
Tableau III.2 : Performances des membranes d'UF sur la clarification des digestats liquides BIOD T1 et T3, TERR T2.	100
Tableau III.3 : Elimination des polysaccharides, protéines et des acides humiques par clarification.	102
Tableau III.4 : Concentration des espèces minérales dans le perméat des digestats liquides BIOD T3, TERR T2.	104

Tableau III. 5 : Perméabilité, dynamique de colmatage et teneur en DCO.....	107
Tableau III.6 : Résistances hydrauliques en fonction de l'origine des digestats et du seuil de coupure des membranes pour un FCV de 1.	111
Tableau III.7 : Résistances de colmatage.	116
Tableau III.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 $Q_i = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).	127
Tableau IV.1 : Principales caractéristiques des digestats liquides obtenus après UF (300 kDa).	132
Tableau IV.2 : Principales compositions en sels des digestats liquides obtenus après UF (300 kDa).	132
Tableau IV.3 : Concentrations ioniques dans les perméats des différentes étapes de séparation	138
Tableau IV.4 : Flux normalisé (20°C) en fonction des digestats et de la sélectivité des membranes.	141
Tableau IV.5 : Concentration des ions dans les perméats obtenus par UF, NF, OIBP et OIHP après acidification (digestat TERR T2 ultrafiltré sur 300 kDa).	154
Tableau IV.6 : Concentration des ions dans le perméat obtenu par NF, OIHP et NF+OIHP du TERR 300 kDa.	157
Tableau IV.7 : Analyses de spectrogramme MEB-EDX après filtration de l'ultrafiltrat 300 kDa de BIOD T4 avec la membrane de NF neuve et après les différents lavages (moyenne % masse).	172
Tableau IV.8 : Seuil de Toxicité. "Sampling and interpretation of landscape irrigation water", Robert Morris and Dr. Dale Devitt, University of Nevada.	174
Tableau IV.9 : Valeurs guides pour l'utilisation d'une eau en irrigation vis-à-vis de la structure du sol.	174
Tableau IV.10 : Teneurs en nutriments et en composés indésirables en fonction du post-traitement.....	174
Tableau IV.11 : Estimations des surfaces membranaires pour chaque opération de filtration ciblée en fonction du FCV imposé (Digestat clarifié AGRI 2 T3 300 kDa).	180

Notation

ABRÉVIATIONS :

a	Pente de la droite de t/V en fonction de V	
A	Coefficient de proportionnalité	
Abs.	Absorbance	
AFNOR	Association française de normalisation	
AO	Amendement organique	
BNAME	Bureau de Normalisation pour les Amendements minéraux et Engrais	
BNSCAO	Bureau de Normalisation pour les Supports de Culture et les Amendements Organiques	
BSA	Sérum albumine bovine	
C	Carbone	
C _A	Concentration initiale de l'effluent à traiter	
Ca ²⁺	Concentration en ion calcium	mg.L ⁻¹
CE	Conductivité électronique	mS.cm ⁻¹
C _{i,0}	Concentration de l'espèce dans la solution d'alimentation	g.m ⁻³
C _{i,p}	Concentration de l'espèce dans le perméat	g.m ⁻³
Cl ⁻	Concentration en ion chlorure	mg.L ⁻¹
C _{org.}	Carbone organique	
COT _{NP}	Concentration en carbone organique total non purgeable	g.L ⁻¹
COVs	Composés organiques volatiles	
CO ₂	Dioxyde de carbone	
C _P	Concentration du perméat	
C _R	Concentration du rétentat	
C _{rév.}	Concentration de la matière déposée sur la membrane	
C _{sol.}	Concentration en carbone soluble	gC.kgMB ⁻¹
CT	Conductimètre (pilote IMECA)	
CTO	Composés traces organiques	gC.kgMB ⁻¹
CT _{otal}	Carbone organique total	
CV	Coefficient de variation	
C1	Cuve de stockage de la suspension à filtrer (pilote IMECA)	
C2	Cuve de stockage des solutions de lavage et rétro-lavage (pilote IMECA)	
D	Diamètre particule	
d	Coefficient de diffusion	m ² .s ⁻¹
DBO ₅	Demande biologique en oxygène sous 5 jours	mg.L ⁻¹
DCO	Concentration en demande chimique en oxygène	g.L ⁻¹
DGAL	Direction générale de l'alimentation	
D _h	Diamètre hydraulique	m
dLp/dt	Dérivée de la perméabilité membranaire sur le temps de manipulation	L.m ⁻² .h ⁻² .bar ⁻¹
d _p	Diamètre effectif de pores	
dV/dt	Débit volumique instantané de solvant traversant la	m ³ .s ⁻¹

	membrane	
EDX	Energy Dispersive X-Ray	
Es	Énergie spécifique	kWh.m ⁻³
Es PTM	Énergie spécifique liée à la pression transmembranaire	kWh.m ⁻³
Es recyclage	Énergie spécifique liée à la recirculation	kWh.m ⁻³
ETM	Eléments traces métalliques	
expl.	Exploitations	
FCV	Facteur de concentration volumique	
FFOM	Fraction Fermentescible des Ordures Ménagères	
FT	Débit-mètre automatique (pilote IMECA)	
GES	Gaz à effet de serre	
Gluc.	Glucose	
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique	
h _K	Constante de Kozeny (4 à 5)	
i	Nombre de composants ioniques dans la suspension	
IAA	Industrie agro-alimentaire	
J	Flux spécifique en perméat, de composés transportés	L.m ⁻² .h ⁻¹
J _w	Flux en eau propre membrane neuve	L.m ⁻² .h ⁻¹
K ⁺	Concentration en ion potassium	mg.L ⁻¹
k _B	Constante de Boltzmann	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Lp	Perméabilité	L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹
LT	Sonde de niveau (pilote IMECA)	
Maxi	Valeur maximale	
MB	Matière brute	
M _c	Masse de la coupelle en aluminium ou creuset	g
MEB	Microscope à balayage électronique	
MES	Concentration en matières en suspension	g.L ⁻¹
MF	Microfiltration	
Mg ²⁺	Concentration en ion magnésium	mg.L ⁻¹
M _i	Masse molaire de ces solutés	g.mol ⁻¹
Min	Valeur minimale	
MO	Matière organique (CH ₂ O)	%MB
M ₀	Masse initiale en suspension + M _c	g
M _{rév.}	Masse de la couche réversible	
MS	Concentration en matières sèches	g.L ⁻¹
MT1	Balance (Pilote IMECA)	
MV	Concentration en matières volatiles	g.L ⁻¹
MVS	Concentration en matières volatiles en suspension	g.L ⁻¹
M ₁	Masse du résidu sec après 24 heures de séchage à 105°+ M _c	g
M ₂	Masse du résidu sec après 2 heures de calcination à 550°C + M _c	g
N	Normalité	
Na ⁺	Concentration en ion sodium	mg.L ⁻¹
Nb	Nombre	
NF	Nanofiltration	
NF+OIHP	Opération d'osmose inverse haute pression précédée de la naofiltration	

NFU	Norme française homologuée par l'AFNOR et rendue d'application obligatoire	
NH_4^+	Concentration en ion ammonium	mg.L^{-1}
$\text{N}_{\text{min.}}$	Azote minéral	
$\text{N}_{\text{org.}}$	Azote organique	gN.kgMB^{-1} ou mg.L^{-1}
$\text{N}_{\text{sol.}}$	Azote soluble	gN.kgMB^{-1}
N_t	Azote total	
NTK	Azote total de kejhdalh	gN.kgMB^{-1} ou mg.L^{-1}
OI	Osmose inverse	
OIBP	Osmose inverse basse pression	
OIHP	Osmose inverse haute pression	
p/v	Poids/volume en proportion	
P_e	Pression en aval de la membrane	Pa
PES	Polyethersulfone	
P_i	Pression d'alimentation en amont de la membrane	Pa
pKa	Constante de dissociation	
$P_{\text{liq.}}$	Phase liquide	
PO_4^{3-}	Concentration en ion phosphate	mg.L^{-1}
PT	Capteur de pression (Pilote IMECA)	
PTM	Pression transmembranaire	Pa ou bar
$P_{\text{sol.}}$	Phase solide	
PVDF	Polyfluorure de vinylidène	
P_w	Puissance dissipée	kWh
PI	Pompe de circulation (Pilote IMECA)	
Q_A	Débit volumique d'effluent à traiter	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
Q_C	Débit volumique en sortie côté concentrat	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
Q_f	Débit d'alimentation	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
Q_i	Débit en entrée du premier module membranaire	$\text{m}^3.\text{h}^{-1}$
Q_P	Débit volumique de perméat récupéré	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$; $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$
Q_R	Débit volumique de rétentat	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$; $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$
Q_R/Q_P	Constante molaire des gaz parfaits	
R	Rétention	$8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R(%)	Résistance du colmatage liée à l'adsorption	%
$R_{\text{adsorption}}$	Résistance du colmatage liée à l'adsorption organique	m^{-1}
$R_{\text{ads. org.}}$	Résistance du colmatage liée à l'adsorption minérale	m^{-1}
$R_{\text{ads. min.}}$	Résistance du colmatage liée au blocage de pores	m^{-1}
$R_{\text{blocage pore}}$	Résistance du colmatage liée au dépôt en sface membranaire	m^{-1}
$R_{\text{dépot}}$	Nombre de Reynolds	m^{-1}
Re	Résistance de la membrane neuve	
R_m	Rotation par minutes	m^{-1}
rpm	Résistance du colmatage liée à la couche de polarisation	
$R_{\text{polarisation}}$	Rayon de Stokes	m^{-1}
r_s	Résistance du colmatage liée au colmatage réversible	

$R_{rév.}$	Résistance hydraulique totale du colmatage (R_c) + R_m .	m^{-1}
R_t	Etape correspondante au rinçage de la membrane avec un filet d'eau	m^{-1}
R1	Etape correspondante à l'essuyage éponge de la membrane	
R2	Etape correspondante au lavage NaOH de la membrane	
R3	Etape correspondante au lavage acide citrique de la membrane	
R4	Surface agricole utile	
SAU	Degré d'adsorption du Sodium	
SAR	Supports de culture	
SC	Surface potentielle d'épandage	
SPE	Sea water, membrane d'osmose inverse pour le traitement de l'eau salée	
SW	Température thermodynamique	
T	Oxyde de titane	K
TiO ₂	Température maximale	
T max.	Concentration en solide totaux	
TS	Sonde de température (pilote IMECA)	$g.L^{-1}$
TT	Rapport du temps de filtration sur le volume de filtrat	
t/V	Temps d'échantillonnage	
T1, T2, T3, T4	Vitesse moyenne de circulation du fluide	
Uc	Ultrafiltration	$m.s^{-1}$
UF	Opération d'osmose inverse basse pression précédée de l'ultrafiltration 300 kDa	
UF+OIBP	Opération d'osmose inverse haute pression précédée de l'ultrafiltration 300 kDa	
UF+OIHP	Ultrafiltration de seuil de coupure 300 kDa	
UF 300 kDa	Volume	
V	Vanne automatique (pilote IMECA)	mL
V	Volume initial d'effluent à traiter	
V _A	Vanne manuelle (pilote IMECA)	
VM	Volume final d'eau traitée récupéré	
V _P	Volume final de rétentat (circuit fermé)	
V _R	Volume/volume	
v/v	Section droite de membrane	
W	Epaisseur de la couche active de la membrane	
Z	Zone en excédent structurel	
ZES		

LETTRES GRECQUES :

α	Résistance spécifique de la couche réversible	m.kg^{-1}
$\alpha_{\text{ads. min.}}^*$	Résistance spécifique liée à l'adsorption minérale	m^{-2}
$\alpha_{\text{ads. org.}}^*$	Résistance spécifique liée à l'adsorption organique	m^{-2}
$\alpha_{\text{c.}}^*$	Résistance spécifique liée au colmatage	m^{-2}
$\alpha_{\text{d.}}^*$	Résistance spécifique liée au dépôt	m^{-2}
$\alpha_{\text{t.}}^*$	Résistance spécifique totale	m^{-2}
γ	Gradient de vitesse de cisaillement	s^{-1}
ΔP	Pression transmembranaire appliquée	Pa
ΔP_{long}	Perte de pression le long de la membrane en raison de la circulation de rétention ($\Delta P_{\text{long}} = P_i - P_e$)	(Pa)
$\Delta \pi$	Pression osmotique	bar
ε	Porosité ouverte de la membrane	
η_{Pf}	Rendement de la pompe de filtration	
$\eta_{\text{Recyclage}}$	Rendement de la pompe de recyclage	
μ	Viscosité dynamique du filtrat	Pa.s
ρ	Masse volumique du filtrat	kg.m^{-3}
σ	Taux de rétention des composés ciblés par la membrane	
τ	Contrainte de cisaillement	Pa
Ω	Surface membranaire	m^2
Ω^*	Surface membranaire rapporté au $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de perméat	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}$

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La seconde guerre mondiale a mis en avant les inconvénients d'une politique agricole basée sur des activités dispersées ayant engendré, dans ces périodes troublées, de grande carence, voire disette, alimentaire pour la population notamment des villes, faute aussi d'une liberté de circulation des denrées alimentaires. Les gouvernements d'après-guerre ont donc encouragé une refonte de la politique agricole basée sur une intensification mais aussi sur la mise en place de circuits de distribution. Cette politique soutenue par l'Etat, puis par l'Europe a permis de garantir une alimentation de base pour les populations, même les plus démunies.

Cette intensification a conduit à une modernisation des outils et à des changements radicaux des pratiques. Pour l'élevage par exemple, l'alimentation des animaux s'est améliorée en favorisant la mise au point de rations alimentaires complètes (l'alimentation énergétique; l'alimentation azotée; l'alimentation minérale; l'alimentation vitaminique) répondant aux besoins spécifiques à chaque catégorie (race, sexe,...) et à chaque stade de croissance. L'aménagement de l'habitat des animaux a également été modifié (souvent aux dépens de l'animal), sur caillebotis pour l'élevage porcin, en hangar ou cages pour la volaille. Cette pratique a entraîné l'apparition d'un nouveau déchet d'élevage par rapport au fumier, le lisier qui est le résultat d'un mélange comprenant les résidus de nourriture animale, les fèces et urines des animaux. La consistance de ce lisier a permis d'améliorer le travail des exploitants par une récupération par simple racloir en fond de fosse et une manutention du lisier plus aisée du fait d'une consistance plus liquide que le fumier constitué principalement par la litière du bétail (paille, sable, sciure, etc.). Le gain économique et temporel résultant a été significatif sans négliger l'intérêt agronomique du lisier.

Ensuite, les engins agricoles, comme les pratiques, se sont adaptées (i) à la rhéologie des fumiers/lisiers, et (ii) à la vitesse de libération de l'Azote pour permettre un retour au sol optimal de leur déchets afin d'amender et de fertiliser leurs terres agricoles.

Toutefois, le caractère intensif de la production présente deux inconvénients majeurs, le premier est une production locale de déchets qui peut s'avérer trop importante au regard des surfaces disponibles pour le retour au sol, le second est la nature même du produit, souvent non stabilisé, il se dégrade dans les cuves de stockage ou sur les champs d'épandage en provoquant (i) mauvaises odeurs, (ii) hydrolyse de la matière organique fermentescible et relargage conséquent de nutriments azotés et phosphorés qui n'ont pas le temps d'être absorbés par les plantes et

migrent vers les nappes d'eau, (iii) production de gaz ammoniac et de gaz à effets de serre, dioxyde de carbone, méthane, protoxyde d'azote notamment (Agence européenne pour l'environnement, 2010). L'impact de ces coutumes agricole intensives intensives peut alors devenir dramatique que ce soit sur le plan environnemental ou sur le plan sociétal, voire sur le plan de la santé publique.

Toutefois, dans un contexte environnemental où la pression s'accroît en termes de besoins énergétiques et de lutte contre le changement climatique, de nouvelles voies de valorisation de ces déchets apparaissent.

La valorisation de la matière organique par digestion anaérobie pour la production de biogaz (via la méthanisation) est un bon exemple, elle permet de transformer la matière organique fermentescible en biogaz et de produire un digestat chargé de matière organique très lentement hydrolysable présentant encore un caractère amendant évident. Un certain nombre d'unités de méthanisation a ainsi vu le jour au cours des vingt dernières années, notamment en Europe (Moletta et Cansell, 2003), le parc des digesteurs européens comptait plus de 4000 installations de digestion anaérobie (2003), traitant différents types de substrats tels que les boues urbaines, les effluents industriels, les déchets municipaux ou encore les déchets co-digérés (surtout pour les déchets agricoles). Le type de ressources utilisées se diversifiant, l'utilisation de la méthanisation pour le traitement des déchets organiques est donc encouragée (boues urbaines, résidus d'industrie agroalimentaire, biodéchets, méthanisation à la ferme). Le Danemark a joué un rôle de pionnier dans le développement de la méthanisation des déchets agricoles avec 35 sites de digestion agricole traitant plus d'un million de tonnes de lisiers par an (Banks, Salter *et al.*, 2007). L'Allemagne a également montré une forte croissance de la méthanisation agricole avec près de 4000 installations individuelles à la ferme. Concernant les déchets municipaux solides, les projections sont identiques avec la volonté d'accroître les unités de traitement par digestion anaérobie dans l'ensemble des pays européens (De Baere et Mattheeuws, 2008).

En France, le développement de la méthanisation est beaucoup plus restreint malgré un gisement de matière organique évalué à 15 millions de tonnes de déchets pour le secteur agroalimentaire (ADEME-Gaz de France, 2004), environ 157 millions de tonnes de déjections animales pour le

secteur agricole (Lessirard et Quevremont, 2008) mais aussi 50 millions de tonnes de déchets municipaux (dont seulement 10% sont actuellement traités par voie biologique - ADEME 2008). Si en France l'application la plus courante de la méthanisation concerne le traitement des boues urbaines, de nouveaux sites de traitement sont en démarrage ou à l'étude dans le domaine des déchets ménagers et le monde agricole (ASTE 2006).

Au-delà de l'aspect biogaz et énergie, la digestion anaérobie permet de stabiliser la matière organique et l'épandage du digestat apporte encore, au sol, une matière dont le caractère amendement est reconnu. Toutefois, la digestion anaérobie permettant l'hydrolyse de la fraction organique fermentescible, un relargage important d'azote organique dans la fraction liquide apparaît, qui par ammonification rapide se transforme en ion ammonium, voire en ammoniac (gaz) selon les conditions de pH.

Il peut alors apparaître opportun de séparer les fractions solides et liquides des digestats pour obtenir une fraction solide stabilisée dont la valorisation agricole et principalement organiques (NF U 44-051, NF U 44-095) ou (NF U 42-001) en adéquation aux normes amendement.

Afin de limiter la pollution azotée, à l'origine de l'eutrophisation de milieux marins au voisinage des côtes (Bretagne environnement, 2006 ; Charrada, 1992 ; Ménesguen, 2003 ; Merceron, 1999 ; Sfriso *et al.*, 1989) et des teneurs élevées en nitrates dans les eaux, la fraction liquide des digestats, chargée, en Azote et en sels divers, doit respecter la limitation d'épandage à hauteur de 170 kg d'azote/ha/an. A défaut, des traitements complémentaires (nitrification/dénitrification,) ou épandage chez un tiers doivent être envisagés. Le développement de procédés de post-traitement, permettant de concentrer des produits valorisables, conduirait à la production de ressources non conventionnelles en nutriments. Cette approche est encouragée par les acteurs de la profession et les services de l'État afin d'assurer une sécurisation et une pérennisation de la filière de méthanisation en zone d'excédent structurel Azote.

Dans le cadre des enjeux soulevés par cette problématique, de nouveaux projets ont vu le jour, tel le projet DIVA, soutenu financièrement par l'Agence Nationale de Recherche (programme BIOENERGIES, 2010). Ce projet regroupe un consortium d'équipes complémentaires dans les domaines de la caractérisation, du procédé et de la valorisation agronomique des digestats. Ce projet a été construit autour de six tâches comprenant (i) un état du problème, (ii) une

caractérisation de digestats bruts choisis en fonction de leur origine, (iii) une évaluation et (iv) un développement de nouveaux procédés de post-traitement. Le but de ce travail est d'analyser les possibilités de valorisation des digestats au travers d'une filière "produit". Les quatre premières tâches sont alors complétées par (v) l'étude de la valeur agronomique et des impacts environnementaux des digestats bruts et transformés épandus en agriculture et (vi) un bilan technico-économique et environnemental de l'utilisation agronomique des digestats bruts et transformés.

Ce travail est intégré dans la tâche 4, il repose sur l'idée originale qui est d'utiliser les procédés membranaires pour mieux valoriser la fraction liquide des digestats. Ainsi, l'ultrafiltration permettra de clarifier les digestats tout en incluant une désinfection poussée du perméat, ensuite, des étapes de nanofiltration et/ou d'osmose inverse permettront la production d'eau douce pour un usage noble (sur site ou rejet en milieu naturel) et la concentration des composés solubles présentant un intérêt agronomique (fertilisants). Ce travail a été effectué à l'Institut Européen des membranes de Montpellier (IEMM).

Ce manuscrit de thèse donne une synthèse des principaux résultats obtenus. Il est construit autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. Il comporte l'état du problème dû aux élevages intensifs et les solutions techniques pouvant être utilisées pour traiter ou valoriser ces déchets pour une destination en produits. Le principe de la séparation sur membranes sera aussi rappelé au travers de généralités spécifiques aux différentes membranes et procédés pour comprendre les mécanismes de base relatifs aux objectifs visés : récupérer d'une part, une eau désinfectée, voire débarrassée de composés en solution, pour 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 agronomique reconnue (fertilisants azotés et phosphatés par exemple).

Le deuxième chapitre donne une description des différentes unités pilotes utilisées à l'échelle laboratoire ainsi que les différents protocoles expérimentaux de caractérisation utilisés au cours de ce travail. Le troisième chapitre est consacré à l'étape de clarification sur membrane poreuse d'ultrafiltration. Les résultats obtenus sont discutés en termes de performances des membranes au regard de leur sélectivité mais aussi d'évolution de perméabilité en cours d'opération selon le

type de digestats traités, les conditions de travail imposées, le facteur de concentration volumique ciblé.

Le quatrième chapitre présente les résultats obtenus au cours d'opérations de dessalement par l'emploi d'une étape de nanofiltration ou d'osmose inverse seule ou placée en aval de l'étape de nanofiltration.

Tous les résultats sont comparés au regard des études publiées dans les revues scientifiques. Les deux derniers chapitres sont finalisés sur l'analyse des coûts d'exploitation des systèmes étudiés au travers des besoins énergétiques liés à la mise en œuvre des unités pilotes étudiées, et des surfaces membranaires requises pour traiter ce type de déchets.

CHAPITRE I : ÉTAT DES CONNAISSANCES

Les tendances législatives dans le domaine de la gestion des déchets sont basées sur une gestion intégrée donnant une valeur aux sous-produits de transformation au travers d'usages appropriés (directive, 2008/98/CE).

Ainsi, les déchets agricoles (fumiers, lisiers...) qui présentent des intérêts agronomiques certains au travers de leurs contenus en matière organique, Azote (N), Phosphore (P) et autres composés fertilisants, ont fait l'objet d'études approfondies afin de trouver des voies de valorisation directes, sachant que d'autres voies de valorisation comme la voie énergétique sont aussi à prendre en considération.

Ce chapitre est dédié, dans une première partie, à une présentation synthétique des déchets bruts d'élevage ainsi que des procédés de traitement et de valorisation actuels. Il met en avant les enjeux agronomiques et énergétiques potentiels sans négliger pour autant l'impact environnemental que peuvent représenter un épandage agricole non contrôlé et un rejet direct dans un milieu récepteur. Au-delà du caractère amendant de ces déchets d'élevage liés à la teneur en carbone organique, leur contenu en composés ioniques d'intérêt fertilisant (ammonium, phosphates mais aussi Potassium, Magnésium, Calcium...) est évident et il apparaît innovant de développer des systèmes permettant d'extraire sélectivement ces composés des déchets pour être capable de les apporter aux plantes dans les conditions optimales sans nuire à l'écosystème. Dans cet objectif, les procédés membranaires, notamment de clarification (micro et ultrafiltration, MF et UF) et de déionisation (nanofiltration, électrodialyse, osmose inverse), présentent des atouts qu'il est nécessaire d'évaluer au regard des enjeux technico-économiques de la filière agricole. La seconde partie de ce chapitre est ainsi dédiée à une présentation des procédés membranaires utilisés dans ce travail.

I.1 DÉCHETS D'ÉLEVAGE : CARACTÉRISTIQUES ET TRAITEMENTS

Les déchets d'élevage sont considérés comme ceux extraits des élevages hors sol agricole. L'élevage en prairies n'est toutefois pas à négliger en termes de rejets (pour l'élevage bovin, cela peut représenter un flux annuel directement dispersé en prairies équivalent à celui issu de l'élevage hors sol, soit plus de 25 Mt.an⁻¹).

I.1.1 Caractéristiques des lisiers bruts issus de l'élevage hors sol

Dans les élevages sur caillebotis (Figure I.1.A), les fèces et les urines traversent le sol ajouré, alimentant de façon continue des pré-fosses en sous-sol pour constituer le lisier. Ces élevages ne requièrent pas de litière, les lisiers sont donc presque exclusivement composés de la matière organique des fèces et de l'azote présent dans les urines. Les eaux de lavage et d'abreuvement rejoignent également les pré-fosses et diluent le milieu. Une faible part de la ration alimentaire peut également tomber dans la fosse. Ces pré-fosses alimentent, en continu ou périodiquement, des fosses extérieures de stockage. Pendant le transit, la température de stockage diminue, pour passer de celle du bâtiment à une température fluctuante selon les saisons. Ce système engendre la formation de lisier.

Dans les élevages sur fine litière (Figure I.1.B), les animaux sont placés en bandes, dos à dos, le long d'un couloir central positionné en contrebas (d'une dizaine de centimètres) des aires de stabulation. Ce dispositif permet de canaliser la production des déjections dans ce couloir. Le foin des mangeoires et de la fine litière pailleuse alimentent également le couloir et se joignent aux déjections. Le contenu du couloir est orienté vers la fosse de stockage extérieur au moyen de raclages quotidiens sur la totalité de la longueur du bâtiment. Pendant ce traitement mécanique, les deux sources de matières organiques et les urines se mêlent pour former du fumier. Les élevages bovins français se rencontrent sur caillebotis et sol dur alors que ceux porcins, de veaux de boucherie et de canards sont majoritairement sur caillebotis.

Ainsi, le lisier est un mélange complexe d'eau, de particules en suspension, de substances organiques et inorganiques dissoutes, de nutriments (N, P, K...) et de contaminants. La matière organique du lisier et du fumier provient presque totalement des fèces tandis que les urines sont préférentiellement chargées en urée. Le fumier est quant à lui constitué des mêmes éléments que le lisier mais additionné de pailles. Le liquide qui s'en écoule s'appelle le purin.

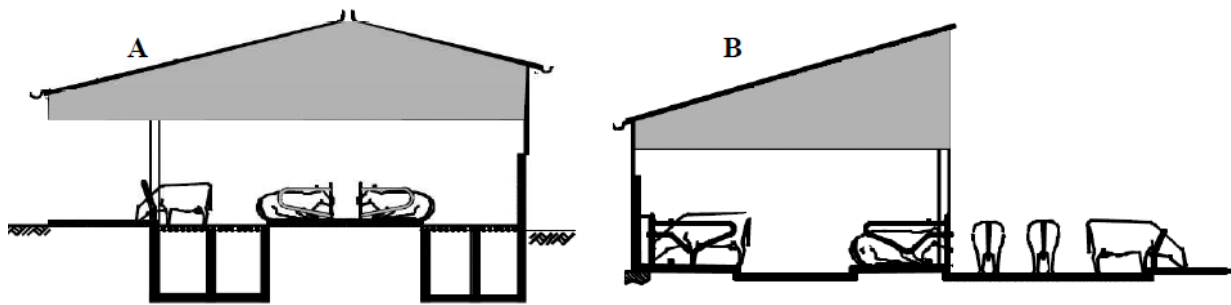


Figure I.1 : Modes d'élevage sur caillebotis (A) et sur fine litière (B).

La Figure I.2 illustre les flux massiques annuels de déjection animale pour la France. Ces flux peuvent être comparés aux flux de boues des stations d'épuration d'eaux usées urbaines qui représentent 1 Mt.an^{-1} de matière sèche.

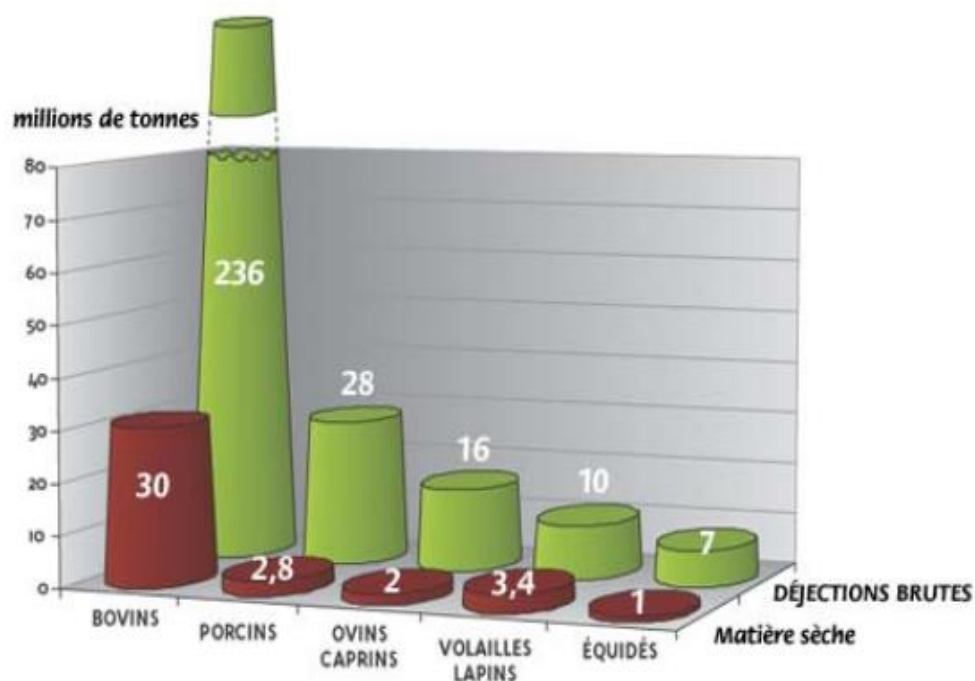


Figure I.2 : Déjections animales recensées en France.

Cette illustration met clairement en avant l'importance des flux de matière sèche liés à l'élevage comparativement aux boues urbaines et montre le rôle dominant de l'élevage bovin dans cette production. Le volume de fumier produit par jour par animal correspond à une masse moyennée de 7% par rapport au poids de l'animal, valeur qui dépend toutefois de différents facteurs tels que l'espèce considérée, le poids de l'animal et le système d'élevage (alimentation, fréquence de nettoyage, etc (Leenheer et Rostad, 2004)).

Le Tableau I.1 donne quelques valeurs de grandeurs conventionnelles traduisant la concentration en matière particulaire, organique, azotée et phosphatée dans des lisiers types. A titre d'exemple, le fumier de porc, plutôt liquide, montre des teneurs élevées, exprimées en pourcentage par rapport à la masse d'effluent, en matière organique (6,7%), en azote total : Ntotal (0,61%) et en phosphore sous forme P₂O₅ (0,33%). Tandis que dans les urines, ces quantités sont plus faibles traduisant le caractère plus dilué des urines: N: 0,9%, P: 0,06%, K: 0,3% (Maurer *et al.*, 2006). Ces valeurs peuvent être comparées à celles correspondantes des eaux usées urbaines et l'on peut constater la très grande différence de concentrations pour les diverses familles de composés évalués (50 à 500 fois plus importantes). Notons que les eaux usées urbaines subissent en plus systématiquement des traitements qui éliminent environ 90% de ces matières polluantes de l'eau pour en concentrer une partie sous forme de biomasse dans les boues de station (une partie importante étant aussi transformée en composés gazeux, CO₂ et N₂ principalement, au niveau de la station de traitement).

Tableau I.1 : Principales caractéristiques des effluents d'élevage et comparaison avec les eaux usées urbaines (valeurs moyennes).

Effluent	pH	MES mg.L ⁻¹	DCO mg.L ⁻¹	DBO ₅ mg.L ⁻¹	NTK mgN.L ⁻¹	NH ₄ ⁺ mgN.L ⁻¹	COT mgC.L ⁻¹	P mgP.L ⁻¹
Lisier de porcs	7,5	32200	45500	7700	4400	3050	23150	1130
Lisier de bovins	7,2	35200	58700	-	2950	1180	19000	-
Lisier de canards	6- 6,3	90000	117000	-	6400- 7620	3400- 4450	51900	-
Eaux usées urbaines	7,8	250	700-750	300	75-80	60	-	15-20

Si ces flux en termes de rejets potentiellement polluants sont conséquents, il est important de souligner leurs potentiels agronomiques pour enrichir des sols de plus en plus sollicités au travers des cultures intensives et dont la qualité agronomique décroît. Ces effluents d'élevage contiennent en effet du carbone organique qui, lorsqu'il est stabilisé présente un caractère amendant significatif, ainsi que des composés azotés et phosphatés dont l'intérêt fertilisant est aussi reconnu (Annexe I.1).

Le suivi du Phosphore est un élément clef car à l'opposé du Carbone (CO₂) ou de l'Azote (N₂), cet élément n'est pas présent de manière abondante à l'état naturel. Le Phosphore est alors le composé de référence pour limiter la photosynthèse. Le flux annuel de Phosphore

rejeté avec les lisiers en France dépasse 300 kt. La Figure I.3 montre la répartition de l'origine du Phosphore selon l'animal, avec les bovins qui contribuent aux deux tiers des rejets, suivis des porcs et des volailles. Il faut noter que la région Bretagne où la production animale hors sol (porcs et volailles notamment) est très importante, représente à elle seule plus de 20% de ces flux (Figure I.4) ce qui peut expliquer les marées vertes récurrentes.

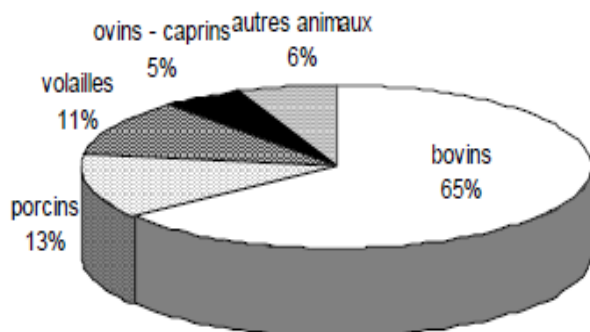


Figure I.3 : Estimation des rejets annuels de Phosphore par les déjections animales sur le territoire français dont le total représente près de 310 000 tonnes de P (CORPEN, 1998).

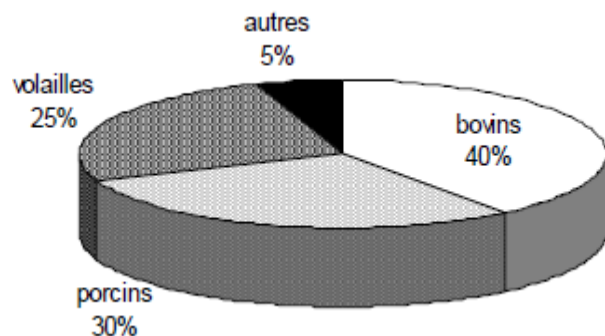


Figure I.4 : Estimation de la production annuelle de Phosphore d'origine animale en Bretagne en 2000 dont le total représente près de 62 700 tonnes de P (Giovanni, 2002).

Ces données globales masquent néanmoins des situations géographiques très contrastées, ainsi, au sein même de la Bretagne, la problématique phosphore se pose différemment selon les départements car les productions animales et donc le type d'effluents varient. Par exemple, dans le Morbihan, la production de fumier de volailles, particulièrement riche en phosphore, est très importante par rapport à celle de l'Ille-et-Vilaine (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Estimation de la production annuelle de Phosphore d'origine animale par départements bretons en 2000 (Giovanni, 2002).

	Ille-et-Vilaine		Morbihan		Côtes-d'Armor		Finistère	
	Tonnes de P	%	Tonnes de P	%	Tonnes de P	%	Tonnes de P	%
Bovins	7872	61	4884	36	6233	32	5669	34
Porcins	2960	23	3245	24	6487	33	6103	36
Volailles	1562	12	4726	35	5713	29	3876	23
Autres	454	4	654	5	1102	6	1160	7
Total	12848	100	13508	100	19448	100	16808	100
Porganique kg P ₂ O ₅ .ha ⁻¹ de SAU épendable	93		123		148		152	

Un constat similaire a été observé sur l'azote généré dans les exploitations agricoles bretonnes (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Bilan Azote en Bretagne par département (Gaigné, 2012).

	Côtes d'Armor		Finistère		Ille-et-Vilaine		Morbihan	
	2001	2008	2001	2008	2001	2008	2001	2008
SAU	4534 64	439366	39750 8	393237	46556 8	450949	38502 6	377780
SPE	3174 25	307556	27825 6	275266	32589 8	315664	26951 8	264446
Nb de canton en ZES*	40	35	29	30	19	13	16	12
Part des expl. en ZES	83%		70%		46%		58%	
N_{org.} (t)	6690 7	62166	58358	53077	53411	46920	48236	42125
N_{org.} résorbé (t)		15130		11885		1681		4882
N_{org.}/SPE (kg.ha⁻¹)	211	202	210	193	164	149	179	159
N_{org.}/SPE en ZES (kg.ha⁻¹)	222		235		191		206	
N_{org.} net/SPE		153		150		143		141
Apport N_{min.}		23990		28271		27192		20582
Besoin N (t)		56537		47880		64877		44344
Excédent d'Azote		14489		21583		7554		13481
Excédent d'Azote en %		25,60 %		45,10 %		11,60 %		30,40 %

* Zones en excédent structurels

Le fumier et le lisier représentent donc une ressource agronomique d'intérêt pouvant remplacer, s'ils sont utilisés de façon appropriée, des quantités importantes d'engrais minéraux préparés par voies chimiques (Bouwman et Booi, 1998 et Chau, 1998).

Il faut également noter la présence d'autres composés minéraux d'intérêt comme le Potassium, le Calcium et le Magnésium (Fardeau et Martinez, 1996 ; Levasseur, 1998 ; Côté *et al.*, 2006). Toutefois, la présence de Sodium et la salinité importante de ces déchets peuvent poser problèmes au niveau agricole notamment en périodes de forte évaporation pendant lesquelles la salinité apportée peut être néfaste pour les plantes. Le sodium est en effet responsable du compactage des sols.

Enfin, si ces matières peuvent être considérées comme des ressources agronomiques d'intérêt, elles peuvent aussi générer des pollutions du sol, de l'air et des aquifères ou des eaux de surface si elles sont mal gérées (Burton et Turner, 2003). Au-delà des fermentations qui peuvent s'y dérouler et qui sont à l'origine de relargage de gaz à effet de serre (GES), l'eutrophisation de milieux récepteurs (Annexe I.2) est aussi un risque à prendre en

considération. De plus, il ne faut pas oublier que ces matières sont issues en partie d'une digestion animale provenant d'élevages intensifs et qu'elles peuvent à ce titre contenir des composés toxiques tels que :

- De nombreux micro-organismes provenant des intestins, (i) populations microbiennes pathogènes comme *Clostridium perfringens*, *Escherichia coli*, et *Salmonella* (Chadwick *et al.*, 2002; Leenheer et Rostad, 2004), (ii) protozoaires et (iii) virus. Ces espèces présentent toutes un risque sanitaire aussi bien pour les humains que pour les animaux. Ils sont en effet une source potentielle bien connue d'une grande variété d'agents infectieux pouvant causer des maladies chez l'homme, directement ou indirectement, notamment par la consommation d'eau ou d'aliments contaminés. Des cas récents sur l'état actuel des maladies parasitaires au Vietnam, y compris ceux des zoonoses et la cysticercose trématodes d'origine alimentaire, ont ainsi mis en évidence les risques de transmission de la maladie par les déjections animales (Gagnon *et al.*, 1974 ; Ganière, 2004 ; Michel *et al.*, 2007). Les maladies virales hautement contagieuses telles que la fièvre aphteuse, la peste porcine classique et la maladie d'Aujeszky, peuvent se propager vers les cours d'eau et si une ferme est infectée par une de ces maladies, les risques d'infection sont considérables en aval de la ferme (Verdin *et al.*, 1998 ; Fablet et Madec, 2009 ; Mbengue *et al.*, 2013). Ces agents pathogènes (virus, bactéries et parasites) peuvent survivre plusieurs semaines dans les produits d'épandage et les sols (Strauch et Strauch, 1987).
- Différents antibiotiques dont l'effet rémanent est très important car certains se retrouvent encore dans les sols depuis leur utilisation dans les années 1950. Cette utilisation d'antibiotiques a été intensifiée notamment comme agents de prévention dans les élevages (Sarmah *et al.*, 2006). La plupart de ces antibiotiques sont mal adsorbés chez l'animal, de 30% à 90% des antibiotiques sont ainsi rejetés et présents dans le fumier animal (Sarmah *et al.*, 2006). Hamscher (2009) a détecté du chlortétracycline dans du fumier de bovins et du lisier de porc à des concentrations de 11 mg.kg⁻¹ et 1435 mg.kg⁻¹ respectivement. Ces composés restent très persistants dans les sols (Hamscher, 2009). Il a été constaté que les concentrations en oxytétracycline, en tétracycline et en chlortétracycline dans le lisier de poulet frais étaient de 11,25 ; 0,58 et 1,92 mg.kg⁻¹ respectivement (Wang *et al.*, 2010). Ces résidus peuvent avoir des conséquences notables pour l'environnement et pour l'homme s'ils sont épandus en trop grande quantité sur les terres (Sarmah *et al.*, 2006), notamment en provoquant

l'apparition de gènes résistants (Alexander *et al.*, 2011;. Knapp *et al.*, 2009; Heuer *et al.*, 2011 a et b). Il faut également noter le rôle négatif potentiel de tels composés dans des traitements biologiques de ces effluents, il a été ainsi observé que les résidus d'antibiotiques inhibaient partiellement la dégradation de la lignocellulose, des protéines et des polysaccharides contenus dans les déjections animales (Loftin *et al.*, 2008) ainsi que l'étape de la méthanogénèse (Loftin *et al.*, 2005 ; Amin *et al.*, 2006 ;Gartiser *et al.*, 2007 ; Arikan 2008 ; Álvarez *et al.*, 2010). Il a néanmoins été aussi observé que le niveau d'antibiotiques dans les déjections animales avait pu être réduit par le conditionnement aérobie du fumier. Ainsi, Arikan *et al.*, (2009 a, b) ont révélé que 98% de la chlortétracycline retrouvée dans le fumier de bœuf a été éliminée par compostage à 55°C pendant 30 jours. De la même façon, Dolliver *et al.*, (2008) ont montré une dégradation de 54 à 76% de la monensine et de la tylosine au cours du compostage de fumier, mais que par contre la sulfaméthasine n'avait subi aucune dégradation. Il y a toutefois très peu d'information disponible sur ces composés utilisés et sur leur devenir dans la littérature. Quelques métaux lourds sont aussi utilisés dans le régime alimentaire (Jondreville *et al.*, 2004 ; Teglia C., *et al.*, 2011). Le Cuivre et le Zinc sont, par exemple utilisés pour pallier les diarrhées au moment du sevrage des porcs.

I.1.2 Réglementation pour l'épandage

La valorisation agronomique des déchets organiques consiste au retour au sol des matières organiques après transformation ou non de ces déchets. Ce retour au sol est encadré par la loi française fondée sur deux critères :

- **La notion de Déchet :**

Le déchet est défini comme déchet (loi n°75-633 du 15 juillet 1975) « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau ou produit, ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon ». Dans le cas des exploitants agricoles, les lisiers et fumiers bruts sont considérés comme déchets. Si leur exploitation possède une emprise au sol suffisante pour épandre les déchets générés par leur exploitation, ils peuvent pratiquer l'épandage en respectant des flux annuels réglementés (par rapport au flux organique et/ou au flux d'Azote, voire de Phosphore), en analysant les risques d'innocuité et en vérifiant que ces déchets présentent une réelle valeur amendante ou fertilisante. Ils restent responsables du devenir de ces déchets, de

leur origine à leur utilisation finale (Annexe I.3). Il faut noter que la densité des élevages intensifs n'est pas toujours en adéquation avec la superficie agricole disponible localement pour recevoir le flux de déchets produit par ces élevages. Ainsi, les régions de la Bretagne et du Pays de Loire, sont les régions où est centralisée une grande part de la production animale en France : 31%, 65%, 51 % et 65% de la production de lait, de porcs, de poules pondeuses et de poulets de chair respectivement (SCEES, 1999). De telles densités d'implantations ne sont alors plus conformes avec le territoire concerné car le flux azoté correspondant dépasse le plafond préconisé par la Directive Nitrates du fait d'un déséquilibre entre la production animale et les surfaces agricoles locales pouvant recevoir la totalité des déchets azotés générés (Ballay et Catroux, 1974). En effet, dans ces zones de production de porcs, par exemple, le recensement de la densité de bétail peut atteindre 15 porcs par cages dans les cantons situés au cœur des bassins de production bretonne (Tregaro et Lossouarn, 2004). De telles zones d'exploitation n'ont plus assez d'emprise foncière pour réceptionner leurs déchets. Elles sont dites « zones en excédent structurels (ZES) », et doivent exporter leurs déchets dans des régions voisines non-saturées ou vers des zones potentielles, inférieures à 140 kg d'Azote organique épandable par an et par hectare (Paillat *et al.*, 2009). En Bretagne, 104 des 187 cantons ont été classés en ZES. Même si les déchets générés par exploitation sont laissés à disposition gratuitement, les exploitants pouvant être potentiellement intéressés sont de plus en plus réticents à les recevoir, et plus de 70% refusent de les utiliser s'ils doivent les transporter par leurs propres moyens. Leurs conditionnements et leurs transports sont en effet conséquents au niveau économique et sécuritaire : matière organique non asséchée et non stabilisée obligeant son transport dans des camions citernes hermétiques de grands volumes tout en prenant des conditions nécessaires pour éviter, entre autres, tout risque de déversement sur la route notamment.

Il apparaît alors de plus en plus opportun de préconiser des traitements complémentaires de ces déchets afin (i) de les stabiliser tout en (ii) réduisant leur volume et en (iii) favorisant la qualité et la conservation des produits finaux : l'idéal étant d'augmenter la qualité agronomique, et l'aspect environnemental (réduction des composés toxiques) de ces effluents.

- **La notion Produit organique :**

Après transformation, le déchet devient un produit organique dont les caractéristiques sont conformes à un cahier des charges défini (Tableau I.4 et Tableau I.5). Ce produit est alors homologué ou normé et peut ainsi être mis sur le marché. C'est alors l'utilisateur qui est

responsable des nuisances qui pourraient être dues à son utilisation (par excès de dosage par exemple ou mauvaise période d'utilisation).

Sept classes de produits normés concernant la valorisation des matières fertilisantes organiques sont recensées par l'Association Française de Normalisation (AFNOR). Pour obtenir l'appellation produit, les déchets traités doivent au final répondre aux normes de conformité régies par un texte fondamental, fixant le cadre réglementaire français pour les matières fertilisantes et les supports de culture (loi n° 79-595 du 13 juillet 1979, J.O. du 14 juillet 1979 relative à l'organisation du contrôle des matières fertilisantes et des supports de culture). Cette loi fixe les conditions réglementaires dans lesquelles il est possible de mettre une matière fertilisante ou un support de culture sur le marché (même pour une distribution à titre gratuit). L'application de cette réglementation se fait sous l'égide du Ministère de l'Agriculture et de la Pêche – Direction Générale de l'Alimentation (DGAL).

Ces produits seront conformes donc normalisés mais ne pourront être mis sur le marché que si ils répondent aux quatre idées législatives suivantes :

- Ils doivent être **efficaces** pour l'usage prévu,
- Ils doivent être **inoffensifs** pour l'homme, les animaux et l'environnement,
- Ils doivent être **stables**,
- Ils doivent faire référence à un **document technique officiel**.

Tableau I.4 : Caractéristiques générales des normes NFU (MO : Matière organique, MS : Matière sèche).

Référence	Produit concerné	Date de publication	Contenu principal des normes
Normes relevant du BNAME (Bureau de Normalisation pour les Amendements minéraux et Engrais)			
NFU 42-001	Engrais	Déc. 81, 6 ^e additif Juil. 91 2 ^e modificatif Juin 92	Définition de 7 grandes classes : engrais simples N, P, K ; engrais composés ; engrais apportant du Ca, Mg, Na et/ou S ; engrais avec teneurs déclarées uniquement en oligo-éléments ; engrais organiques azotés ; engrais entièrement d'origine animale, végétale et organo-minéraux ; engrais contenant de l'azote de synthèse organique.
NFU 44-001	Amendements Ca/ Mg	Juil. 88	Les dénominations prévues permettant d'incorporer des déchets organiques sont très limitées (cendres de chaux, écumes de défécation de sucrerie, boues de décalcification des eaux de forage).
NFU 44-203	Amendements Ca/Mg - Engrais	Sept. 88	Mélange de matières fertilisantes de norme 42-001 avec celles de norme 44-001.
Normes relevant du BNSCAO (Bureau de Normalisation pour les Supports de Culture et les Amendements Organiques)			
NFU 44-051	Amendements organiques	Déc. 81	Définition de 16 types d'AO en fonction du mode d'obtention et des composants essentiels. Limites fixées pour % MO en masse de produit brut ou sec, MO/N, N _t maximal en masse sur MS, pH pour certaines rubriques. Classification des composts urbains / granulométrie + déclaration de présence ou absence d'éléments piquants ou coupants. Analyse des teneurs en métaux lourds au moins tous les 6 mois mais pas de valeurs limites fixées.
NFU 44-071	Amendements organiques avec engrais	Déc. 81	AO respectent NF U 44-051 + éléments fertilisants.
NFU 44-551	Supports de culture	Juin 74	6 dénominations types définies en fonction du pH, %MO en masse de produit brut ou sec, MO/N. Respect d'un minimum de % MO par masse de produit brut et de matière sèche + rapport maximal MO/N. SC respectant NF U 44-551 + éléments fertilisants.
NFU 44-571	Supports de culture avec engrais	Nov. 97	N + P ₂ O ₅ + K ₂ O < 5% masse produit brut et < 2% pour chacun d'entre eux. Teneurs en éléments fertilisants solubles ou extractibles maximales et minimales fixées (N, P ₂ O ₅ , K ₂ O, CaO, MgO, SO ₃ , Cl). Rien sur les oligo-éléments.

Tableau I.5 : Spécifications des normes NFU 44 051 et NFU 42 001.

Normes AFNOR	Définition	Caractéristiques
<p>NFU 44 051</p>	<p>Amendements organiques et supports de culture :</p> <p>Matières fertilisantes composées principalement de combinaisons carbonées d'origine végétale, ou animale et végétale en mélange, destinées à l'entretien ou à la reconstitution du stock de matière organique du sol et à l'aménagement de ses propriétés physiques et/ou chimiques et/ou biologiques.</p> <p>NFU 44-051 (amendements organiques) qui définit 16 dénominations types dont : fumier, fumier déshydraté, fumier artificiel, matière végétale brute, amendement végétal non fermenté, amendement végétal fermenté, compost végétal, compost d'écorces de bois, compost urbain (frais, demi-mûr ou mûr), gadoues, tourbes (acide ou alcaline), compost de tourbe.</p>	<p>Liste positive de matières entrantes</p> <p>N, P₂O₅ et K₂O < 3% amendements organiques sans engrais.</p> <p>Amendements organiques avec engrais, la somme des formes nitrique, ammoniacale et uréique ne doit pas dépasser 33 % de l'Azote total, et le rapport C/N doit être supérieur à 8.</p> <p>L'Augmentation de la température permet l'hygiénisation dans le cas du compostage</p> <p>Perte de masse et de volume : Matières sèches ≥ 30% Matières brutes.</p> <p>Homogénéisation du produit.</p> <p>Humification des résidus végétaux.</p> <p>Degré de maturité en fonction de l'usage du produit.</p> <p>Innocuité : Teneurs limites en :</p> <ul style="list-style-type: none"> - <u>Microorganismes</u> : • <i>Agents indicateurs de traitements : Escherichia coli, Entérocoques,</i> • <i>Agents pathogènes : Œufs d'helminthes viables, Salmonella.</i> <p>La norme fixe des valeurs limites en micro-organismes plus au moins strictes selon si le produit est destiné à une culture maraîchère ou pas.</p> <ul style="list-style-type: none"> - <u>Inertes et impuretés</u> : films, verre, plastiques, métaux. - <u>Eléments traces métalliques (ETM)</u> : As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn. - <u>Composés traces organiques (CTO)</u> : 3HAP : Fluoranthène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(a)pyrène. <p>CTO et ETM : Estimations des concentrations et flux maximal moyen par an et sur 10 ans pour déterminer la dose maximale préconisée du produit.</p>
<p>NFU 42 001</p>	<p>Engrais :</p> <p>Matières fertilisantes dont la fonction principale est d'apporter aux plantes des éléments directement utiles à la nutrition (éléments fertilisants majeurs, éléments fertilisants secondaires, oligo-éléments).</p>	<p>Engrais NPK > 3%.</p> <p>Plusieurs cas de figure :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Engrais soufre + azote, - Engrais organo-minéraux.

Les déjections animales ayant subi un traitement, peuvent être revalorisées en amendements et en engrais si elles répondent aux normes NFU détaillées dans le Tableau I.5.

I.1.3 Procédés de stabilisation des déchets d'élevage

Dans les exploitations agricoles françaises, les traitements existants sont le compostage et la digestion anaérobie mais ils restent peu développés, respectivement 5 et 1% des flux sont traités par ces procédés.

I.1.3.1 Le compostage

Le compostage est le procédé le plus facile à mettre en œuvre, il consiste à laisser fermenter les déchets agricoles plus ou moins épaissis et conditionnés ou non avec d'autres déchets verts notamment pendant trois à quatre mois dans un bâtiment ouvert, voire à l'extérieur (Vu *et al.*, 2007 ; Thien Thu *et al.*, 2012). Une fermentation aérobie se met alors en place aux dépens de la matière organique qui est oxydée. Il est nécessaire de contrôler l'humidité du compost pendant les premières semaines afin de favoriser le développement bactérien. Les réactions d'oxydation étant exothermiques, la température du milieu augmente avec l'intensification des réactions d'oxydation. Lorsque la stabilisation biologique est obtenue, le compost refroidi et une fermentation lente se met en place, elle donne au compost son caractère d'amendement. Après compostage, le volume du déchet est fortement réduit (évaporation de l'eau et dégradation de la fraction organique fermentescible), le taux de matière sèche du produit final augmente de 50 à 75% et si la montée en température est suffisante (60 à 70°C), le produit est hygiénisé. Selon sa composition minérale, il est alors possible de valoriser ce compost en amendement selon la norme NFU 44 051.

Les défauts de ce type de procédé reste liés (i) à la durée de la stabilisation (temps de réaction lents) qui implique une emprise au sol conséquente (entre 1 à 1,5 m² par tonne par an), (ii) à la difficulté de maîtriser les réactions au sein de la masse de compost (température, aération, hydratation) pénalisant ainsi la qualité du compost, (iii) aux émissions de gaz à effet de serre (CO₂, N₂O, CH₄) (Boldrin *et al.*, 2009), d'odeurs, voire d'ammoniac (gaz)(Amlinger *et al.*, 2008 ; Edelmann et Schleiss ; 2001 et Hao *et al.*, 2001 et 2011; Hersener *et al.*, 2002) et (iv) aux « lixiviats » qui en découlent. De plus, la nécessité d'incorporer des déchets verts pour favoriser l'aération du milieu génère un coût de transport et de main d'œuvre qui peut être significatif.

1.1.3.2 La digestion anaérobie

En France, le rachat par EDF de l'électricité générée par des sources renouvelables dont le biogaz, est entré en vigueur depuis 2011. Cette action a permis de stimuler le développement de technologies telle que la digestion anaérobie qui permet de transformer la matière organique fermentescible en biogaz (fournisseur d'énergie et source potentielle de revenus pour l'exploitant) et de stabiliser l'effluent vis-à-vis de la matière organique tout en renforçant son caractère amendant, voire fertilisant en augmentant indirectement les teneurs en Azote et Phosphore (Favoino, 2008 ; Montemurro *et al.*, 2007). A titre d'exemple, l'Allemagne possède 7 500 unités de méthanisation pour une production totale de 2,7% de ses besoins en électricité (Rosenberger *et al.*, 2014).

Le développement de la méthanisation présente donc de nombreux atouts, notamment dans le domaine des déchets organiques solides où elle affiche un bilan environnemental plus favorable que la mise en décharge (EEA, 2008) ou le compostage direct (ADEME, 2007; Mata-Alvarez *et al.*, 2000). Elle participe ainsi:

- A la directive 1999/31/EC qui demande aux Etats-Membres de réduire la quantité de mise en décharge des déchets biodégradables,
- A la réduction des émissions de GES,
- Au rééquilibrage de la production énergétique française vers des systèmes décentralisés permettant davantage d'autonomie et l'atteinte de l'objectif de 20% (voire 25%) d'énergies renouvelables (énergie finale) en 2020, dans de bonnes conditions environnementales et de faisabilité (COMOP 10 du Grenelle de l'Environnement),
- Au confinement et à la réduction des odeurs.

C'est pourquoi, le traitement des déchets par méthanisation a connu un développement majeur au cours des 20 dernières années, notamment en Europe (Moletta et Cansell, 2003). Le parc des digesteurs Européens compte plus de 4000 installations traitant différents types de substrats tels que les boues urbaines, les effluents industriels, les déchets municipaux ou encore les déchets co-digérés (surtout pour les déchets agricoles). Le Danemark a joué un rôle de pionnier dans le développement de la méthanisation des déchets agricoles avec 35 sites de digestion agricole traitant plus d'un million de tonnes de lisiers par an (Banks *et al.*, 2007). L'Allemagne a

également montré une forte croissance de la méthanisation agricole avec près de 4000 installations individuelles à la ferme (Rosenberger *et al.*, 2014).

Notre étude portant sur le traitement des digestats d'effluents d'élevage, quelques éléments de la digestion anaérobie sont rappelés pour expliquer la composition de tels digestats, notamment en termes de flux azotés, voire phosphatés.

Le paragraphe suivant rappelle ainsi les principes de la digestion et ses conséquences sur la production de biogaz et la composition du digestat, notamment au travers des rejets en Azote.

1.1.3.2.1 Principe de la digestion anaérobie

La digestion anaérobie ou méthanisation est un processus naturel (marais, lacs, intestins...) qui transforme par étapes successives la matière organique en biogaz. Elle peut être maîtrisée à l'échelle industrielle dans des réacteurs spécifiques dans lesquels se développent des cultures en suspension, fixées sur supports fixes ou granulaires en lit fluidisé (Moletta, 2008).

Le modèle développé par Zeikus (1982) pour décrire cette digestion est actuellement largement accepté. Il comprend quatre étapes (l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse) qui sont présentées à la Figure I.5.

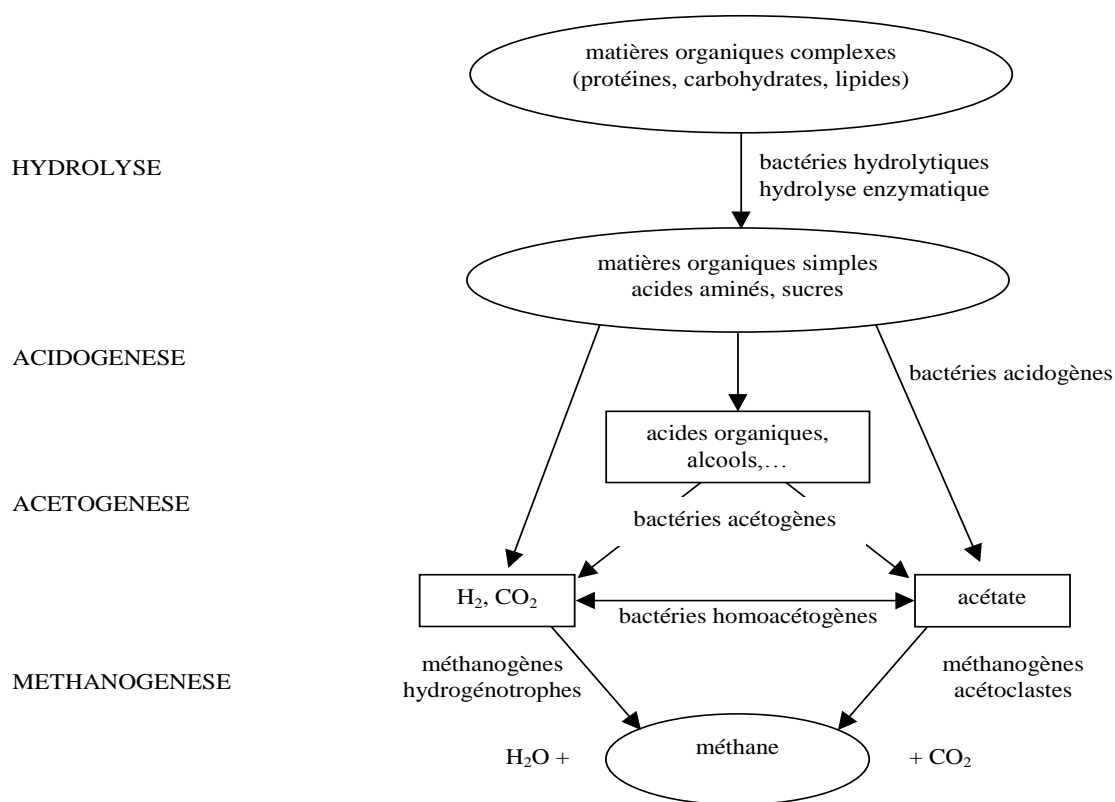


Figure I.5 : Schéma de principe de la dégradation de la matière organique en condition anaérobie (Moletta, 2002).

- L'**hydrolyse** permet de transformer des composés organiques particuliers ou macromoléculaires (cellules bactériennes, déchets solides, protéines, polysaccharides, lipides, cellulose...) en oligomères solubles (acides aminés, sucres simples, acides gras, glycérol...). Les micro-organismes concernés par cette étape sont des bactéries hydrolytiques et fermentatives, anaérobies strictes ou facultatives appartenant généralement aux genres *Clostridium*, *bacteroïdes*, *Selenomonas*, *Propionibacterium*, *Bacillus*, *Ruminococcus*, *Enterobacter*... (Archer et Kirsop 1990, Moletta 1993). Les produits solubles issus de la dépolymérisation s'ajoutent à la fraction déjà soluble de la matière organique présente initialement dans l'effluent à traiter.
- L'**acidogénèse** est la conversion intracellulaire des produits solubles en acides gras volatils (acétate, propionate, butyrate ...), en alcools (éthanol), et en acides organiques (lactate), voire directement en hydrogène et acétate.

- L'**acétogénèse** est une succession de réactions où les organismes homo-acétogènes, acétogènes producteurs obligés d'hydrogène et sulfatoréducteurs réalisent la transformation des produits de l'acidogénèse en acétate mais aussi en dioxyde de carbone et en hydrogène.
- La **méthanogénèse** consiste à produire du méthane et du dioxyde de carbone. Il existe deux voies métaboliques de synthèse, chacune réalisée par des micro-organismes anaérobies stricts appartenant aux *Archaea* (*hydrogénotrophes* et *acétoclastes*).

Cependant, tous les composés organiques ne se décomposent pas de manière identique. Les substances peu polymérisées, comme les sucres et les amidons, se décomposent rapidement donnant des acides organiques dont l'accumulation dans le milieu peut entraîner une inhibition due à la baisse du pH qui devient trop acide si il n'est pas contrôlé. Par contre, les matières fortement polymérisées peuvent se décomposer significativement plus lentement, voire ne pas subir d'hydrolyse.

En digestion anaérobie, les réactions sont peu exothermiques en comparaison des réactions aérobies (Moletta, 1993, Edeline, 1997), la production de biomasse reste faible, 3 à 20 fois inférieure à un traitement aérobic (Trably, 2002) et la dynamique réactionnelle est également plus faible, obligeant à des temps de réaction qui peuvent être significativement plus importants qu'en réacteur aéré (à substrat identique). Notons que si la production de méthane théorique est proche de $350 \text{ Nm}^3 \cdot \text{tDCO}^{-1}$ dégradée, la production relevée sur certains élevages est assez éloignée de ce chiffre théorique, 110, 103, 69, 60, 58, $12 \text{ Nm}^3 \text{CH}_4 \cdot \text{tMB}^{-1}$ ont été mesurés respectivement pour le fumier et les fientes de volaille, le fumier bovin, le fumier ovin, le fumier de cheval et le lisier de porc (ADEME, 2009 ; Club Biogaz, 2011).

1.1.3.2.2 Minéralisation des digestats et impacts

Si l'étape d'hydrolyse permet de casser les macromolécules organiques en composés solubles, elle permet simultanément la solubilisation des composés azotés (Azote organique) et phosphatés (polyphosphates) qui lui sont associés. La Figure I.6 donne un exemple de la répartition de ces composés en fonction du traitement choisi.

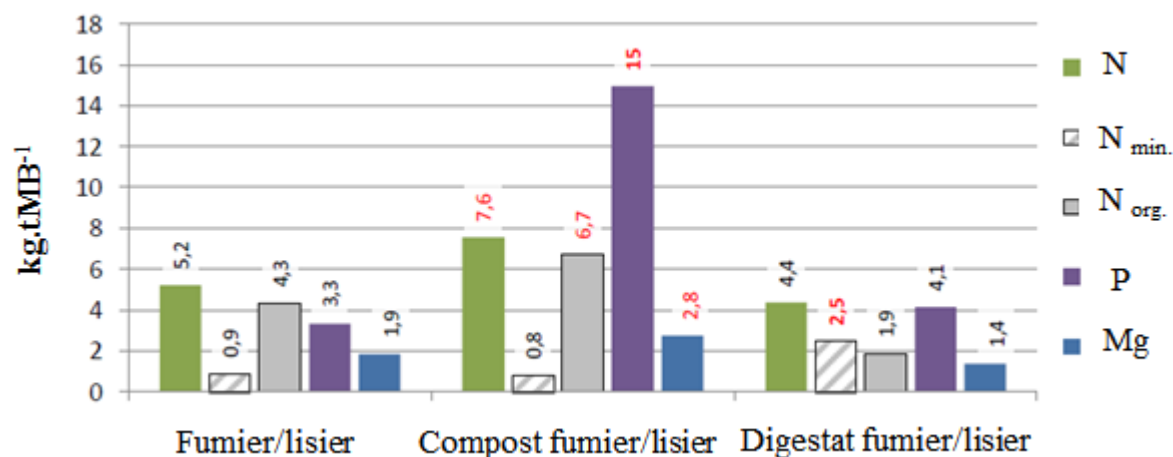
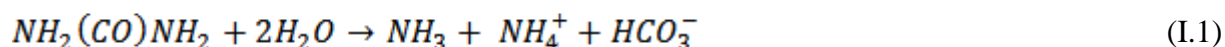


Figure I.6 : Etude comparative de la contenance en Azote, Phosphore, Magnésium dans les fumiers/lisiers bruts, composts et digestats.

Le digestat apparaît plus concentré en sels minéraux, notamment N et P, que l'effluent brut. Ainsi, une part importante de l'Azote organique, Azote uréique et Azote protéique (formes que le sol ne retient pas), se minéralise (ammonification) par action de l'uréase (enzyme présente dans l'intestin, les sols et les milieux aquatiques, Udert *et al.*, 2003) pour former de l'Azote ammoniacal et des ions ammonium (NH_4^+) dont la proportion respective dépend des conditions de travail, pH notamment (Al Seadi et Nielsen, 2002; Holm-Nielsen *et al.*, 2009). Pour l'urée, l'ammonification se fait selon la réaction présentée ici :



La teneur en azote minéral peut ainsi être renforcée de 0,2% à 27% dans le digestat par rapport aux effluents bruts, il est en de même pour la teneur en Azote total du fait de la transformation d'une partie de la fraction organique en biogaz et donc diminution de la matière brute (MB). Il est ainsi cité des exemples (ADEME, 2009) où l'Azote minéral passe de $1,3 \text{ kg.tMB}^{-1} \pm 0,5$ (soit 27% du N total) à $2,5 \text{ kg.tMB}^{-1} \pm 0,3$ (soit 57%) après digestion de lisier et fumier porcin et bovin. Cette augmentation s'accompagne, à l'inverse, d'une baisse de la teneur en Azote organique qui est passée de $3,5 \text{ kg.tMB}^{-1} \pm 1,2$ à $1,9 \text{ kg.tMB}^{-1} \pm 1,4$.

Cette réaction montre aussi qu'une libération d'ammoniac (gaz) est possible, libération qu'il est impérative d'éviter en maîtrisant le pH du digestat, et une possible poursuite de fermentation en cas de stockage.

En cas d'épandage, des pertes sous forme d'azote gazeux (ammoniac) sont notifiées mais l'ammonium, grâce à sa charge positive, peut-être retenu par le complexe argilo-humique du sol chargé négativement. Le risque d'entraînement de cet ion en profondeur est ainsi limité mais sa disponibilité instantanée par les plantes l'est aussi. Son oxydation progressive en nitrates par les bactéries du sol, permet par contre sa libération et son absorption par les plantes mais provoque aussi un risque de transfert vers les nappes d'eau souterraine. Le flux d'Azote épandu devient alors un critère limitant, d'autant que l'étape de nitrification peut aussi générer une production de composés intermédiaires d'oxydation comme le protoxyde d'azote, gaz à effet de serre reconnu.

Pour le Phosphore, la méthanisation permet de transformer 95% des polyphosphates organiques en orthophosphates (Giusquiani *et al.*, 1998, Gigliotti *et al.*, 2002). Le Phosphore organique résiduel est probablement sous forme de mono-ester, principalement de l'acide phytique. La teneur en phosphates dans le digestat est donc importante, toutefois la présence des ions Calcium et Magnésium, voire d'autres sels métalliques (Fer, Aluminium, Zinc, Cuivre) peuvent être à l'origine, selon le pH, d'une précipitation partielle des Phosphates qui se retrouvent alors essentiellement dans la phase solide du digestat.

Il faut noter que les teneurs en Azote et Phosphore dans les déchets d'élevage sont très dépendantes du régime alimentaire des animaux. Abaisser le dosage des protéines permet de réduire le flux d'Azote rejeté. De même, pour les animaux monogastriques, porcs et volailles par exemple, un apport d'enzymes phytases, naturelles dans les céréales (comme le blé, le triticale ou le seigle) ou industrielles, leurs permettent de mieux digérer et assimiler le Phosphore lié à l'alimentation. Les résultats prouvent qu'une alimentation par phases des porcins et l'utilisation de phytases pour les volailles permet de réduire les rejets de Phosphore par animal d'au moins 20%. D'après Giovanni (2000), si 100% des élevages bretons hors-sol utilisaient l'alimentation biphasé et multiphasé, les rejets de Phosphore pourraient diminuer à 10000-12000 tonnes. Le Phosphore organique étant particulièrement résistant à l'attaque par les micro-organismes du sol, il ne contribue pas à la fertilisation des cultures. Épandu, il est rapidement fixé dans le sol où il s'accumule lentement. Ainsi, l'acide phytique est reconnu comme étant un des composés de Phosphore organique le plus fixé par le sol où il représente souvent plus de 50% du Phosphore présent (Fardeau, 1993).

D'une façon générale, les teneurs les plus élevées des composés fertilisants tels que N, P et K, sont observées pour des digestats issus de la méthanisation du lisier de porcs et des sous-produits d'animaux. A l'opposé, les teneurs les plus faibles sont associées à des digestats issus de la méthanisation du lisier/fumier bovin, des biodéchets, puis des déchets verts.

1.1.4 Post-traitement des digestats

Si après méthanisation les digestats sont stabilisés au regard de la matière organique, ils représentent encore des flux conséquents car la masse d'eau n'a pas été réduite. L'épandage n'étant pas possible en continu, le stockage des digestats peut alors devenir un problème au regard des volumes à considérer.

Il a alors été envisagé des post-traitements pour concentrer la matière organique amendante, essentiellement dans les digestats sous forme particulière.

1.1.4.1 Post-traitement du digestat par procédé de séparation solide/liquide

La séparation solide/liquide est une méthode efficace pour valoriser les digestats agricoles en permettant (i) la production d'une phase solide riche en éléments organiques amendants tout en réduisant potentiellement la génération d'odeurs (stripping de l'azote ammoniacal) et (ii) la concentration des composés azotés et autres composés solubles les plus fermentables dans une phase liquide (Garcia *et al.*, 2009; Jørgensen et Jensen, 2009) utilisable en ferti-irrigation.

Les technologies les plus utilisées pour cette séparation sont la presse à vis (rétention des particules supérieures à 1 mm), la centrifugation (rétention des particules supérieures à 0,02 mm), les tamis vibrants, les tamis tangentiels, les presseurs rotatifs, ainsi que la filtration sur sable et galets (Hills et Kemmerle, 1981; Burton, 2007; Jørgensen et Jensen, 2009; Kunz *et al.*, 2009 ; Xia, 2012). L'efficacité de séparation reste bien entendu très dépendante du type de procédé et des besoins en énergie associés mais aussi des caractéristiques du lisier. Pour un lisier brut de porc charcutier par exemple, le taux de rétention dans la phase solide de l'Azote et du Phosphore augmente respectivement de 8 à 20% et de 15 à 75% en utilisant une vis compacteuse ou une décanteuse-centrifuge. La taille et la densité des composés en suspension sont les deux critères déterminants d'une telle séparation, plus les composés sont grossiers et denses, plus leur rétention sera facile, soit par tamisage, soit par décantation, centrifuge ou non.

1.1.4.1.1 Intérêt d'une déstabilisation chimique des digestats

Les fines particules colloïdales organiques (10 nm à 1 µm) présentent dans les suspensions aqueuses, comme les protéines et les substances humiques (qui résultent généralement de la dégradation biologique des protéines et glucides, Frolund *et al.*, 1995 ; Nielsen *et al.*, 1997), présentent généralement des charges de surface négatives qui empêchent leur agglomération (Mikkelsen et Keidiny, 2002 ; Duan et Gregory, 2003 ; Letterman *et al.*, 1999).

Le couplage de méthodes physico-chimiques au procédé séparatif peut alors permettre de réduire le potentiel de surface par ajout de charges positives (apport de sels de Fer ou d'Aluminium) dans le milieu et donc d'intensifier la séparation (Delphos et Wesner, 2005). L'ajout de polymères comme le polyacrylamide, chitosan, ou biopolymère polycationique (Vanotti et Hunt, 1999; García *et al.*, 2007 ; Paz Pérez-Sangrador *et al.*, 2012 ; Yang *et al.*, 2012), a aussi montré des résultats positifs en améliorant la structure des particules agglomérées.

Ces conditionnements physico-chimiques peuvent nécessiter des apports significatifs de réactifs liés aux caractéristiques du digestat (quelques grammes à plusieurs dizaines de $\text{g}_{\text{réactifs}} \cdot \text{kgMS}^{-1}_{\text{digestat}}$). Ce conditionnement a donc un coût qui peut être non négligeable, et il induit une augmentation de la masse de solide. La présence des réactifs ajoutés dans les produits épandus peut avoir un impact sur les caractéristiques du sol, des plantes, des nappes phréatiques et sur la biodiversité. Cet impact doit dans tous les cas être quantifié afin d'orienter le choix du réactif idéal.

1.1.4.1.2 Extraction du Phosphore de la phase solide

Le Phosphore présent dans la phase solide est soit sous forme organique, soit sous forme de précipités de sels de phosphates (Annexe I.1). Il est alors peu disponible pour les plantes et sa présence ne contribue qu'à augmenter la teneur totale en Phosphore dans les sols sans pour autant apporter de caractère fertilisant.

Des essais d'hydrolyse du Phosphore ont été testés (références Irstea Rennes) pour récupérer des phosphates en solution qu'il suffirait alors de concentrer pour obtenir après conditionnement des solutions fertilisantes pouvant être facilement commercialisées. Ces travaux ont montré la faisabilité de l'opération de solubilisation mais la nature du traitement ne paraît pas compatible avec les flux de digestat à traiter.

1.1.4.1.3 Conclusion partielle

Le Tableau I.6 donne un exemple de l'influence de cette étape de séparation liquide/solide sur les compositions respectives des phases liquide et solide obtenues après séparation. Il peut être vérifié que cette séparation réduit le volume de la phase amendante solide mais que les concentrations en composés organiques, ammonium et sels divers restent très importantes dans la phase liquide pour envisager (i) des épandages ou des rejets directs de cette phase sans risque majeur pour le milieu récepteur, ou (ii) une réutilisation de cet effluent liquide sur un site d'élevage. Ainsi, le procédé de séparation des phases liquide et solide permet de récupérer une phase solide riche en matière organique lentement hydrolysable, la phase liquide contient cependant toutes les fractions restées en solution, notamment les composés minéraux solubles, donc l'ammonium, et dont l'épandage ou le rejet direct peut avoir un impact environnemental certain (Bretagne environnement, 2005 ; Charrada, 1992 ; Ménesguen, 2003 ; Merceron, 1999 ; Sfriso *et al.*, 1989). Il est alors impératif de traiter cette phase liquide pour pallier son impact négatif.

1.1.4.2 Post-traitement de la phase liquide : Élimination de l'Azote et récupération du Phosphore

1.1.4.2.1 Élimination de l'Azote minéral

Du fait de la fermentation biologique qui se déroule lors d'une étape de digestion anaérobie, l'ammonification se met en place avec une production d'ammonium (NH_4^+) et de gaz ammoniac (NH_3) selon le pH (avec la constante de dissociation $pK_a = 9,25$) :

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = 5,62 \cdot 10^{-10} \quad (\text{I.2})$$

Tableau I.6 : Forme de l'Azote en fonction du pH et de la température.

	pH	6	6,5	7	7,5	8	8,5	9	9,5
20°C	Fraction d'Azote présent sous forme de NH_3	0,000	0,001	0,004	0,012	0,037	0,100	0,221	0,357
35°C	Fraction d'Azote présent sous forme de NH_3	0,001	0,004	0,011	0,033	0,092	0,209	0,347	0,439

Tableau I.7 : Exemple de composition des phases solide et liquide après séparation de digestat.

		TS	NTK	N-NH ₄ ⁺	Norg.	P	K	V	
		g.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹		
Ledda et al., 2013	Digestat fumier de bovin	71,5 ± 1,7	3678 ± 146	1786 ± 86	1892 ± 61	768 ± 15	2899 ± 128		
	Séparation par presse à vis	Liquide	56,7 ± 3,1	3455 ± 113	1702 ± 26	1818 ± 3	693 ± 18	2935 ± 64	
		Solide	227 ± 34	3266 ± 70	1326 ± 293	1900 ± 272	812 ± 17	2482 ± 242	
	Centrifugation	Liquide	17 ± 2	2037 ± 24	1661 ± 12	390 ± 5	2731 ± 160	2751 ± 128	
		Solide	192 ± 5	7307 ± 98	1340 ± 113	6023 ± 116	8,7 ± 1	2419 ± 153	
	Digestat lisier de porc	39,2 ± 2,6	3351 ± 380	2091 ± 244	1259 ± 159	620 ± 2	2524 ± 35		
	Séparation par presse à vis	Liquide	28 ± 6	3255 ± 247	2086 ± 90	1169 ± 157	480 ± 91	2496 ± 19	
		Solide	262 ± 8	5692 ± 165	1656 ± 360	4036 ± 373	5100 ± 556	2993 ± 82	
	Centrifugation	Liquide	12,1 ± 0,5	2194 ± 59	1895 ± 135	374 ± 103	53,1 ± 9,8	2237 ± 12	
		Solide	192 ± 5	7307 ± 98	2585 ± 401	7594 ± 1083	4702 ± 148	2546 ± 116	
Waeger et al., 2010	Séparation par presse à vis	19,7 (17 - 21,2)	3,745 (3,610 - 4,120)	3,435 (3,240 - 3,690)	-	71,9 (58 - 167)	-		
	Séparation par presse à vis + sédimentation 24 h	Liquide de digestat de déchets organiques : déchets de poubelle de cuisine, aliments gâtés, graisses	14,3 (13,3 - 16,3)	3,867 (3,350 - 4,090)	3,580 (3,390 - 3,720)	-	56,4 (42 - 67,8)	-	
	Séparation par presse à vis + centrifugation (15 min 3000 rpm)		13,8 (11,5 - 16,3)	3,668 (3,310 - 3,945)	3,468 (3,024 - 3,690)	-	59,8 (58 - 62,5)	-	
KTBL, 2007	Séparation par presse à vis	Liquide	5%	75 - 92%	89 - 97%	-	72 - 92%	87 - 94%	80 - 90%
		Solide	25-30%	8 - 25%	3 - 11%	-	8 - 28%	6 - 13%	10 - 20%
* KTBL, 2007	Coagulation-floculation + centrifugation	Liquide	1-3%	78%*	90%	75 - 83%*	21 - 73 %	97%	93%**
** IBBK, 2008		Solide	15-25%	22%*	10%	17 - 25%*	27 - 79 %	3%	7%**

Il faut noter qu'en fonction de la qualité de l'exploitation, la production de composés gazeux démarre déjà dans les bâtiments d'élevage : 25% de l'Azote excrété par un porc (urines et fèces) est volatilisé sous forme de molécules gazeuses azotées : NH_3 et N_2O , dans le bâtiment d'élevage lorsque le lisier est stocké temporairement sous les animaux par système caillebotis (CORPEN, 2003). Cette perte se prolonge aussi dans les silos de stockage et lors de l'épandage.

La digestion anaérobie des effluents permet de réduire le rejet d'Azote gazeux dans l'atmosphère (Chantigny *et al.*, 2010). Par ailleurs, les nuisances olfactives qui sont en partie liées aux acides gras volatils présents dans le lisier ou fumier, sont moins marquées et persistantes pour un digestat, notamment chez le porc (Nielsen et Voorburg, 2003). En effet, le processus de méthanisation décompose ces molécules en grande partie puisqu'il s'agit des précurseurs de l'acétate qui est une source principale des bactéries méthanogènes pour produire du méthane.

Lors d'un épandage, une oxydation des composés azotés fixés dans le sol se développe. Cette réaction transforme les ions ammonium (NH_4^+) en ions nitrites (NO_2^-) puis en nitrates (NO_3^-). C'est une réaction d'oxydation qui se fait par catalyse enzymatique reliée à des bactéries autotrophes et aérobies strictes (*Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*, *Nitrosospira*, *Nitrosoglea* pour la nitritation, et *Nitrobacter*, *Nitrocystis*, *Bactoderma*, *Macroderma* pour la nitratisation). La réaction en chaîne est de type :



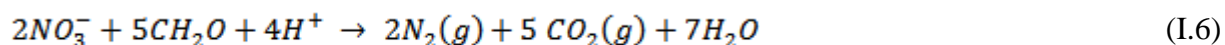
avec



L'ion nitrate est soluble dans l'eau, il est donc mobile dans le sol et peut être facilement acheminé vers les racines de la plante. Cette caractéristique s'applique aux engrais azotés à base de nitrates : ils sont plus efficaces au moment-clé de la nutrition, quelles que soient les conditions météorologiques. Par contre, cette mobilité des nitrates pose le problème de son transfert vers les nappes d'eau. Il faut également rappeler que cette étape de nitrification est aussi productrice de

protoxyde d'azote avec des productions qui augmentent avec la présence locale de nitrites et de faibles concentrations en oxygène (Yamagishi *et al.*, 2001 ; Béline et Martinez, 2002; Melse et Verdoes, 2005; Béline *et al.*, 2007, Pocquet *et al.*, 2013). Ce phénomène est accentué par l'apport excessif de lisiers ou d'humidité du sol qui empêchent le transfert d'Oxygène dans le sol.

En cas d'Oxygène limitant, l'ion nitrate peut alors être réduit en Azote gazeux inerte qui s'échappe dans l'atmosphère. Cette étape est réalisée par des bactéries hétérotrophes oxydant la matière organique en utilisant les nitrates comme accepteur d'électrons :



Réaction où la matière organique est représentée par CH₂O.

Ces derniers processus sont nettement observables lorsque les effluents (lisiers bruts, digestats fractionnés ou non) sont épandus en excès sur les sols. Le sol peut alors être momentanément saturé en eau, voire le siège d'une fermentation anaérobie, et le manque d'Oxygène provoque très rapidement des dégagements de mauvaises odeurs accompagnées de relargage de gaz à effet de serre (Martinez et Le Bozec, 2000). Par ailleurs, ces conditions sont favorables à la fixation de l'ammonium qui lors de la phase d'oxydation conduira à un excès de nitrates mobilisables vers les nappes d'eau. Ils constituent ainsi une source potentielle de pollution de la nappe phréatique (Souidi *et al.*, 1995 ; Zoller *et al.*, 1998).

La pollution par les rejets azotés est donc complexe et cette problématique nécessite une attention particulière. Si l'élimination de l'Azote est peu réalisable sur les lisiers bruts ou les digestats bruts, cette étape peut être envisagée sur la phase liquide des digestats. Elle repose sur les mêmes processus biologiques que ceux relevés dans les sols avec oxydation des ions ammonium en nitrates par nitrification puis réduction des nitrates en azote gazeux par dénitrification. Par contre, ces processus sont réalisés dans des réacteurs biologiques où les cinétiques sont maîtrisées afin de minimiser la production des composés intermédiaires indésirables comme les nitrites dans l'eau ou le protoxyde d'Azote et l'ammoniac dans l'air.

Ce traitement biologique peut être réalisé dans des procédés intensifs de type « boues activées » qui nécessitent des temps de réaction de quelques heures (d'où l'intérêt de réduire les flux

volumiques à traiter) mais qui obligent à fournir par aération un flux d'Oxygène proportionnel au flux d'Azote ammoniacal à traiter. Cette aération nécessite une dépense d'énergie conséquente (0,5 à 1 kWh.kgO₂⁻¹ consommé). L'exploitation de tels procédés peut donc être un frein au niveau d'une exploitation agricole isolée où de l'énergie est dépensée pour faire passer l'Azote de la phase liquide à la phase gaz sans retour d'investissement possible.

1.1.4.2.2 Élimination/Récupération du Phosphore de la phase liquide

Différents procédés sont mis en œuvre pour réduire la teneur en Phosphore dans les eaux traitées. Certains sont basés sur une valorisation du Phosphore en visant l'obtention d'un produit de qualité d'usage agronomique.

L'élimination du Phosphore des digestats liquides peut être pratiquée par des apports de sels métalliques (sels de Fer ou d'Aluminium) combinés avec des apports de polymères. Cette voie physico-chimique conduit à des précipités de sels de phosphates qui restent néanmoins peu disponibles pour les plantes en cas d'épandage de ces boues de déphosphatation.

A l'inverse, de nouvelles voies physico-chimiques intègrent la composition des effluents (chargés en ammonium, voire en ions Magnésium et Calcium) pour orienter la production de struvites (MgPO₄NH₄, 6H₂O et KMgPO₄, 6H₂O) (Shu *et al.*, 2006 ; Wilsenach *et al.*, 2007 ; Xu *et al.*, 2012) et autres sels de phosphates (Wilsenach et Van Loosdrecht., 2006 ; Giesen, 1999) d'intérêts agronomiques car solubilisables et accessibles pour les plantes (Münch et Barr, 2001; Ueno et Fujii, 2001).

1.1.5 Conclusion partielle

Les effluents d'élevage sont des déchets présentant un intérêt agronomique certain au travers de leur contenu en carbone organique pour amender les sols et l'apport potentiel de fertilisants. Il ne faut toutefois pas négliger les flux de pollution indirecte que leur épandage, en excès dans le cas de zone en excédent structurel ou non, peut provoquer : gaz à effet de serre (l'agriculture y contribue à 30% d'après Duxbury, 1994), eutrophisation des milieux récepteurs, diffusion pathogènes et produits chimiques, notamment antibiotiques, voire métaux lourds.

Pour renforcer leur caractère amendant, il paraît important d'encourager la stabilisation de la matière organique fermentescible très largement présente dans les effluents bruts, soit par

compostage qui peut aussi induire une élimination de composés indésirables par la montée en température qu'il impose sur le produit, soit par digestion anaérobie. Cette dernière voie étant par ailleurs génératrice d'énergie et libère en solution des composés fertilisants initialement emprisonnés dans les matrices organiques. Le couplage de ces deux voies biologiques est aussi envisageable.

La digestion anaérobie apportant aussi à l'exploitant une source d'énergie et de gain indirect, son développement peut être essentiel dans le bilan économique des exploitations avec des retours sur investissement inférieurs à dix ans. Un des points clés du marché de la méthanisation est alors d'évaluer et d'optimiser les filières de gestion des digestats (dont la qualité reste dépendante de l'intrant (Kupper et Fuchs, 2007; Solagro, 2004)), de manière à pérenniser et sécuriser les débouchés pour la totalité de la matière organique traitée. Une caractérisation précise de la composition des digestats est donc demandée par les acteurs de la profession et les pouvoirs publics pour garantir l'innocuité des produits générés, optimiser les procédés de post-traitement des digestats et enfin définir des normes et des homologations sur les produits issus du post-traitement des digestats. Sur un plan réglementaire, cette caractérisation des filières de gestion des digestats et des produits finis (Annexe I.4) permettra une définition claire de leur statut et éliminera le handicap que représente leur valorisation.

Parmi les post-traitements possibles, la séparation des phases solide et liquide est une voie intéressante car elle permet de récupérer un concentrat solide chargé en matière organique stabilisée qui peut aussi, avant épandage, subir un compostage pour éliminer la présence de pathogènes, voire de produits sanitaires, et rendre au produit final des caractéristiques proches des produits normés fertilisants (Flotats *et al.*, 2009 ; Schmidt et Meissl, 2007 ; Salminen *et al.*, 2001). Il reste alors à traiter la phase liquide, soit pour lui enlever son caractère eutrophisant par élimination des composés azotés et phosphorés (voie biologique), soit en extrayant de cette phase liquide, et sans leur enlever leur caractère fertilisant, les composés d'intérêt (ammonium, phosphates et autres éléments nutritifs pour les plantes) et récupérer une eau traitée de qualité suffisante pour être utilisée sur site (Tay et Jeyaseelan, 1995). Ces procédés d'extraction doivent rester simples dans leur fonctionnement (automatisables par exemple) pour faciliter leur exploitation sur site.

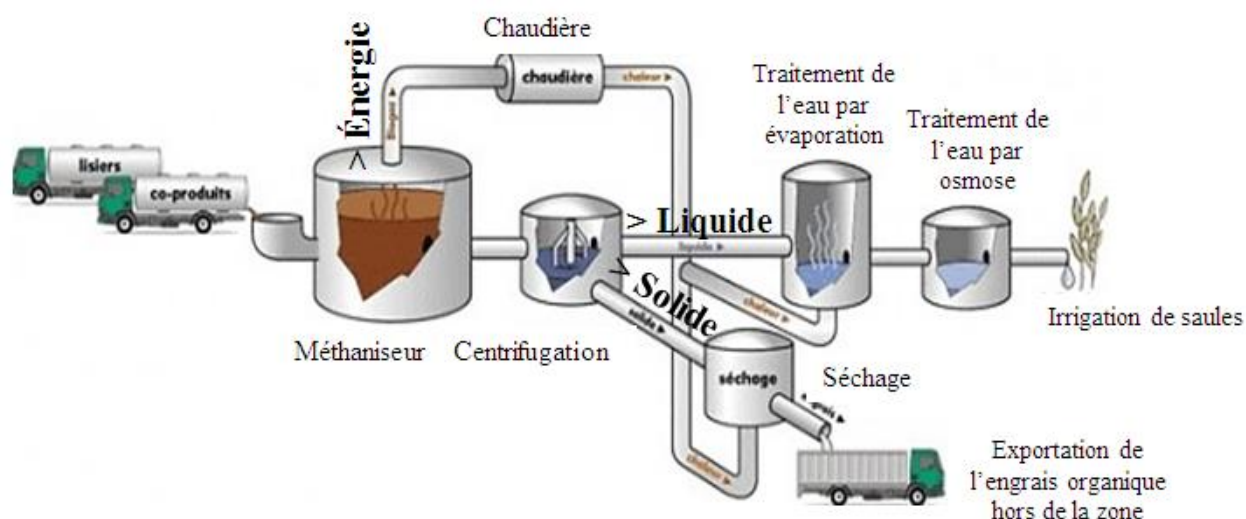


Figure I.7 : Schéma des procédés de traitement du lisier et des co-produits chez Géotexia.

Pour les éleveurs et industriels, l'objectif est de ne pas se placer en zone d'excédent structurel (production supérieur à la capacité locale de retour au sol). Ou alors, d'arriver à homologuer ses déchets afin de transformer la notion de déchet en matière fertilisante commercialisable : logique de produit matière fertilisante dérivée de déchet (Balat et Balat, 2009 ; Panwar *et al.*, 2011 ; Al Seadi et Lukehurst, 2012). Ainsi, une multitude d'opération pour traiter le digestat anaérobie existe mais le choix dans la nature du procédé va dépendre principalement du degré de purification qui doit être atteint.

Géotexia (<http://www.bioenergie-promotion.fr/13591/geotexia-une-usine-de-biogaz-territorial-en-bretagne/>) a ainsi mis en place une filière de traitement (Figure I.7) qui permet de valoriser des volumes importants de déchets (35 000 tonnes de lisiers et 40 000 tonnes de co-produits agroalimentaires par an). L'étape de digestion anaérobie permet de produire un biogaz valorisable et convertible en électricité (Hjort-Gregersen *et al.*, 2007) par alimentation d'un moteur de 1,3 MW électrique, dont la production annuelle est évaluée à 11,38 GWh et vendue à EDF. La chaleur dégagée par le moteur est utilisée (i) pour maintenir le méthaniseur à température constante, et par le sèche (ii) pour assécher la phase solide du centrifugat pour former un engrais solide (4000 t.an^{-1}) et (iii) pour concentrer par évaporation l'engrais liquide (6000 t.an^{-1}). Une production de $50\,000 \text{ m}^3.\text{an}^{-1}$ d'eau traitée est aussi obtenue par association d'ultrafiltration et osmose inverse, elle est réutilisée pour l'irrigation des saules (bois en expansion dans cette

région servant de matière première pour le chauffage de cheminée). Par ailleurs, Géotexia a obtenu une homologation favorable sur trois de ses matières fertilisantes produites :

- GEONORGP (fraction organique encore en suspension dans le culot de centrifugation) qui est destinée à l'entretien ou à la restauration des taux d'humus du sol (apport de matière organique stabilisée), ainsi qu'à un effet fertilisant (minéralisation lente) azoté et phosphaté.
- RETEXIA-NK (rétenant de l'UF de porosité inférieure à 0,1 μm) qui est destiné à la fertilisation azotée, sous forme ammoniacale, et potassique.
- FERTIXIA-NKS (concentrat issu de l'osmose inverse du filtrat d'ultrafiltration, étape ultime des post-traitements appliqués au digestat brut de méthanisation) qui est destiné à la fertilisation azotée (action rapide) sous forme ammoniacale, ainsi que l'apport de Potassium et de Soufre.

Le procédé choisi intègre, dans l'étape de traitement de la phase liquide des digestats, des opérations de séparation sur membranes. Ces dernières décennies, les procédés membranaires ont en effet montré leur intérêt pour le traitement des eaux et des effluents (Glucina *et al.*, 2000 ; Mrayed *et al.*, 2011 ; Andrade *et al.*, 2014). Leur sélectivité permet des séparations plus ou moins ciblées pour récupérer des constituants d'intérêts et offre la possibilité de réutiliser les eaux traitées, arguments clefs de leurs applications (Côté *et al.*, 1998; Lebeau *et al.*, 1998 ; Cicek 2003 ; Hasar *et al.*, 2004 ; Mrayed *et al.*, 2011). Le développement important de ces technologies a conduit à une réduction des coûts et une extension de leurs possibilités d'application (Pieters *et al.*, 1999 ; Ledda *et al.*, 2013). Ces procédés, qui sont un point central de ce travail de doctorat, vont être sommairement présentés dans le paragraphe suivant.

I.2 PROCÉDÉS MEMBRANAIRES : QUELQUES ÉLÉMENTS DE BASE

Comme indiqué à la Figure I.8, les procédés membranaires permettent de séparer des composés présents en suspension ou en solution dans une phase continue (liquide ou gazeuse) en présentant, au contact de la suspension à traiter, une barrière fonctionnelle au niveau de laquelle un potentiel thermodynamique permet le transfert sélectif de composés de part et d'autre de la membrane. Le potentiel thermodynamique peut reposer sur des gradients de pression, de concentration, de température ou de champ électrique. La sélectivité de la membrane est définie (i) par la taille

relative des pores ouverts de la membrane au regard de la taille des composés à retenir (sélectivité par encombrement stérique pour les membranes poreuses de micro (MF), ultra (UF) et nanofiltration (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, propriétés chimiques des espèces en solution par rapport aux propriétés des membranes séparatives de nanofiltration, ou d'osmose inverse (OI) par exemple). La **sélectivité de la membrane** est le premier critère de choix pour assurer la qualité de séparation recherchée (Figure I.8).

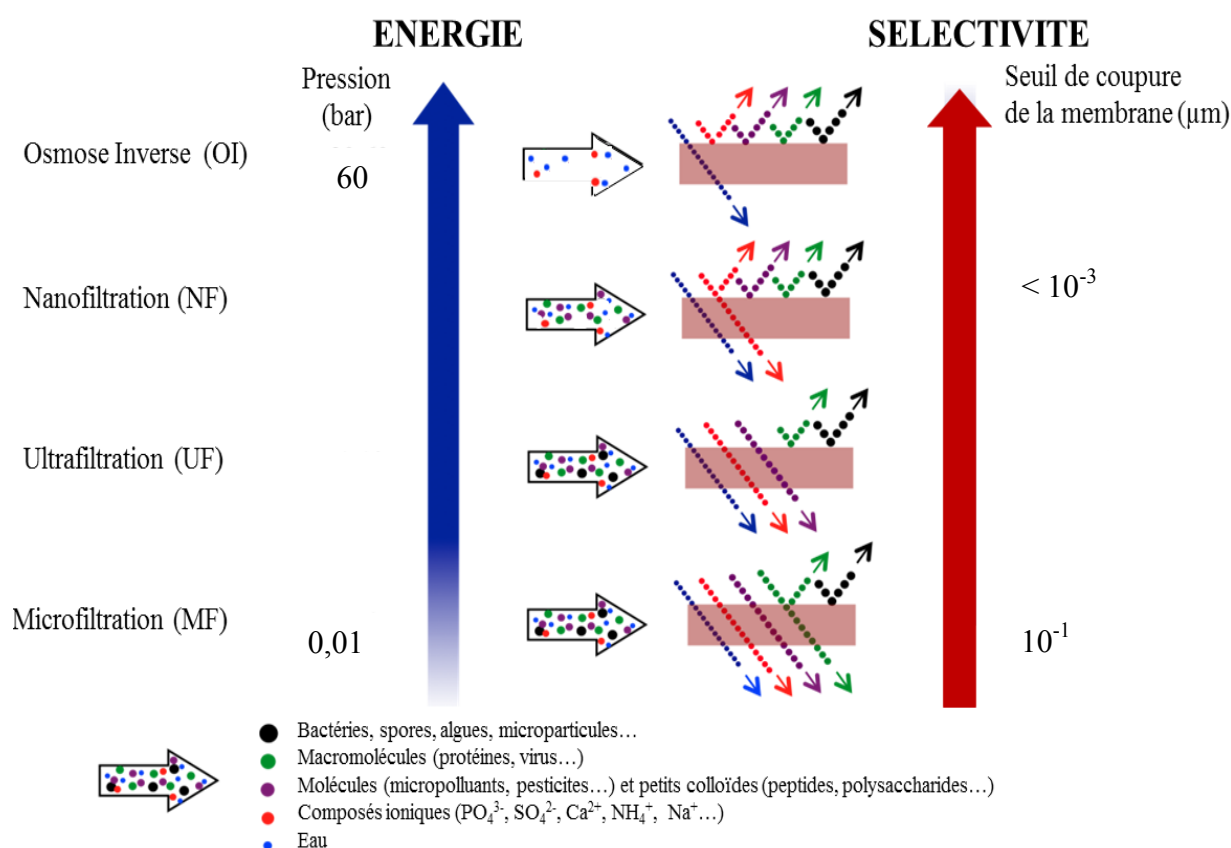


Figure I.8 : Sélectivité de membranes séparatives.

Les autres critères de choix reposent alors sur les points suivants :

- La perméabilité de la membrane (flux de matière transféré au travers de la membrane par mètre carré de surface de membrane déployée et par unité de potentiel de transfert) et son contrôle en cours d'opération. La perméabilité dépend de la structure et de la nature de la membrane mais sa dynamique d'évolution en cours d'opération dépend de l'adéquation entre la nature de la suspension et le matériau membranaire du système associé (module et hydrodynamique locale) et des conditions de travail (pression, température, mode de régénération...).
- La résistance de la membrane aux conditions imposées (température, pression, conditions physico-chimiques intégrant la nature de la suspension à traiter et les conditions de séparation et de régénération). Cet aspect permettra par exemple de choisir la nature de la membrane (minérale ou organique par exemple, Annexe I.5).
- Le coût d'équipement et d'exploitation lié au choix des modules et aux conditions de travail.

Dans le domaine du traitement des effluents liquides, les opérations de micro et d'ultrafiltration sont principalement utilisées pour une clarification poussée des suspensions intégrant une désinfection notable. Les opérations de nanofiltration sont mises en place pour éliminer des micropolluants (Van der Bruggen *et al.*, 2003 ; Yangali-Quintanilla *et al.*, 2009) et retenir des sels polyvalents. L'osmose inverse est réservée pour le dessalement d'eau marine, voire saumâtre, ou pour un traitement d'affinage des solutions aqueuses (élimination de micropolluants) (Bellona et Drewes, 2007 ; Kimura *et al.*, 2009 ; Radjenović *et al.*, 2008).

I.2.1 Séparation sur membranes poreuses de MF et UF

La sélectivité est liée à l'encombrement stérique des composés à retenir sur la membrane. La distribution de taille des composés en suspension peut être mesurée :

- Par tamisage et granulométrie laser pour les composés les plus grossiers (taille supérieure à 0,1 μm), des analyses d'image permettent aussi d'obtenir des facteurs correctifs liés à la forme des particules,

- Par le calcul du rayon de Stokes (r_s) pour les plus petits composés en utilisant l'équation de Stokes-Einstein :

$$r_s = \frac{k_B T}{6 \pi \mu d} \quad (\text{I.7})$$

Avec k_B constante de Boltzmann ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T température (K) et μ viscosité du solvant ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$), d coefficient de diffusion du composé dans l'eau ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Cette relation suppose une forme sphérique pour le composé, ce qui est loin d'être le cas au regard de la structure de la plupart des molécules mais cette relation permet un calcul facile de la taille approximative d'un composé, si d est connu.

Pour les composés hydrophiles (les ions en solution par exemple), la taille de l'ion hydraté (différente de celle de l'ion seul) doit être prise en compte (Tableau I.8).

Tableau I.8 : Caractéristiques générales des rayons des espèces ioniques principales dans le digestat (Nightingale 1959 ; Kaye *et al.*, 1973 ; Mohammad *et al.*, 2007 ; Dach, 2008).

Ions	Rayon ionique nm	Rayon de Stokes nm	Rayon hydraté nm
Na⁺	0,095	0,184	0,28
K⁺	0,133	-	0,23
Cl⁻	0,164	0,121	0,332
NO₃⁻	0,179	0,128	0,34
SO₄²⁻	-	0,231	-
Ca²⁺	-	0,31	-
Mg²⁺	-	0,341	-

La perméabilité de la membrane peut être mesurée au regard d'un flux de solvant seul. Pour des membranes poreuses, il peut être exprimé en utilisant la relation de Darcy :

$$J = \frac{dV/dt}{W} = \frac{B \times \Delta P}{\mu \times Z} \quad (\text{I.8})$$

où J est un flux volumique spécifique de transfert ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), dV/dt , le débit volumique instantané de solvant traversant la membrane ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), W la section droite de membrane (m^2), B la perméabilité de Darcy de la membrane (m^2), ΔP la pression transmembranaire (Pa), μ la viscosité du solvant (Pa.s), et Z l'épaisseur de la couche active de la membrane (m) qui peut être faible devant l'épaisseur totale pour une membrane asymétrique (Figure I.9).

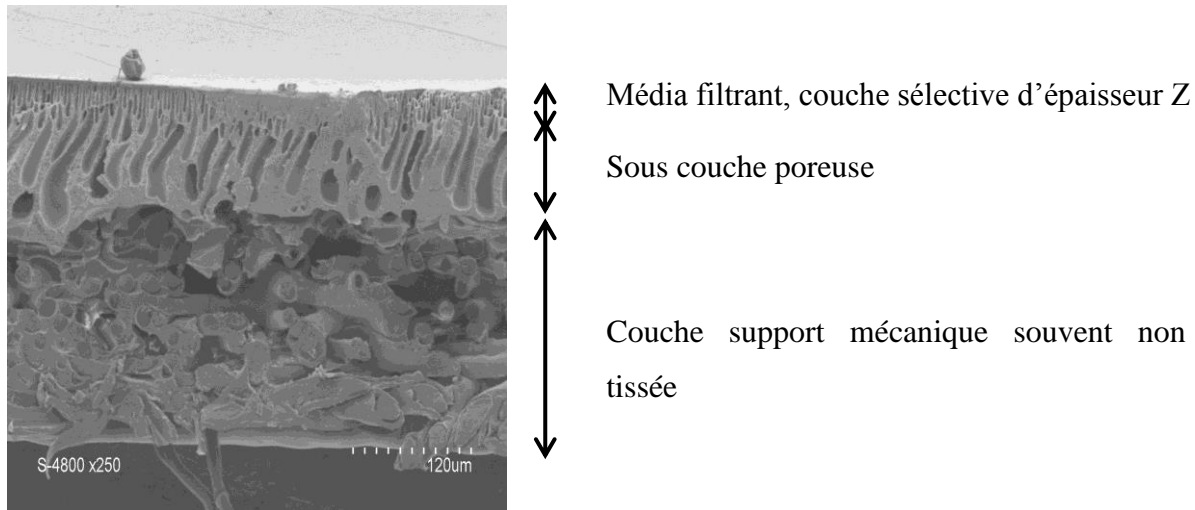


Figure I.9 : Photographie au microscope électronique à balayage de la structure d'une membrane NF à couche mince de 200 Da.

Le rapport Z/B est souvent noté R_m , résistance hydraulique de la membrane (m^{-1}) au solvant considéré. Cette relation montre l'importance de l'épaisseur de la couche active de la membrane qui conditionne directement les valeurs de L_p et R_m . Dans le cas de pores homogènes, la perméabilité de la membrane peut être liée au diamètre des pores dans la couche active par la relation de Kozeny-Carman :

$$B = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{36 h_K (1-\varepsilon)^2} \quad (\text{I.9})$$

Avec h_K constante de Kozeny (4 à 5), d_p le diamètre effectif de pores (m) et ε la porosité ouverte de la membrane (sans unité).

Cette relation met clairement en avant le rôle de deux critères déterminants sur la valeur de L_p (et R_m) : le diamètre effectif d_p de pores de la membrane et la porosité ouverte de la membrane (qui augmente avec le nombre de pores ouverts traversant la membrane).

Ainsi à d_p fixé (sélectivité imposée), la membrane ayant la plus grande porosité et l'épaisseur fonctionnelle la plus mince aura la perméabilité au solvant la plus grande.

Pour une perméabilité donnée du système, la relation de Darcy met aussi en avant la dépendance du flux de filtration avec :

- La pression de filtration. La relation de proportionnalité entre J et ΔP n'est toutefois pas vérifiée dans le cas notamment de suspensions biologiques contenant une large distribution de composés compressibles qui génèrent des dépôts dont la résistance spécifique augmente avec ΔP et/ou des couches de polarisation dont les caractéristiques dépendent aussi de ΔP .
- La viscosité du solvant et, au travers de cette grandeur,
- Le rôle de la température avec, par exemple, la relation suivante (Aimar *et al.*, 2010) qui permet de normaliser le flux à 20°C :

$$J(293,15) = J(T) \times e^{-\left(6,435 - \frac{1885}{T}\right)} \quad (\text{I.10})$$

Avec T, Température (K).

1.2.2 Séparation par NF

Les membranes de nanofiltration sont des membranes poreuses, la sélectivité est donc aussi basée sur l'encombrement stérique mais, du fait de la petitesse du diamètre des pores, des processus électrostatiques de répulsion liés aux charges de surface viennent s'ajouter à la sélection initiale par taille (Figure I.10).

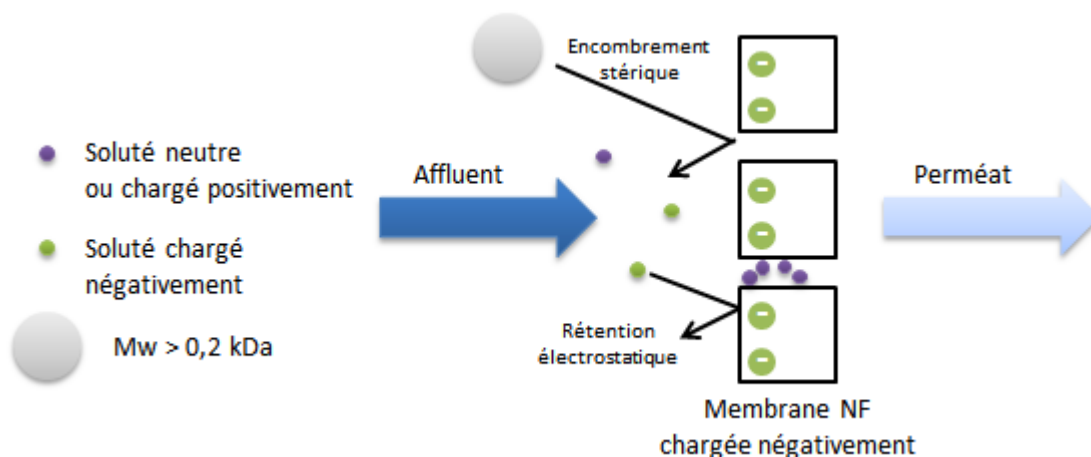


Figure I.10 : Séparation par NF : rétention par encombrement stérique et répulsion électrostatique.

Ainsi, connaissant le pH de la solution et le pH isoélectrique du matériau, les composés ioniques en solution de même charge que la charge de surface de la membrane vont subir une répulsion de la part du matériau membranaire les empêchant de pénétrer dans les pores même si leur petite taille est inférieure aux diamètres des pores.

Cet effet de répulsion augmente avec la charge de surface des ions et de la membrane mais diminue avec la concentration ionique de la solution (Schaep *et al.*, 1998, 2001).

I.2.3 Séparation par OI

A l'inverse des membranes précédentes, les membranes d'osmose inverse (haute pression notamment) sont des membranes denses. Ces membranes n'offrent pas de porosité ouverte, ce qui empêche les transports convectifs (loi de Darcy) au travers de la membrane. Le transport est alors diffusif. Le composé, transporté sous l'action d'une différence de potentiel thermodynamique (qui se traduit par une différence de pression pour l'osmose inverse), doit d'abord entrer (se dissoudre) dans la matrice membranaire pour y être transporté sous l'action du potentiel imposé et se re-solubilise sur la face aval de la membrane. On note alors (Kiso *et al.*, 2000 ; Bellona *et Drewes*, 2007 ; Yoon *et al.*, 2007 ; Bellona *et al.*, 2004, 2010) que la rétention des composés est fortement influencée par (i) les caractéristiques des solutés en terme de taille moléculaire (longueur et rayon) et valence ionique pour NF notamment, constante de dissociation acide (pKa), coefficient de diffusion (d), caractère hydrophile (Kow), et (ii) les propriétés de la membrane, seuils de coupure (NF), morphologie de surface (rugosité), charge de surface

(potentiel zêta), angle de contact, critères liés à la nature de la couche active. Fukutani et Ogawa, (1983a, 1983b) ; Sheu et Wiley, (1983) ; et Hong *et al.*, (2006), Bellona *et al.*, (2010), montrent ainsi respectivement que cette couche active a une influence directe sur le flux de perméation et la qualité de la rétention lors de séparation de composés ioniques en solutions salines.

Le flux spécifique de composés transportés est supposé proportionnel à la pression effective imposée pour la séparation :

$$J = A (\Delta P - \sigma \Delta \Pi) \quad (\text{I.11})$$

Avec A, coefficient de proportionnalité, ΔP pression transmembranaire appliquée (Pa), σ taux de rétention des composés ciblés par la membrane et $\Delta \Pi$ différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane, la valeur de $\Delta \Pi$ peut être calculée avec la relation de Van't Hoff :

$$\Delta \pi = \frac{i \times C_{i,0} \times R \times T}{M_i} \quad (\text{I.12})$$

Avec i qui correspond au nombre de composants ioniques dans la suspension, C_i la concentration (g.m^{-3}) et M_i la masse molaire (g.mol^{-1}) de ces solutés, R la constante molaire des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et T température thermodynamique (K).

Cette relation met en avant le rôle de la concentration en solutés (le transfert est d'autant plus difficile que la concentration en composés ioniques en solution est importante), et de la masse molaire.

1.2.3.1 Evolution de la perméabilité en cours d'opération

L'opération de séparation recherchée va provoquer l'arrêt de certains composés par la membrane. Cette rétention va provoquer une accumulation de composés sur la surface membranaire (et ainsi augmenter localement leur concentration au voisinage de la membrane) mais aussi à l'intérieur des pores (Figure I.11). Ces accumulations de matière sur et dans la membrane vont induire une baisse plus ou moins significative de la perméabilité apparente de la membrane. Les processus liés à la baisse de perméabilité en cours d'opération sont souvent regroupés sous le terme générique de colmatage membranaire mais dont les différentes origines sont souvent identifiées comme suit :

- Accumulation de composés dont la taille est nettement plus importante que la taille des pores, en surface ou au voisinage immédiat de la membrane sous la forme d'un dépôt de particules ou de couche de polarisation de macromolécules.
- Blocage (progressif ou total) de pores par des composés dont la taille est proche de celle des pores.
- Accumulation de petites molécules solubles en surface et dans les pores par interactions physico-chimiques avec le matériau membranaire.
- Dans le cas de suspensions biologiques, le développement d'un biofilm adhérent à la surface membranaire peut aussi être une cause de colmatage dominant.

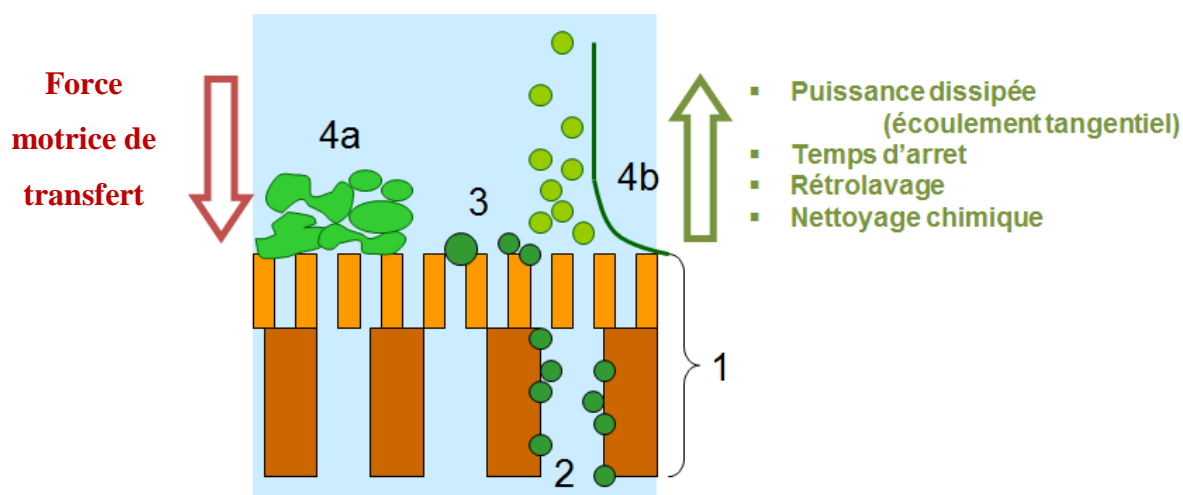


Figure I.11 : Différents processus de colmatage avec 1, la résistance membranaire ; 2, l'adsorption/scaling, voire bouchage de pores ; 3, le blocage de pores ; 4a, la formation de gâteau par formation d'un dépôt (gel) ; 4b, d'une couche de polarisation (rétrodiffusion et/ou remise en suspension).

Les modules industriels de nanofiltration et d'osmose inverse étant essentiellement des modules spiralés (Annexe I.6). Les solutions à traiter doivent être au préalable clarifiées. Les origines de colmatage sont alors essentiellement dues à la présence d'une couche de polarisation, à la précipitation de sels minéraux en surface membranaire, voire à la présence d'un biofilm en présence de germes et composés assimilables dans la solution à traiter.

Tous ces processus provoquent un accroissement de la résistance hydraulique du milieu qui, en cours d'opération, peut apparaître très supérieure (facteur 10 et plus) à la résistance initiale de la

membrane R_m . (Ognier *et al.*, 2002 ; Lebègue *et al.*, 2008 ; Waeger *et al.*, 2010 ; Andrade *et al.*, 2014). Ces différents processus ont été modélisés au travers d'outils conventionnels (couche de polarisation et loi de Fick, dépôt en surface, blocage de pores et colmatage progressif des pores par les modèles synthétisés par Hermia, 1982).

Leurs conséquences sur la chute de perméabilité en cours d'opération sont souvent représentées, pour les membranes poreuses, par l'introduction de résistances additionnelles à la résistance de la membrane dans la relation de Darcy :

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \times (R_m + R_{\text{dépôt}} + R_{\text{polarisation}} + R_{\text{blocage pore}} + R_{\text{adsorption}} + \dots)} \quad (\text{I.13})$$

En cours d'opération, l'opérateur devra alors mettre en place des actions pour limiter l'impact des mécanismes dominants du colmatage :

- Filtration tangentielle pour limiter $R_{\text{dépôt}}$ et $R_{\text{polarisation}}$,
- Rétro-lavage pour éliminer $R_{\text{blocage pore}}$ et $R_{\text{dépôt}}$,
- Lavage chimique pour éliminer $R_{\text{adsorption}}$.

Il faut noter que l'accumulation de matière sur et dans la membrane modifie la sélectivité initiale de la membrane.

De la même façon, les conditions physiques et chimiques de régénération des membranes peuvent aussi modifier sa fonctionnalité et sa durée de vie.

1.2.3.2 Impact d'une filtration en mode tangentiel

Lorsque les suspensions à traiter sont très concentrées en composés à retenir, les processus de couche de polarisation et/ou dépôt en surface de membranes deviennent dominants et prépondérants dans la dynamique de colmatage.

En cours d'opération, des contraintes pariétales peuvent alors être pratiquées en surface membranaire pour déstructurer ces couches et minimiser le processus d'accumulation en amont de la membrane (Hoek *et al.*, 2002). Ces contraintes peuvent provenir d'une circulation tangentielle de la suspension au voisinage de la surface fonctionnelle de la membrane, d'injection

d'un fluide gazeux ou de la mise en mouvement des membranes (Da Silva-Deronzier, 1994 ; Kwon *et al.*, 2008 ; Bendick *et al.*, 2014).

Dans ce cas, les composés accumulés en surface sont soumis à deux familles de contraintes principales, celles liées au potentiel de transfert qui tendent à les plaquer sur la membrane, celles liées aux contraintes pariétales (tangentiels et turbulents) qui les arrachent de la zone d'accumulation pour les renvoyer dans le flux de suspension circulant (Figure I.12).

Le rapport « contraintes de cisaillement/contraintes de pression » est alors un critère déterminant qui permet de définir deux régimes de filtration :

- Sub-critique (proportionnalité entre flux transféré et pression appliquée car peu de particules restent en surface membranaire), l'évolution de la résistance hydraulique est alors limitée par les processus non sensibles aux contraintes pariétales imposées en surface (blocage de pores, adsorption dans les pores, voire biofilm).
- Supra-critique (arrêt de la proportionnalité entre flux et pression en raison de la matière accumulée qui induit des résistances hydrauliques supplémentaires compensant l'augmentation de pression).

Les contraintes de cisaillement sont dépendantes du régime hydraulique imposé (Re) au voisinage de la membrane qui peut être caractérisé dans le cas d'une circulation de liquide par le nombre de Reynolds par exemple tel que :

$$Re = \frac{\rho \times U_c \times D_h}{\mu} \quad (I.14)$$

Avec ρ qui est la masse volumique de la suspension (kg.m^{-3}), U_c la vitesse moyenne de circulation du fluide (m.s^{-1}), D_h le diamètre hydraulique (m) et μ la viscosité de la suspension (Pa.s). Les contraintes pariétales sont des fonctions croissantes de ce nombre de Reynolds qui augmente avec la vitesse de circulation tangentielle (dont la valeur impose aussi les dépenses énergétiques associées), et avec un diamètre hydraulique grand (donc de la configuration du module) mais diminue avec la viscosité de la suspension dépendante de la nature et de la concentration des composés en suspension/solution.

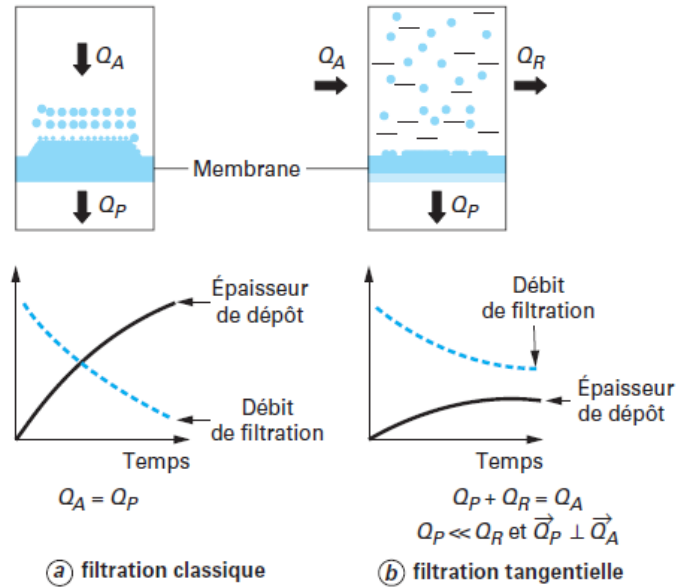


Figure I.12 : Influence d'un mode tangential de filtration (b) par rapport au mode frontal (a) (Aimar *et al.*, 2010).

La condition critique séparant ces deux régimes sera ainsi fonction de la concentration en composés retenus dans la suspension initiale, plus elle est élevée, plus le régime supra-critique sera atteint pour de faible pression (à contraintes de cisaillement imposées).

1.2.3.3 Impact du facteur de concentration volumique (FCV)

Dans le cas d'effluents industriels concentrés, la volonté de traiter les effluents pour récupérer un flux d'eau de qualité réutilisable le plus important possible et minimiser ainsi le flux d'effluents ultimes concentrés, oblige à travailler sous facteur de concentration volumique (FCV) élevé, ce facteur étant défini en système ouvert ou fermé (Figure I.13) respectivement par :

$$FCV = \frac{V_A}{V_A - V_P} = \frac{V_A}{V_R} \text{ (Système fermé), } FCV = \frac{Q_A}{Q_A - Q_P} = \frac{Q_A}{Q_R} \text{ (Système ouvert)} \quad (\text{I.15})$$

Avec V_A le volume initial d'effluent à traiter et V_P le volume final d'eau traitée récupéré et V_R le volume final de rétentat (circuit fermé). Et avec Q_A le débit volumique d'effluent à traiter, Q_P le débit volumique d'eau traitée récupéré et Q_R le débit volumique de rétentat (circuit ouvert).

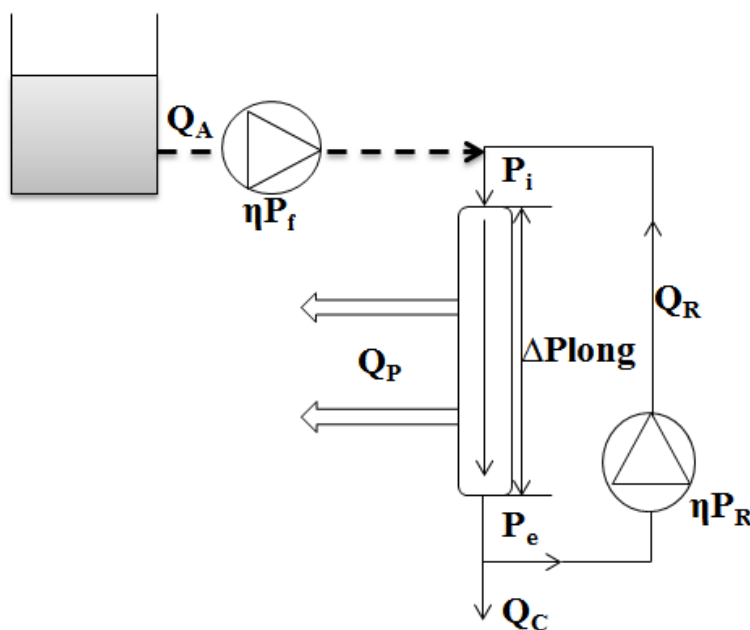


Figure I.13 : Schéma opératoire d'une filtration tangentielle.

Le bilan matière se traduit par une relation liant les concentrations en composés dans les différents flux (effluent à traiter, perméat et rétentat, ce dernier correspondant à la solution concentrée finale extraite du système,) :

$$V_A \times C_A = V_P \times C_P + V_R \times C_R \quad (\text{I.16})$$

Ou

$$Q_A \times C_A = Q_P \times C_P + Q_R \times C_R \quad (\text{I.17})$$

Avec C_A , C_P , C_R les concentrations respectives dans l'effluent à traiter, le perméat et le rétentat.

En supposant C_P constant, soit une sélectivité de la membrane indépendante de la concentration en composés dans la solution à traiter (en fait C_P augmente avec C_R), il est facile de comprendre que C_R augmente avec le FCV et que les grandeurs liées à cette concentration (viscosité, pression osmotique...) seront aussi augmentées avec des conséquences directes sur les performances du procédé en terme de sélectivité, dynamique d'évolution de la perméabilité, besoins énergétiques et fréquence et intensité de nettoyage notamment.

Lorsque le facteur de concentration volumique augmente, la concentration en composés ioniques augmente aussi et il est alors souvent souligné que des phénomènes de précipitations de sels

(« scaling ») sur les membranes deviennent très importants et peuvent être à l'origine d'un blocage de circulation dans les modules spiralés (Migliorini et Luzzo, 2004). Ce processus peut être minimisé par l'apport de composés « antiscaling » (polyphosphates par exemple) qui empêchent cette précipitation en enrobant les cations (notamment Ca^{2+} et Mg^{2+}) pour empêcher leurs associations et précipitations avec les ions électro-négatifs de type phosphates, carbonates, et sulfates par exemple (Jaffer *et al.*, 2002 ; Al-Rammah, 2000).

1.2.4 Exemples de performances et limitations de procédés membranaires pour le traitement d'effluents

Des essais de séparation sur membranes ont été réalisés sur lisiers bruts mais aussi sur digestats, prétraités et/ou conditionnés ou non. Ils portent sur des étapes de clarification par MF/UF et des étapes de dessalement par NF/OI. Ce paragraphe donne une synthèse des résultats trouvés dans la littérature.

1.2.4.1 Opération de clarification par membranes poreuses

Les résultats sont commentés en termes de sélectivité et d'évolution de perméabilité en fonction des conditions de travail.

1.2.4.1.1 Sélectivité et efficacité de rétention

D'une façon générale, l'étape de clarification par membranes de micro- et d'ultrafiltration permet une rétention complète des matières en suspension (si le seuil de coupure de la membrane est inférieur à 0,4 μm) avec un abattement de turbidité toujours supérieur à 95%.

Pour la matière organique, la rétention reste partielle avec des écarts importants (40 à plus de 85% sur la DCO) selon la nature de l'intrant (Pieters *et al.*, 1999 ; Fugère *et al.*, 2005 ; Zhang *et al.*, 2008 ; Waeger *et al.*, 2010 ; Konieczny *et al.*, 2011 ; López-Fernández *et al.*, 2011) et l'importance de la fraction organique soluble.

Dans tous les cas, la rétention en ammonium reste faible, 20% au mieux (Pieters *et al.*, 1999 ; Waerger *et al.*, 2010 ; Gerardo *et al.*, 2013 ; Ledda *et al.*, 2013). La rétention des composés ioniques est cependant dépendante de leur nature, de la capacité d'interactions de ces ions avec les composés retenus et accumulés sur la membrane, des conditions physico-chimiques imposées

(pH, température par exemple) favorables à leur précipitation (Konieczny *et al.*, 2011 ; Fugère, 2007).

La sélectivité de la membrane en MF ou UF interfère essentiellement sur la rétention de la matière organique, les gains obtenus en terme d'abattement ne sont pas toujours significatifs au regard de la plus petite taille des molécules de faibles masses moléculaires au sein de la fraction organique (Pieters *et al.*, 1999 ; Fugère *et al.*, 2005 ; López-Fernández *et al.*, 2011). Il est toutefois suggéré de choisir les faibles seuils de coupure d'UF pour avoir la meilleure qualité d'eau possible si des opérations finales de nanofiltration ou d'osmose inverse sont envisagées (Waerger *et al.*, 2010 ; Song *et al.*, 2011 ; Wallace et Safferman, 2014 ; Konieczny *et al.*, 2011 ; Ledda *et al.*, 2013).

Enfin, l'association directe d'une séparation membranaire, hors digesteur, à une digestion anaérobie, bioréacteur à membranes anaérobie, a montré des concentrations en rétentat trois fois plus élevées que le fumier brut (Du Preez *et al.*, 2005 ; Karakashev *et al.*, 2008 ; López-Fernández *et al.*, 2011 ; Wallace et Safferman, 2014 ; Ledda *et al.*, 2013).

1.2.4.1.2 Rôle des choix opératoires sur l'évolution de la perméabilité

L'évolution de la perméabilité est fonction de la dynamique de colmatage dont les origines dominantes en clarification par MF et UF sont (i) l'accumulation de composés en surface membranaire (dépôt de MES et couche de polarisation) et (ii) bouchage de pores. Dans tous les cas, le second processus doit être minimisé si l'on veut faciliter les opérations de régénération des membranes (Elmaleh et Abdelmoumni, 1997 ; Konieczny *et al.*, 2011 ; Fugère *et al.*, 2005).

Les concentrations en matière colmatante dans les lisiers et digestats et la taille de ces composés (Rodriguez Andara et Lomas Esteban, 2002 ; Marino *et al.*, 2008 ; Aust *et al.*, 2009) en comparaison de la taille des pores de la membrane seront donc des grandeurs déterminantes pour cette dynamique de colmatage. C'est ainsi que les éléments suivants sont souvent mentionnés dans la littérature comme critères importants sur la vitesse d'évolution et l'intensité de la baisse de perméabilité membranaire en cours d'opération :

- La présence importante de très fines particules, 0,1 à 1 mm (Massé *et al.*, 2005 ; Viau et Normandin, 1990), dans les digestats, liées à l'hydrolyse des composés mais aussi au

degré de turbulence dans les modules membranaires, provoquent d'importants blocages de pores lorsque des membranes de MF sont utilisées. Les performances en termes de facilité de contrôle de la perte de perméabilité sont alors plus aisées en utilisant des membranes d'UF de faibles seuil de coupure car la rétention se fait plutôt en surface qu'en profondeur (Ho et Sung, 2009 ; Waeger *et al.*, 2010 ; Konieczny *et al.*, 2011). Un conditionnement physico-chimique de la suspension par ajout de sels de coagulation, chlorure ferrique, et/ou de polymère permet d'augmenter la taille des particules en suspension et de diminuer la fraction de fines particules, l'augmentation de flux est alors sensible (50% pour un apport de FeCl_3 à 0,5% v/v) (Hjorth *et al.*, 2008 ; Chelme-Ayala 2011 ; Paz Pérez-Sangrador *et al.*, 2012).

- La température influence directement la viscosité de la suspension, dans le sens d'une meilleure filtrabilité, elle doit être maintenue, dans la mesure du possible, élevée, Pieters *et al.*, (1999), ont montré qu'au-delà de 50°C , une augmentation de 10°C permet d'augmenter le flux de perméation de $9 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.
- Lorsque le colmatage dominant est en surface de membrane, les grandeurs dominantes sont :
 - La concentration en polluants retenus par la membrane (particules et colloïdes) qui va influencer directement :
 - La vitesse d'accumulation de composés sur la membrane et donc la dynamique de colmatage.
 - La viscosité de la suspension (Alvarez *et al.*, 1997 ; Mikkelsen, 2001 ; Du Preez *et al.*, 2005), présentée souvent comme pseudo-plastique, elle augmente avec la concentration et diminue avec le gradient de vitesse. Ainsi, lorsque la concentration en MES augmentait de 5 à 30 g.L^{-1} , Ho et Sung, (2009), ont montré qu'elle variait de 1,3 à 10 mPa.s sous un gradient de vitesse de 500 s^{-1} et de 1,9 à 50 mPa.s sous un gradient de vitesse de 30 s^{-1} .
 - Les contraintes pariétales, liées à la vitesse de circulation de la suspension ou d'un gaz au voisinage de la surface membranaire avec l'apparition d'un gradient local de vitesse mais aussi à la viscosité de la suspension. Il a été ainsi montré que des

augmentations de vitesses de circulation de 2 à 4 m.s⁻¹ permettaient des gains de 45% de flux de perméation (Waeger *et al.*, 2010).

Le facteur de concentration volumique qui influence directement la concentration de la suspension présente dans le module membranaire, sera ainsi un critère essentiel de la dynamique de colmatage lors d'une étape de clarification (Ledda *et al.*, 1999 ; Pieters *et al.*, 1999 ; Fugère *et al.*, 2005 ; Alvarez *et al.*, 2007 ; Waeger *et al.*, 2010 ; Konieczny *et al.*, 2011), sans oublier son influence possible sur la qualité du perméat, voire sur des effets physico-chimiques de précipitations de sels minéraux en forte concentration (Gong *et al.*, 2013). Bien entendu, le choix du module de filtration permettant un contrôle des contraintes hydrodynamiques au voisinage des membranes sera aussi un critère de choix.

Les résultats publiés montrent aussi qu'il n'est pas nécessaire de travailler sous des pressions transmembranaires élevées. Il est préférable de travailler avec des pressions de l'ordre de, 0,3–0,5 bar, pour éviter la compressibilité des dépôts et rester ainsi dans des conditions de filtration optimales (Waeger *et al.*, 2010 ; Konieczny *et al.*, 2011).

La nature des membranes (minérales, en polymères hydrophobes, hydrophiles) est parfois indiquée comme importante pour minimiser les interactions entre molécules et membranes. Les membranes minérales, en TiO₂, et PVDF ont ainsi montré des performances plus importantes que les membranes en PES (Zhang *et al.*, 2008 ; Konieczny *et al.*, 2011, López-Fernández *et al.*, 2011 ; Chon *et al.*, 2013).

1.2.4.2 Opération de Nanofiltration et osmose inverse

Si le seuil de coupure n'apparaît pas comme déterminant en termes de gains significatifs d'abattement de pollution lors des étapes de clarification, ces gains semblent par contre prépondérants quant à la qualité de la rétention mais aussi du contrôle de perméabilité des étapes de nanofiltration et d'osmose inverse placées en aval de la clarification. Ainsi des gains de perméabilité de 30% ont été obtenus en clarifiant des effluents par membranes UF 20 kDa au lieu de 100 kDa (Song *et al.*, 2011). En effet, les petites molécules organiques présentes dans les solutions de digestat ont un impact conséquent sur la nature et les propriétés de la couche de polarisation en modifiant la pression osmotique et les charges ioniques des ions mais aussi la

charge de surface des membranes (Thorneby *et al.*, 1999 ; Her *et al.*, 2007 ; Massé *et al.*, 2010 ; Chon *et al.*, 2012).

Il faut également noter l'intérêt potentiel d'une étape de nanofiltration en amont d'une osmose inverse sur les performances de celle-ci au travers d'une rétention quasi-totale des petites molécules organiques et d'une rétention plus ou moins importante des composés ioniques (Van der Bruggen *et al.*, 2004 ; Kwon *et al.*, 2008 ; Mrayed *et al.*, 2011).

Au-delà de la qualité en amont de l'étape de clarification, l'opération de séparation est obérée lorsque les composés sont retenus par la membrane car ça conduit à la présence d'une couche de polarisation et d'une augmentation de la pression osmotique. On peut ainsi noter les rôles observés des grandeurs suivantes :

- La conductivité de la solution : cette grandeur traduit la concentration en élément ionique à l'origine principalement de l'importance de la pression osmotique, ainsi, plus la conductivité sera importante, plus la pression osmotique sera grande et plus il faudra travailler sous forte pression pour imposer la séparation. Dans le cas des digestats de lisiers d'élevage, les fortes conductivités initiales des suspensions sont un frein à l'obtention de FCV élevés et à l'intensification de la séparation, Masse *et al.*, (2010), proposent ainsi une relation linéaire entre la pression osmotique et la conductivité du fumier.
- La pression transmembranaire doit toujours être supérieure à la pression osmotique. Lorsque cette dernière est faible, il est souvent observé une proportionnalité entre le flux et la PTM (Alvarez *et al.*, 1997), à l'inverse, sur des solutions à forte conductivité, il peut être observé un arrêt de la perméation même sous des PTM élevées du fait de conductivités importantes de fumier et digestat, 60 à 102 mS.cm⁻¹ (Masse *et al.*, 2010) (l'eau de mer présente une conductivité de l'ordre de 56 mS.cm⁻¹). Il faut également noter que si l'augmentation de pression se traduit initialement par une augmentation de flux, elle se traduit aussi par un apport plus important de composés en surface membranaire et ainsi par une augmentation (i) de la concentration en surface de membrane et (ii) de la pression osmotique qui progressivement s'opposent à cette augmentation de flux mais aussi à la qualité du perméat (Gong *et al.*, 2013). Il peut ainsi exister une plage de

pression optimale (Wu *et al.*, 2004 ; Choi *et al.*, 2008 ; Abidi *et al.*, 2011 ; Paugam, 2004 ; Tsuru *et al.*, 1998 ; Xu et Lebrun, 1999).

- Le pH apparaît aussi comme une grandeur importante au regard de l'équilibre acido-basique des ions de types polyatomiques (NH_4^+ , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ...). Ainsi Masse *et al.*, (2008), montrent qu'en OI, pour une solution initiale de lisier à 3 gN.L⁻¹, que la rétention de l'Azote dépasse 97% pour un facteur de concentration de 4 si le pH est diminué à 6,5 ; le maintien de ce niveau de rétention à pH 7 n'est possible que pour un FCV de 2. A l'inverse, Jiao *et al.*, (2004) montrent que la rétention de la fraction organique est plus importante en augmentant le pH. Au regard des conductivités des lisiers et digestats d'élevage, il apparaît toutefois difficile d'envisager des modifications du pH des solutions qui se traduiraient dans tous les cas par une augmentation plus importante de la conductivité sauf à provoquer des précipitations (Migliorini et Luzzo, 2004 ; Masse *et al.*, 2008), cette correction de pH devrait alors être envisagée au stade de la clarification.
- La température est signalée comme ayant un effet négatif sur la rétention en augmentant la diffusivité des constituants (Song *et al.*, 2011) mais un effet positif sur le flux de perméation (Alvarez *et al.*, 1998 ; Thorneby *et al.*, 1999).
- Enfin, comme pour la clarification, la mise en œuvre d'une séparation avec des contraintes tangentielles en surface membranaire est favorable à la perméation (Tsuru *et al.*, 1998 ; Xu et Lebrun, 1999 ; Paugam, 2004 ; Abidi *et al.*, 2011 ; Song *et al.*, 2011) en diminuant l'intensité de la couche de polarisation de surface et la concentration au voisinage de la membrane (et ainsi la pression osmotique locale) (Thorneby *et al.*, 1999).

D'une façon générale, il est souligné que la présence de matière organique et la forte conductivité des digestats d'effluents d'élevage restent les freins majeurs de l'opération de la séparation. Il est alors facile de comprendre que l'obtention d'un facteur de concentration volumique élevé restera le verrou principal des opérations de nanofiltration et d'osmose inverse (Migliorini et Luzzo, 2004 ; Masse *et al.*, 2010 ; Gong *et al.*, 2013).

1.2.4.3 Conclusion partielle

Il est indéniable que les opérations de séparations sur membrane qui ont été réalisées sur digestats ou effluents d'élevage plus ou moins conditionnés montrent la possibilité d'obtenir une eau traitée qui peut atteindre des qualités d'usage (notamment après osmose inverse). Il est toutefois

clairement mis en évidence que les fortes concentrations en composés particuliers et colloïdaux seront un frein au contrôle de la perméabilité lors d'une opération de clarification. Ensuite, la conductivité et la qualité de rétention des petites molécules organiques par l'étape de clarification seront déterminantes pour les performances des opérations de NF et d'OI.

Ces éléments seront essentiels dans l'obtention (i) de solutions concentrées (FCV importants) et (ii) d'eau de qualité d'usage (réutilisation ou rejet en milieu naturel) mais aussi pour réduire le coût énergétique lié aux contraintes de cisaillement à imposer et à la pression osmotique des solutions.

I.3 CONCLUSION

Les effluents d'élevage sont des rejets présentant un intérêt agronomique certain au travers de leur contenu en carbone organique pour amender les sols et leur composition en nutriments. Il ne faut toutefois pas négliger les flux de pollution indirecte que leur épandage, en excès ou non, peut provoquer, gaz à effet de serre, eutrophisation des milieux récepteurs, pathogènes et produits chimiques, notamment antibiotiques, voire métaux lourds.

Pour renforcer leur caractère amendant, il paraît important d'encourager la stabilisation de la matière organique fermentescible très largement présente dans les effluents bruts, soit par compostage qui peut aussi induire une élimination de composés indésirables par la montée en température qu'il impose sur le produit, soit par digestion anaérobie qui peut apporter aussi à l'exploitant une source d'énergie et de gain indirect.

Les digestats obtenus restent cependant très chargés en solides en suspension très concentrés en matière organique, et en sels minéraux. L'épandage de tels digestats présente encore des risques notamment en termes de contamination de nappes phréatiques. Il apparaît ainsi opportun d'introduire des traitements en aval permettant (i) de séparer les phases liquide et solide. La phase solide, chargée de matière organique stabilisée présente des teneurs faibles en Azote afin d'être épandue sous contrôle pour son caractère amendant. La phase liquide sera, elle, fractionnée afin (i) de lui enlever son caractère eutrophisant et récupérer une eau à qualité d'usage défini et (ii) de concentrer les co-produits solubles dont le caractère fertilisant est reconnu. Ces procédés

de séparation ultime doivent rester simples dans leur fonctionnement (automatisables par exemple) pour faciliter leur exploitation sur site.

Les opérations de séparations sur membrane de clarification et de dessalement montrent ainsi la possibilité d'obtenir une eau traitée qui peut atteindre des qualités d'usage (notamment après osmose inverse). Les premiers travaux réalisés dans ce domaine mettent toutefois en évidence les éléments dominants pour le contrôle de la perméabilité, voire de la sélectivité des membranes, à savoir, matière organique et viscosité de la suspension à traiter lors d'une étape de clarification, et conductivité et présence de petites molécules organiques pour l'étape de dessalement.

L'obtention de FCV élevés, équivalents notamment à une récupération d'un volume maximal d'eau traitée et de rétentats concentrés, est très dépendante de la maîtrise optimale de ces opérations. Cet aspect sera particulièrement étudié dans ce travail de doctorat à travers la mise en place successive de trois opérations de Filtration : UF, NF et OI. Les verrous propres à chaque opération seront identifiés au cours du process et lors de la réduction des volumes de concentrats. Cette analyse sera effectuée sur différents digestats pour étudier l'importance des caractéristiques de l'intrant sur ces opérations. Le travail est ciblé sur deux étapes principales de séparation :

- La première concerne l'étape de clarification des effluents liquides issus de l'étape de séparation liquide/solide placée en aval de la digestion. Cette étape doit permettre d'éliminer les matières en suspension et d'opérer ainsi une désinfection des solutions (permettant également un arrêt indirect d'une fermentation possible de la fraction clarifiée) mais aussi d'éliminer une partie des matières colloïdales selon le seuil de coupure choisi pour la séparation.
- La seconde concerne l'étape d'extraction de molécules et composés ioniques présents dans l'eau filtrée obtenue après clarification. Cette séparation sera étudiée au travers des opérations :
 - de nanofiltration, pour notamment séparer des composés ioniques polyvalents, des composés monovalents ;
 - et d'osmose inverse pour obtenir une eau douce réutilisable.

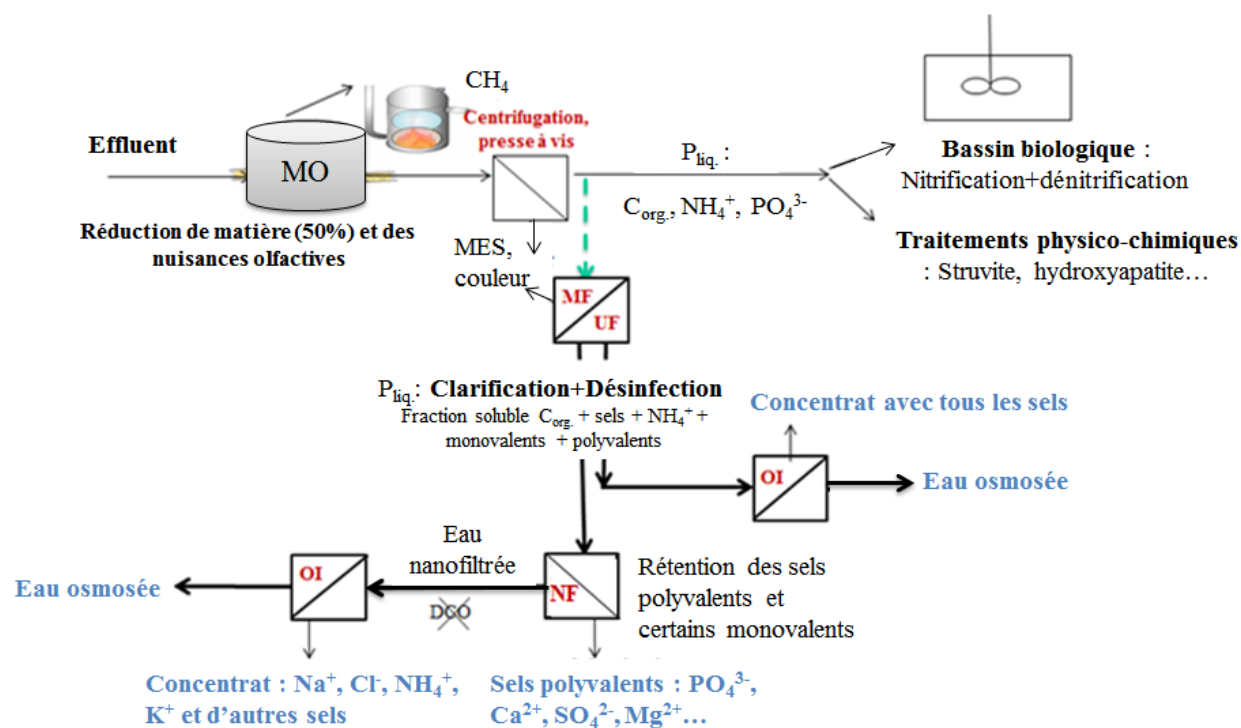


Figure I.14 : Configuration des systèmes intégrés: centrifugation/clarification/désionisation.

Figure I.14 illustre la place de ces opérations membranaires de la filière envisagée. Les performances seront aussi analysées en termes de dépenses énergétiques associées

Parce qu'elles permettent d'extraire de l'eau des fractions organiques et azotées, ces étapes de séparation par membranes se placent en alternative d'une étape de traitement d'affinage des effluents liquides par voie biologique (Teffene et Texier, 2002).

Leur intérêt est de récupérer un flux d'eau désinfectée le plus conséquent possible pour une réutilisation en eau de lavage par exemple mais aussi d'envisager (i) le dessalement de l'eau pour une réutilisation plus noble de cette eau et (ii) la récupération de composés ioniques ayant une valeur agronomique reconnue (sels d'azote, phosphates mais aussi Potassium, Calcium, Magnésium par exemple) (Grasmick *et al.*, 1995 ; Rockström *et al.*, 2009 ; Gong *et al.*, 2013).

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différents digestats étudiés, les protocoles, les méthodes de caractérisation et les pilotes utilisés au cours de ce travail de thèse.

II.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 provenant d'élevages intensifs entre autres. Ces suspensions ont été recueillies par le partenaire IRSTEA Rennes. Cinq exploitations, de différents territoires français (Figure II.1), ont été initialement sélectionnées afin de représenter un large panel de digestats que l'on peut retrouver sur le site français.

Les usines de digestion utilisent chacune des déchets propres à leurs demandes : les déchets verts et biodéchets (Sevadec Calais **BIOD**), les déjections animales et déchets d'industries agro-alimentaires (Géotexia **TERR**), du lisier (Gaec Beets **AGRI 2**), du fumier (Gaec des Manets **AGRI 1**), des ordures ménagères et des biodéchets (Amétyst Montpellier **OMR**). Le digestat liquide des effluents a été obtenu après séparation mécanique (les techniques de séparation de phase sont différentes selon les sites : centrifugation, presse à vis...) qui sont détaillés par la suite.

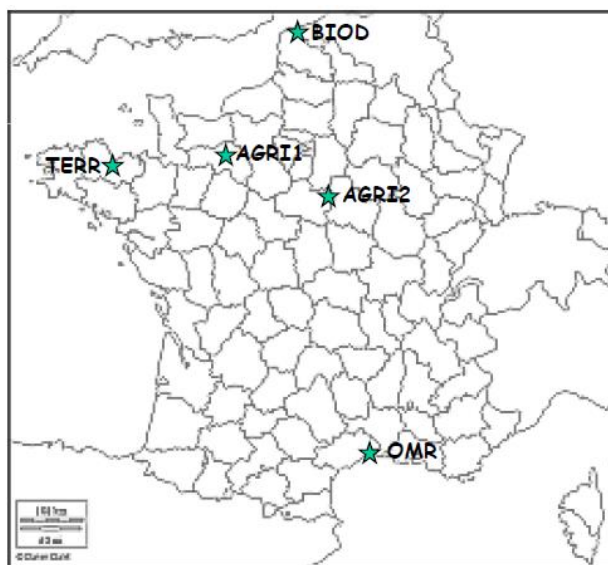


Figure II.1 : Sites des méthaniseurs Français sélectionnés.

Sevadec de Calais (Pas de Calais 62) traite 21000 tonnes de biodéchets (FFOM, papiers-cartons, déchets verts), 2000 tonnes de déchets tiers, et 1300 tonnes de graisses. Le digestat, noté BIOD, correspond au produit final d'un traitement correspondant à 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.

Le site Gaec les Manets (Orne 61) 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 affinée 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 l'obtention d'une eau chaude et pour chauffer trois maisons et les bureaux de l'exploitation. Cette suspension sera éliminée de notre campagne d'essais pour cause de comportement rhéologique non compatible avec une filtration sur membranes.

Le site Gaec Beets (Loiret 45) comparé à Gaec les Manets 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 sur site Gaec les Manets est employé mais avec une fosse de stockage plus petite : 2300 m³.

L'exploitation qui traite le plus de déchets organique est Géotexia (Côtes d'Armor 22). 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 digestats est obtenue par centrifugation, elle correspond au centrifugat. Pour faciliter la séparation

de phase solide/liquide un coagulant chimique (ZETAG 8065 BASF) est ajouté en amont de l'étape de centrifugation. Le biogaz est valorisé en co-génération pour chauffer les digesteurs, l'unité d'hygiénisation, et le post-traitement des digestats.

Les échantillons BIOD, TERR, AGRI 1 et AGRI 2 (10 litres de chaque origine et de certains prélèvements) ont été réceptionnés au sein de l'IEM afin d'être étudiés et sont stockés à 4°C avant toute utilisation expérimentale. Le prélèvement sur site est noté T et figure dans Tableau II.1.

Tableau II.1 : Planning de prélèvements des digestats liquides in-situ.

Planning de prélèvement	
T1	Novembre-Décembre 2011
T2	Février-Mars 2012
T3	Avril-Mai 2012
T4	Juin-Juillet 2012

Des informations plus précises sur les différents échantillons testés figurent dans l'Annexe II.1.

Le digestat liquide OMR issu d'une digestion de déchets ménagers (Hérault 34) a été éliminé de notre travail du fait de l'absence de séparation de phases en sortie de méthaniseur et de la faible teneur en Azote et Phosphore des digestats.

Le Tableau II.2 donne les principales caractéristiques de ces suspensions (données fournies par le partenaire IRSTEA Rennes).

Tableau II.2 : Principales caractéristiques des digestats liquides, modèles inclus dans cette étude (triplicats sur chaque analyses).

		AGRI 1	AGRI 2	TERR	BIOD
pH	Moyenne	8,2	7,9	8,3	8,4
	CV (%)	2,2	1,7	1	1,9
MS (%)	Moyenne	13,4	4,3	1,5	5,8
	CV (%)	10,6	6,9	13,1	15
MO (%MB)	Moyenne	8	2,6	0,8	3,4
	CV (%)	7,5	5	21	16,6
CT_{total} (gC.kgMB⁻¹)	Moyenne	46,8	17	8	23,7
	CV (%)	9,9	16,5	15,8	17,9
C_{sol.} (gC.kgMB⁻¹)	Moyenne	17,3	5,4	6,9	7,5
	CV (%)	45,2	13,8	14,1	17,5
NTK (gN.kgMB⁻¹)	Moyenne	8,2	4,2	5,3	4,4
	CV (%)	10,3	3,9	11,4	12,1
N-NH₄⁺ (gN.kgMB⁻¹)	Moyenne	4,9	2,9	4,6	2,3
	CV (%)	12,8	8,7	11,2	16,6
N_{org.} (gN.kgMB⁻¹)	Moyenne	3,4	1,3	0,7	2,1
	CV (%)	8,7	10,2	17,3	14,4
N_{sol.} (gN.kgMB⁻¹)	Moyenne	3,7	3,1	6,2	3,1
	CV (%)	19,2	26	14,9	12,3
P₂O₅ (% MB)		0,5	0,1	0,2	0,1
K₂O (% MB)		0,7	0,4	0,2	0,2
MgO (% MB)		0,6	0,1	0	0,1
CaO (% MB)		1,1	0,2	0	0,4

II.2 TECHNIQUES D'ANALYSES

II.2.1 Étude rhéologique des suspensions

Le comportement rhéologique des suspensions réceptionnées a été évalué pour identifier un domaine de filtrabilité directe (à température ambiante, 20°C ± 2) 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 de la société Anton Paar (le travail a été réalisé à la Faculté de Pharmacie de Montpellier). La viscosité a été

suivie grâce au système de mesure RHEOPLUS/32/DG27/MCR301, avec une vitesse de cisaillement comprise entre 0,01 et 10000 s⁻¹.

Le calcul de la viscosité apparente du milieu est effectué en utilisant la relation suivante aux mesures rhéologiques obtenues dans cette étude :

$$\tau = \mu \times \gamma \quad (\text{II.1})$$

Où τ est la contrainte de cisaillement (Pa), γ est le gradient de vitesse de cisaillement (s⁻¹), et μ est la viscosité apparente (Pa.s) de la suspension à traiter à la température de l'analyse.

II.2.2 Mesures des critères de pollution

Au cours des expériences de filtration et séparation, la sélectivité de la membrane a été caractérisée en comparant les concentrations en composés ciblés dissous dans l'eau à traiter, dans le concentrat et le perméat. Une efficacité de rétention a ainsi pu être déterminée en fonction des échantillons de digestats étudiés, des membranes sélectionnées et des conditions opératoires.

II.2.2.1 Mesure de la teneur en molécules organiques globale

II.2.2.1.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité de dioxygène, consommée par les matières oxydables (matières organiques et minérales présentes dans l'échantillon) dans les conditions de l'essai fixées par les normes (NF T 90 101). Elle est représentative de la pollution organique et chimique. Les mesures de la DCO sont réalisées en utilisant des kits prêts à l'emploi (HC246053 et HC386305) de marque Merck Spectroquant®. La gamme de mesure utilisée s'étendait de 0 à 150 mg.L⁻¹.

La matière organique est oxydée en milieu acide (H₂SO₄) par du bichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) 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 HACH 2500®. La norme AFNOR NFT90-101 préconise cette technique (AFNOR, 1988).

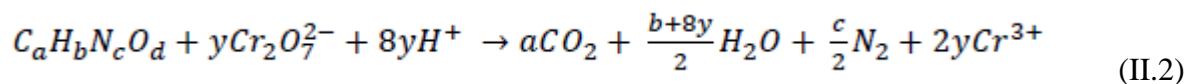


Figure II.2 : Photographies a) chauffage des tubes DCO, b) spectrophotomètre.

II.2.2.1.2 Carbone organique total (COT)

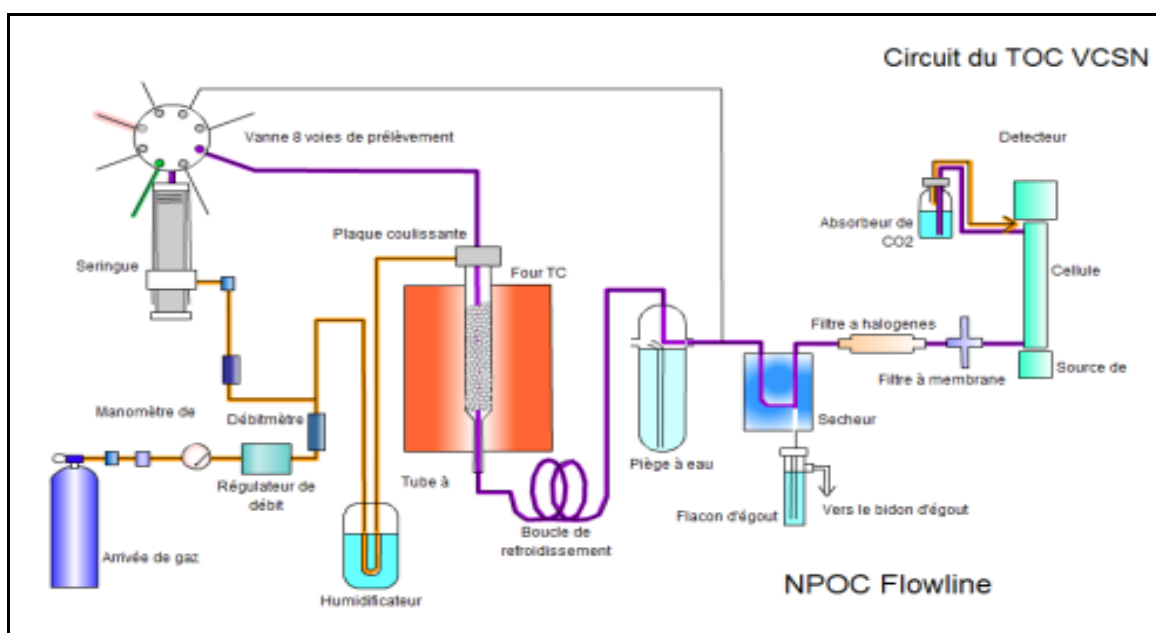


Figure II.3 : Schéma du circuit du COT-mètre mesure NPOC.

Le dosage du carbone organique total (COT) est réalisé avec un analyseur Shimadzu TOC-V_{CSH/CSN} par le principe d'une oxydation à haute température (combustion à 680°C) fonctionnant

avec la méthode « No Purgeable Organic Carbon » (COT_{NP}). Ce mode permet de doser directement l'ensemble des composés organiques présents dans les eaux à l'exclusion des composés organiques volatils (COVs). Pour la méthode COT_{NP} , le fonctionnement du COT-mètre est composé de plusieurs étapes :

- 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'air comprimé pendant cinq minutes dans le but d'éliminer totalement le carbone inorganique (carbonates, bicarbonates) sous forme de dioxyde de carbone (CO_2).
- Le CO_2 est ensuite chassé de l'échantillon par injection d'un gaz vecteur (air). Lors de cette phase, certains COVs de la solution peuvent être entraînés hors de l'appareil.
- L'échantillon acidifié est ensuite injecté dans un four chauffé à 680 °C contenant un catalyseur (Platine). Par oxydation thermique, les molécules organiques sont oxydées totalement et le carbone est libéré sous forme de CO_2 . Le gaz vecteur entraîne le CO_2 ainsi formé vers le détecteur.
- Le flux gazeux traverse un circuit éliminant la vapeur d'eau par refroidissement (effet Peltier) et un piège à halogènes. La mesure du CO_2 s'effectue par un détecteur infrarouge à double faisceau ce qui permet de déduire la teneur en matière organique présente dans la solution (COT_{NP}).

Conditions d'analyses :

Le COT-mètre a été étalonné avec du biphthalate de potassium (Shimadzu, 99%) pour une gamme de concentration en COT_{NP} de 0 à 100 $mg.L^{-1}$. La calibration de l'appareil et le renouvellement de la solution d'HCl (Aldrich, 37%) ont été effectués tous les mois. L'échantillon a été injecté avec un volume de 50 μL et un débit de gaz vecteur (air à 190 kPa) de 130 $mL.min^{-1}$.



Figure II.4 : COT-mètre.

II.2.2.1.3 Dosage des protéines et des acides humiques

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

Le protocole opératoire de dosage des protéines et des substances humiques est décrit dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Protocole de mesures des protéines et substances humiques.

En présence de CuSO_4	En absence de CuSO_4
5 mL de (F) + mL d'échantillon	5 mL de (H) + mL d'échantillon
Homogénéisation	Homogénéisation
Repos 10 min à température ambiante	Repos 10 min à température ambiante
0,5 mL de (G)	0,5 mL de (G)
Homogénéisation	Homogénéisation
Repos 15 min à l'obscurité	Repos 15 min à l'obscurité
Analyse au spectrophotomètre à 750 nm	Analyse au spectrophotomètre à 750 nm

- (A) : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1% en masse)
- (B) : Tartrate de potassium et sodium (2% en masse)
- (C) : NaOH (0,2 M)
- (D) : Carbonate de sodium (4% en masse)
- (E) : Réactif de Folin (2N)
- (F) : 49 mL (D) + 49 mL (C) + 1 mL (A) + 1 mL (B)

(G) : (E)/2

(H) : 49 mL (D) + 49 mL (C) + 1 mL eau + 1 mL (B)

Cette méthode est basée sur la mesure du développement de couleur en présence et en absence de CuSO_4 . En milieu alcalin, les atomes d'Azote des liaisons peptidiques se complexent avec les ions Cu^{2+} . Donc il y a réduction des ions Cu^{2+} 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 CuSO_4 , aussi bien les protéines que les substances humiques sont dosées. En l'absence de CuSO_4 , 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 (notées Abs.), il est possible de déterminer l'absorbance des protéines (Abs. protéines) et des substances humiques (Abs. substances humiques) :

$$\text{Abs. totale (avec CuSO}_4) = \text{Abs. protéines} + \text{Abs. substances humiques} \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Abs. totale (sans CuSO}_4) = (0,2 \times \text{Abs. protéines}) + \text{Abs. substances humiques} \quad (\text{II.4})$$

$$\text{Abs. protéines} = 1,25 \times (\text{Abs. totale (avec CuSO}_4) - \text{Abs. totale (sans CuSO}_4)) \quad (\text{II.5})$$

$$\text{Abs. substances humiques} = \text{Abs. totale (sans CuSO}_4) - (0,2 \times \text{Abs. protéines}) \quad (\text{II.6})$$

Les concentrations en protéines et en substances humiques sont établies à partir de gammes étalons de concentration : 20 ; 40 ; 80 et 100 mg.L^{-1} réalisées respectivement avec du sérum albumine bovin (Sigma A7906) et des acides humiques (Fluka 53680). Les résultats sont donc exprimés en gramme équivalent de BSA par litre (geqBSA.L^{-1}) pour les protéines et en gramme équivalent d'AH par litre (geqAH.L^{-1}) pour les acides humiques.

II.2.2.1.4 Dosage des polysaccharides

La teneur en polysaccharides est déterminée par la méthode à l'antrone (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'antrone pour donner une coloration verte.

Dans des tubes à essai sont introduits 1 mL d'échantillon dilué et 2 mL de réactif à l'antrone (2% d'antrone dans H₂SO₄ à 98%, 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 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 et 100 mg.L⁻¹ est réalisée. Les résultats sont donc en gramme équivalent de glucose (geqGluc.L⁻¹).

II.2.2.2 Détermination de la quantité de matière

II.2.2.2.1 Mesure des matières en suspension et volatiles en suspension

Dans le cas des suspensions difficilement filtrables (digestats liquides bruts), les matières en suspensions (MES) ont été mesurées soit après dilution, soit après centrifugation (SORVALL SUPER T21®) d'un échantillon de 10 mL pendant 10 minutes 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 ce que la masse de l'échantillon soit constante (au moins 12 heures). La mesure par dilution consiste à filtrer un volume connu de suspension, la mesure sera d'autant plus précise que le volume sera grand. Le filtre utilisé est en acétate et son seuil de coupure est de 1,2 µm (Whatman® GF/C, Cat. No. 1822-047), taille standard pour la rétention des particules (Andriamirado *et al.*, 2005). Après filtration, le gâteau avec son support est placé à 105°C minimum deux heures pour éliminer la fraction volatile notamment aqueuse. Le solide séché est ensuite calciné dans le four (NABERTHERM Controller B170) à 550°C pendant deux heures pour volatiliser la matière organique. Après refroidissement, le creuset est de nouveau pesé et par différence avec les matières en suspension, la masse des matières volatiles en suspension à 550°C est obtenue. Les relations suivantes permettent le calcul des MES et MVS.

$$MES = \frac{(M_1 - M_c)}{v} \times 1000 \quad (\text{II.7})$$

$$MVS = \frac{(M_1 - M_c) - (M_2 - M_c)}{v} \times 1000 \quad (\text{II.8})$$

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

M_1 : Masse du résidu sec après 24 heures de séchage à 105°C + M_c (g)

M_2 : Masse du résidu sec après 2 heures de calcination à 550°C + M_c (g)

V : Volume de digestat centrifugé (mL)

MES : Concentration en matières en suspension (g.L^{-1})

MVS : Concentration en matières volatiles en suspension (g.L^{-1})

La différence entre les deux techniques de mesure, centrifugation et filtration n'a jamais été significative.

II.2.2.2 Mesure des matières sèches et des matières volatiles

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 de suspension jusqu'à obtenir une masse constante (opération qui peut durer 24 heures selon la masse choisie). Cette masse donne les matières sèches. Le solide séché peut ensuite être calciné dans le four (NABERTHERM Controller B170) à 550°C pendant deux heures. Il ne subsiste alors que les fractions minérales et par différence on peut obtenir la concentration totale (particulaire et soluble) en matières volatiles (MV) présentes dans la suspension analysée.

$$MS = \frac{(M_1 - M_c)}{(M_0 - M_c)} \times 1000 \quad (\text{II.9})$$

$$MV = MS - \frac{(M_2 - M_c)}{(M_0 - M_c)} \times 1000 \quad (\text{II.10})$$

Avec :

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

M_1 : Masse du résidu sec après 24 heures de séchage à 105° + M_c (g)

M_2 : Masse du résidu sec après 2 heures de calcination à 550°C + M_c (g)

M_0 : Masse initiale en suspension + M_c (g)

MS : Concentration en matières sèches (g.L^{-1})

MV : Concentration en matières volatiles (g.L^{-1})

II.2.2.3 Quantification des sels minéraux

Le dosage des cations (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}) a été déterminé par chromatographie ionique (CI) Waters. Elle comprend un système d'injection Waters 2707, une pompe de circulation, une colonne de séparation, un éluant qui assure le transport des espèces et un système de détection Waters 2414. Dans le cas de la CI, la colonne de séparation est composée d'une résine échangeuse d'ions. Cette méthode nécessite une dilution et une préfiltration des échantillons (filtre seringue Accell plus QMA® de Waters à 0,45 μm) avant injection au chromatographe pour éliminer toutes particules et traces de protéines qui pourraient interférer. En sortie de colonne, chaque espèce est séparée et donne un signal de conductivité. L'amplitude de ce signal dépend de la conductivité équivalente de l'ion, de sa charge et de sa concentration. Un étalonnage au préalable avec des solutions connues permet de déterminer les temps de rétention des différents éléments, puis de déterminer leur concentration par étalonnage.

Les concentrations en anions (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- ...) quant à eux sont déterminés par absorption atomique de flamme Perkin Elmer A Analyst 400, les échantillons ne sont pas préfiltrés. Les analyses ont été faites dans deux laboratoires distincts (Firmus, Clermont l'Hérault et IEM, Montpellier) et ont montré une bonne répétabilité des résultats entre eux (tests sur trois échantillons).

Remarque : Pour les analyses quantitatives de composés ioniques présentées ci-dessus, les suspensions ont toutes été diluées d'un facteur minimum de 10.

Le Tableau II.4 énumère les différentes analyses générales effectuées conformément aux méthodes analytiques standards pour caractériser la qualité des eaux.

Tableau II.4 : Méthodes normalisées de caractérisation des composés ciblés par cette étude.

Paramètres	Méthodes	Références
Matière en suspension (MES)	Centrifugation 10 min à 1258g ou filtration sur 1,2 µm et séchage à 105°C pendant 2h	AFNOR NFT 90.105
Matière volatile en suspension (MVS)	Echantillon MES séché à 550°C pendant 2h	AFNOR NFT 90.029
Demande chimique en oxygène (DCO)	2mL dans tube prêt à l'emploi (HC246053 et HC386305 CSB MERCK), réaction à 150°C 2 h/ Mesure de l'absorbance par spectrophotométrie	0-150; 0-40 mg.L ⁻¹ AFNOR NFT 90.101
pH, conductivité	pH-mètre, sonde multi-paramètre	HACH/2500
Polysaccharides et protéines /acides humiques	Méthodes colorimétriques	Dubois <i>et al.</i> , 1956 / Lowry <i>et al.</i> , 1951 modifié par Frolund <i>et al.</i> , 1995
Carbone organique total (COT)	COT-mètre	
Cations	Chromatographie ionique	
Anions	Absorption atomique de flamme	

II.3 UNITÉS PILOTES DE LABORATOIRE

II.3.1 Prétraitements

Deux sortes de prétraitements en laboratoire ont été réalisées sur les digestats liquides récupérés par nos partenaires IRSTEA Rennes en sortie de séparateur mécanique in-situ dans l'exploitation. Au regard d'une charge importante de matières en suspension dans certains digestats liquides, un prétraitement plus ou moins poussé a dû s'imposer pour éviter tout bouchage des canalisations des installations lors de la filtration.

II.3.1.1 Centrifugation

Dans les conditions les plus extrêmes le digestat liquide est alors centrifugé à 1258 G (ce qui équivaut à 4500 rpm) pendant 10 minutes 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 (Andriamirado *et al.*, 2005)).

II.3.1.2 Tamisage

Les suspensions qui étaient moins concentrées ont été tamisées manuellement dans un tamis en inox de maille de 1 mm pour vérifier qu'aucun agglomérat grossier ne pouvait être introduit dans les installations de filtration membranaire.



Figure II.5 : Résultat du tamisage du digestat BIOD T4.

II.3.1.3 Conditionnement chimique des boues

Cependant malgré ces différents prétraitements encourus, la filtration peut être difficile à résoudre. Ainsi des prétraitements plus conséquents sont à faire, comme l'ajout de réactifs chimiques à la suspension à traiter. En effet, l'intérêt de conditionner les suspensions avant clarification (en raison de la viscosité de la suspension et de la structure des particules en suspension) est connu pour intensifier l'opération de filtration. Plusieurs solutions aqueuses, contenant des concentrations massiques de 0,5 et 1% de produits coagulants et/ou flocculants fournis par la société Floerger, ont alors été testées dans des gammes de concentration allant de $0,5 \text{ g}_{\text{réactif}} \cdot \text{kgMS}^{-1}$ à des concentrations élevées (100 fois plus concentrée soit jusqu'à $50 \text{ g}_{\text{réactif}} \cdot \text{kgMS}^{-1}$). Le Tableau II.5 indique le type de réactifs testés.

Tableau II.5 : Réactifs de coagulation-floculation testés.

Appellation industrielle en réactif chimique			Composition	Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)
FLB 1725	(coagulant cationique)		Polychlorure d'aluminium + polyamide → organique (relativement sensible au dosage : maxi 5 ppm)	10 000 à 1 000 000
FLB 4550	(coagulant cationique)		Polychlorure d'aluminium + polyDadmac → organique +minéral	10 000 à 1 000 000
Flograde	RH 9010		Mélange d'acides acrylique et acrylamide	3 à 30 000 000
(dispersant anionique)				
Floquat	FC		Chlorure ferrique	162,2

Au-delà des opérations de filtration, l'apport des réactifs dans les suspensions à filtrer a été analysé de deux façons :

- Analyse en jar test : Ces essais jar test ont été réalisés lorsque de faibles concentrations en réactifs ont été choisies (20 ; 40 ; voire 200 mg_{réactif}.gMS⁻¹). Ils consistent à ajouter dans un volume connu de suspension, une dose définie de réactifs (à pH donné). Dans un premier temps, d'agiter fortement le mélange à 150 rpm pour un temps court 30 à 60 secondes permettant de disperser au mieux le polymère sur la suspension pour déstabiliser les fractions colloïdales et minimiser la valeur du potentiel de répulsion (potentiel Zêta). L'agitation est alors réduite en diminuant la vitesse de rotation du mobile (45 rpm) pour favoriser l'obtention de structures floculées, cette opération dure environ 10 minutes. Une décantation est alors réalisée pour analyser la décantabilité de la suspension obtenue. Pendant l'étape de floculation, la structure des floes peut ainsi être observée.
- Apport de la suspension dans la solution aqueuse contenant les réactifs : Pour des solutions de réactifs plus concentrées, la suspension à traiter a été introduite dans des fioles contenant la solution de réactifs. Après agitation contrôlée, la structure des floes a ainsi été observée.

II.3.2 Pilotes de laboratoire pour étudier les étapes de séparation sur membranes

II.3.2.1 Cellule Sartorius : Etude de la filtrabilité des suspensions en mode frontal

La filtrabilité de certaines suspensions, notamment celles conditionnées par ajout de réactifs de coagulation-floculation, a été analysée en cellule Sartorius fonctionnant en mode frontal (modèle Sartorius AG, Goettinger Allemagne).

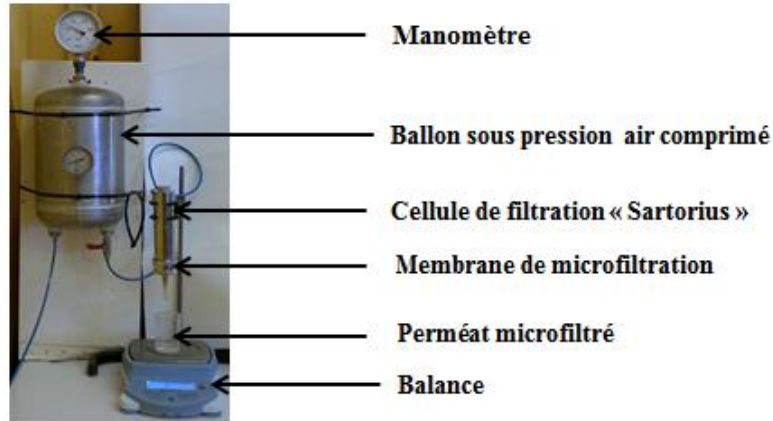


Figure II.6 : Cellule de microfiltration frontale.

Le système est composé de la cellule « Sartorius » équipée d'une membrane disque en acétate de cellulose de 47 mm de diamètre (Whatman® GF/C, Cat. No. 1822-047) de seuil de coupure 1,2 μm . La cellule est raccordée à un ballon qui est lui-même raccordé à une bouteille de gaz comprimé. Un détendeur permet le choix de la pression de filtration (1 bar pour ces essais). Le perméat est récupéré au cours du temps dans un bécher placé sur une balance (Adventurer Pro AV3102C, OHAUS, précision 0,01 g) qui permet d'enregistrer l'évolution du poids cumulé de perméat au cours du temps. L'exploitation des résultats permet de quantifier la vitesse instantanée de filtration, la résistance spécifique du dépôt et sa compressibilité (en travaillant sous différentes pressions de filtration), la siccité limite obtenue dans les conditions de travail choisies. La loi de Darcy modifiée par la présence d'un dépôt à la surface s'écrit selon l'équation :

$$J = \frac{\Delta P_{\text{long}}}{\mu \times (R_m + R_{\text{rév}})} = \frac{dV}{\Omega \times dt} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

J : Flux de perméat ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

R_m : Résistance de la membrane propre (m^{-1})

$R_{\text{rév.}}$: Résistance lié au colmatage réversible (m^{-1})

V : Volume filtré (m^3)

μ : Viscosité dynamique du filtrat (Pa.s)

Ω : Surface membranaire (m^2)

ΔP_{long} : Perte de pression le long de la membrane en raison de la circulation de rétention (Pa)

Le terme $R_{\text{rév.}}$ peut être représenté par la relation suivante :

$$R_{\text{rév.}} = \frac{\alpha \times M_{\text{rév.}}}{\Omega} = \frac{\alpha \times M \times V}{\Omega} \quad (\text{II.12})$$

Avec :

α : Résistance spécifique de la couche réversible ($\text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$)

$M_{\text{rév.}}$: Masse de la couche réversible

$C_{\text{rév.}}$: Concentration de la matière déposée, supposée être égale à la concentration en matière en suspension ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

En intégrant l'équation II.11 et en substituant le terme $R_{\text{rév.}}$ (Eq. II.12), il peut être obtenu la relation suivante :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu}{\Delta P_{\text{long}} \times \Omega} \times \left(\frac{\alpha \times M \times V}{2 \times \Omega} + R_m \right) \quad (\text{II.13})$$

Le tracé graphique de t/V en fonction de V donne une droite dont la pente (a) permet de déterminer la résistance spécifique de la couche réversible (α) :

$$\alpha = \frac{2 \times a \times \Delta P \times \Omega^2}{C_{\text{rév.}} \times \mu} \quad (\text{II.14})$$

L'efficacité d'une membrane est caractérisée par sa capacité à retenir une espèce présente en solution. Elle est exprimée par une grandeur appelée taux de rejet (noté R(%)). Cette grandeur, sans dimension, représente le pourcentage d'espèces retenues par la membrane.

Dans le cas de mélanges complexes de plusieurs solutés, un taux de rejet individuel est défini pour chaque type de soluté *i*. La rétention qu'elle soit organique ou inorganique, ce paramètre peut être défini de deux façons selon la relation suivante :

$$R(\%) = \left(1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,o}}\right) \times 100 \quad (\text{II.15})$$

Le taux de rejet observé (R (%)) rend compte du transfert du soluté dans la couche de polarisation et dans la membrane.

II.3.2.2 Pilotes de clarification

L'étape de clarification a été conduite avec deux pilotes de filtration, Membralox et Imeca Process (Figure II.7 a) et b) respectivement), pouvant être équipés de membranes céramiques tubulaires.

Chacun de ces pilotes est équipé d'une chambre thermostatée contenant la suspension à filtrer (4 L pour le pilote Membralox et 10 L pour le pilote IMECA Process), d'un carter en inox pouvant être équipé de membranes minérales tubulaires, d'une pompe de circulation permettant de filtrer sous contrainte tangentielle imposée ($Q = 3,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

La chambre de stockage de la suspension est reliée à un circuit d'air comprimé ou à une bouteille de gaz sous pression permettant de filtrer jusqu'à des pressions maximales de 6 bars. La filtration peut s'opérer à pression constante (pression amont contrôlée par un détendeur placé en sortie du circuit d'air comprimé) ou à débit constant en plaçant une pompe de régulation de débit sur le circuit perméat. Dans tous les cas, le flux de perméat est contrôlé en ligne par sa récupération dans un bécher placé sur une balance (précisions : 0,01 g pour Membralox, et 0,1 g pour IMECA Process) qui mesure le poids de perméat récupéré au cours du temps.

La filtration se fait en mode interne – externe, la suspension à filtrer circulant à l'intérieur de la membrane tubulaire, le perméat étant récupéré dans l'espace entre la membrane et le carter.

La température de la suspension à filtrer est contrôlée dans la chambre de stockage par circulation d'une eau thermostatée dans la double enveloppe de cette chambre (à $20^{\circ}\text{C} \pm 2$).

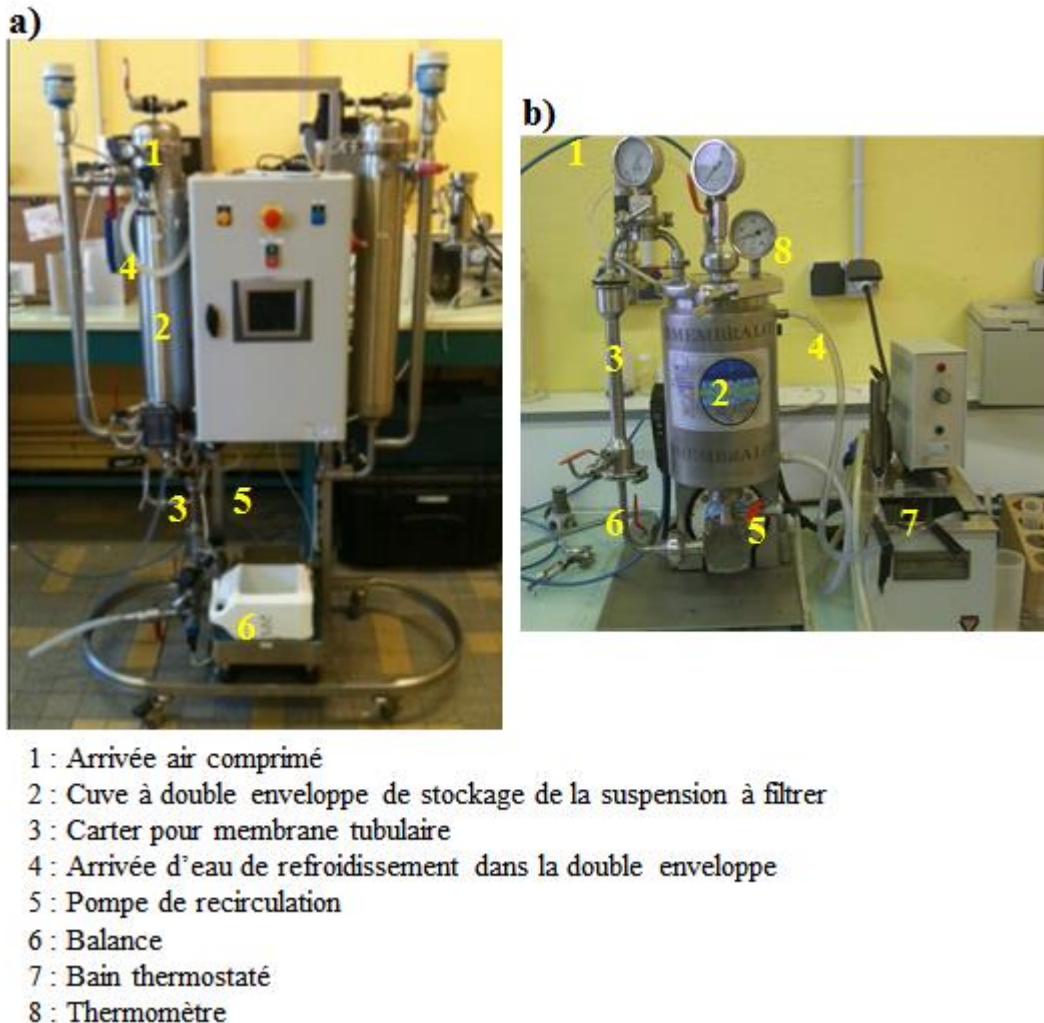
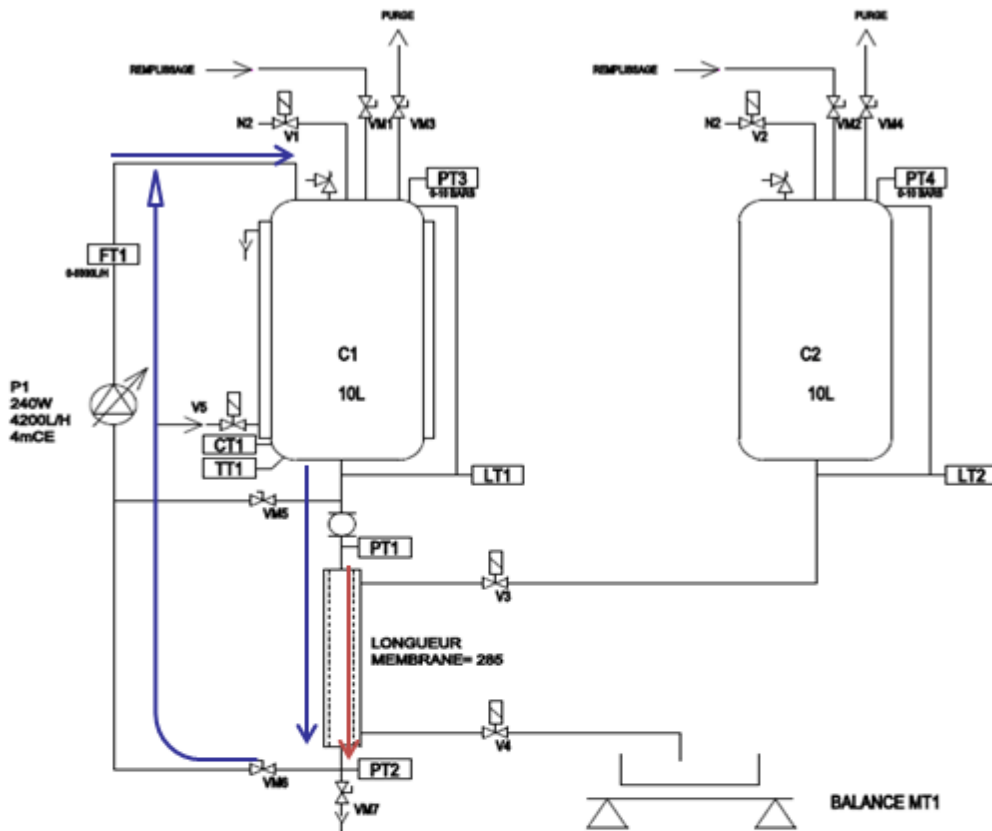


Figure II.7 : Pilotes de clarification à échelle laboratoire a) pilote IMECA Process, b) pilote Membralox.

Le pilote IMECA, défini par l'équipe et réalisé par la société IMECA Process à Clermont l'Hérault, est entièrement automatisé et peut être équipé aussi bien par des membranes céramiques multitubulaires que des membranes planes (céramiques et organiques). Un système de contre-lavage automatisé est également présent.



- C1 : Cuve de stockage de la suspension à filtrer
- C2 : Cuve de stockage des solutions de lavage et rétro-lavage
- VM : Vanne manuelle
- V : Vanne automatique
- FT : Débitmètre électromagnétique
- CT : Conductimètre
- P1 : Pompe de circulation
- PT : Capteurs de pression
- LT : Sondes de niveau
- TT : Sonde température
- MT1 : Balance (précision 0,1 g)

Figure II.8 : Schéma descriptif du pilote de clarification IMECA Process.

La Figure II.8 illustre les principaux équipements du pilote IMECA ainsi que les sens de circulation des fluides lors d'une opération de filtration en mode tangentiel.

La suspension placée dans le réservoir d'alimentation d'une contenance de 10 litres (cuve de stockage C1), s'écoule vers le module membranaire sous la pression imposée par un compresseur à air comprimé. La filtration peut être conduite en mode tangentiel lorsque la pompe centrifuge

(P1) est en marche (vannes manuelles **VM5** et **VM6** ouvertes dans une proportion permettant d'imposer la vitesse de circulation tangentielle choisie dans le module de filtration, tracé bleu), ou en mode « frontal » (tracé rouge) lorsque la vanne **VM6** est fermée, la pompe de circulation pouvant être totalement arrêtée (vanne **VM5** fermée) ou en fonctionnement avec l'ouverture de la vanne **VM5** pour éviter la décantation et favoriser le mélange dans la cuve d'alimentation **C1**. Le volume mort du circuit est de 1,5 litre.

En cours de 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 : 0,1 g). Le bac réservoir est mis en pression par contrôle automatique (électrovanne **Burker 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**). Toutes ces données, ainsi que la température et la conductivité, sont stockées en ligne dans un système d'acquisition.

Les opérations de clarification se sont déroulées en mode tangentiel, à une température de 20° C, sous une pression transmembranaire constante de 1 bar. Le flux de recirculation choisi correspond à une vitesse de 49 m.s⁻¹ en eau propre (soit un nombre de Reynolds égal à 294000), ces conditions de circulation ont cependant été pu modifiées ($Q_{\text{Recirculation}}$ allant de 3,1 à 6 m³.h⁻¹) lorsque les suspensions étaient très visqueuses en raison des caractéristiques de la pompe de circulation **P1**.

Le rétro-lavage n'a jamais été mis en route afin d'analyser la nature des différents colmatages membranaires après chaque opération de filtration par lavages spécifiques successifs (étude des résistances en série).

Dans notre étude, les membranes utilisées sont des membranes minérales mono-tubulaires, de structure asymétrique, en Al₂O₃ avec une couche active de TiO₂ **MSKTB02510010** Société **TAMI INDUSTRIES** (Figure II.9).

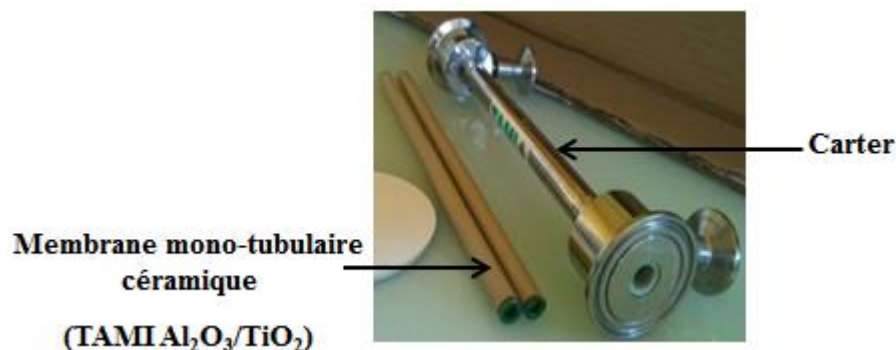


Figure II.9 : Photographie du carter du pilote IMECA, et membrane céramique utilisée pour les deux pilotes de la Figure II.7.

Au regard des caractéristiques des suspensions à filtrer, les membranes utilisées pour la clarification sont en céramique en raison de leurs propriétés de résistance chimique, thermique et mécanique importante. Quatre seuils de coupure ont été initialement choisis (1 ; 8 ; 50 et 300 kDa) au regard de la grande distribution de taille et de nature des composés présents dans les effluents. Ces membranes ont une forme tubulaire, de diamètre intérieur 6 mm, de longueur 25 cm, elles présentent une surface filtrante de $47,12 \text{ cm}^2$. Des joints, placés aux extrémités de la membrane, assurent l'étanchéité entre le flux de suspension et le perméat (Figure II.9). Le Tableau II.6 donne la perméabilité à l'eau distillée de ces membranes (20°C).

Tableau II.6 : Caractéristiques des membranes d'UF TAMI $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$.

	Membrane mono-tubulaire céramique UF TAMI $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$			
	1	8	50	300
Seuil de coupure (kDa)				
Perméabilité hydraulique à l'eau distillée ($\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ à 20°C)	10,63	24,34	145,94	210,39

La Figure II.10 illustre le suivi de la masse d'eau récupérée au cours du temps de filtration et le flux en fonction du temps de filtration sur la Figure II.11. Ces courbes permettent le calcul de la résistance hydraulique des membranes (R_m) neuves dont les valeurs sont données dans le Tableau II.7.

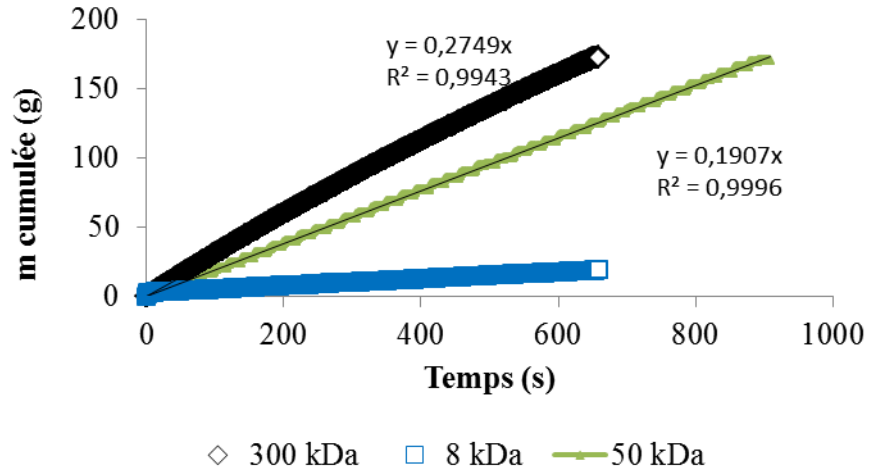


Figure II.10 : Masse d'eau cumulée au cours du temps (20°C et à une PTM = 1 bar).

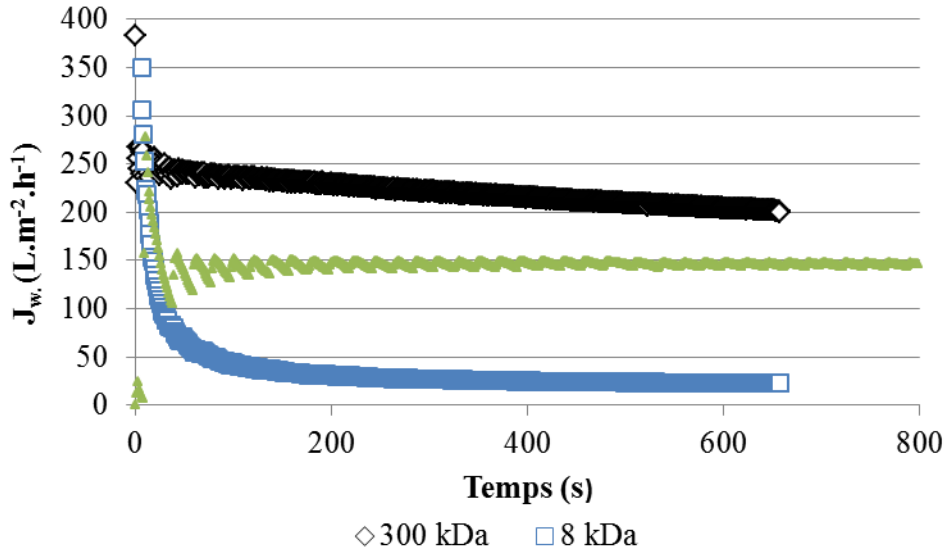


Figure II.11 : Flux à l'eau distillée au cours de la filtration (20°C et à une PTM = 1 bar).

Tableau II.7 : Résistances membranaires des membranes d'UF.

Membrane mono-tubulaire céramique				
Seuil de rétention (kDa)	1	8	50	300
R_m ($10^{12} m^{-1}$)	33,54	15,6	2,57	1,86

Comme attendu, la filtrabilité des membranes est dépendante de leurs seuils de coupure. En effet, plus le seuil de coupure sera petit plus la membrane contraindra le fluide à passer au travers des pores d'où une résistance membranaire 18 fois plus élevée pour la membrane de seuil d'1 kDa comparée à celle de 300 kDa.

II.3.3 Pilote de nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI) : Extraction d'eau douce et concentration des composés ioniques

L'extraction de composés spécifiques (molécules organiques et composés ioniques) a été faite après clarification membranaire (**UF 300 kDa**) des effluents liquides de digestats sélectionnés.



Figure II.12 : Unité pilote de séparation pour NF et OI.

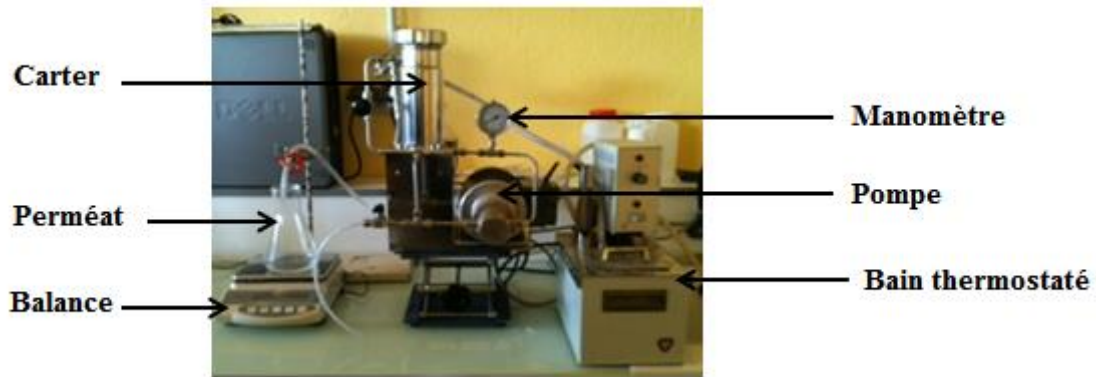


Figure II.13 : Pilote de NF et OI.

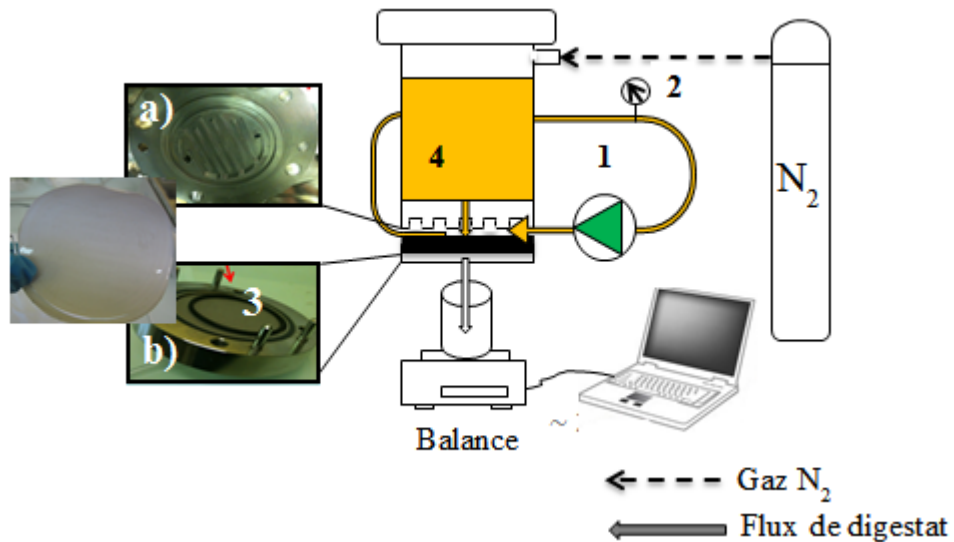


Figure II.14 : Schéma fonctionnel du pilote de séparation pour NF et OI.

Cette séparation a été réalisée dans un pilote membranaire spécifique KOCH MEMBRANE SYSTEMS (LABCELL-F-1, EU) pouvant être équipé de membranes de nanofiltration et d'osmose inverse à sélectivité définie. Cette unité pilote de laboratoire est représentée à la Figure II.14, elle permet de travailler dans des conditions de pression allant jusqu'à 35 bars, et de température maximale à 90°C.

Le système comprend une cuve de stockage (réservoir) qui contient la solution clarifiée. Cette cuve est reliée par le bas au module de filtration et par le haut à une bouteille d'Azote. Le module membranaire est constitué par deux parties en inox (Figure II.12). La partie inférieure contient un

frité en inox de 75 mm de diamètre sur lequel sont déposées les membranes polymères planes servant à la séparation (Figure II.14 b). Sur la surface de la partie supérieure qui vient superposer la membrane, est dessiné un canal serpentin qui favorise le cisaillement en surface de membranes lors du travail en mode tangentiel lorsque la solution arrivant dans le module membranaire est recyclée (Figure II.14 a). Ce recyclage est possible par l'emploi d'une pompe de circulation centrifuge (notée **1** sur les Figure II.12 et Figure II.14). L'étanchéité entre la membrane et la partie supérieure est assurée par un joint torique (Figure II.14 b).

La Figure II.14 illustre le mode de fonctionnement du système. La solution clarifiée, placée dans le réservoir d'alimentation d'une contenance de 500 mL (**4**), est entraînée vers le module par la pression exercée par le gaz (circulation représentée par la flèche verte). En mode tangentiel, la pompe centrifuge (**1**) est en fonctionnement : circulation du fluide dans la boucle de recirculation (tracé bleu) avec une vitesse de recirculation fixée par le constructeur à $1,6 \text{ m.s}^{-1}$ sous une pression de 1 bar. Au cours de la filtration, la pression transmembranaire est réglée directement au niveau du détendeur placé entre le réservoir et la bouteille de gaz. Les opérations de séparation ont été conduites à pression constante. Le débit de perméat peut être déduit à chaque instant par la mesure instantanée de la masse cumulée en perméat, quantifiée par l'emploi d'une balance (précision à 0,01 gramme) qui soutient la cuve de réception du perméat (Figure II.13). La température du réacteur est régulée grâce à la double enveloppe du réservoir dans laquelle circule de l'eau thermostatée. Le volume mort du circuit est de 20 mL (Figure II.13).

Différentes membranes organiques présentant une sélectivité (vis-à-vis de composés ioniques) et une perméabilité (à l'eau distillée) définies ont été utilisées pour ces opérations finales de séparation par NF et OI. Ces membranes sont asymétriques, la couche fonctionnelle étant du côté brillant et lisse de chaque membrane. La surface de filtration est assimilée à neuf segments parallélépipédiques avec une longueur totale de 0,365 m et un diamètre hydraulique de $3,43.10^{-3}$ m. Ces membranes présentent toutes par ailleurs une charge de surface négative à pH neutre.

Afin d'étudier la capacité de séparation de ces opérations de NF et OI, une prés-sélection de cinq membranes a été faite aussi bien d'un point de vue de la nature que du seuil de coupure ou du taux de réjection annoncés par le fabricant. Finalement, au vu des performances observées, trois de ces membranes ont été choisies. Ce choix intègre une membrane de nanofiltration de seuil de coupure 200 Da, une membrane d'osmose inverse basse pression recommandée dans le

traitement des eaux saumâtres, et une membrane d'osmose inverse haute pression spécifique aux eaux de mer. Quelques éléments caractéristiques de ces membranes sont donnés dans le Tableau II.8. Avant leur première utilisation, ces membranes sont conditionnées selon un protocole défini par le constructeur (Annexe II.1).

Tableau II.8 : Caractéristiques des membranes de NF et d'OI utilisées.

Membranes planes organiques			
	Pour eau saumâtre (3-15 g.L ⁻¹)	Pour eau de mer (> 35 g.L ⁻¹)	
	NF	OIBP	OIHP
Caractéristique de rétention	200 Da	30 à 50% Cl ⁻ ; > 99% MgSO ₄	99,75% Cl ⁻
Composition	Composite hydrophile acide/base stable	Polyamide	Polyamide
pH	0 à 14	4 à 10	4 à 11
T max. (°C)	70	50	45
Perméabilité hydraulique à l'eau (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹) fournie par l'industriel	1,99	3,82	0,54
Perméabilité hydraulique à l'eau (L.m ⁻² .h ⁻¹ .bar ⁻¹) évaluée lors des manipulations	1,59	4,65	0,14

OIBP : Osmose inverse basse pression

OIHP : Osmose inverse haute pression

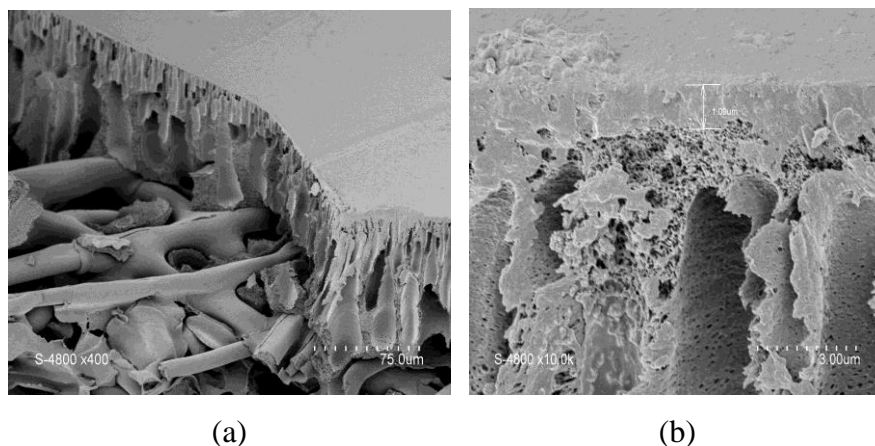


Figure II.15 : Photographies MEB membrane neuve 200 Da : (a) vue globale, (b) média filtrant et premier support (a) Grossissement x400 ; b) Grossissement x10000).

D'après les analyses MEB la membrane vierge est une membrane asymétrique avec deux matrices dont la première permet une haute sélectivité et la perméabilité d'un milieu filtrant greffé (Figure II.15 a) déposé sur deux couches poreuses pour soutenir la résistance mécanique. La première couche est sous forme en doigt de gant (Figure II.15 b), et la deuxième est un assemblage enchevêtré. La nature chimique de la couche filtrante est déterminée dans le Tableau II.9.

Tableau II.9 : Résultats de spectrogramme de la membrane neuve de NF 200 Da.
(essais sur trois échantillons).

Élément chimique	% Masse	% Masse Sigma	% Atomique
C	66,64 ($\pm 0,45$)	0,34 ($\pm 0,015$)	75,7 ($\pm 0,40$)
N	4,80 ($\pm 0,18$)	0,42 ($\pm 0,03$)	4,68 ($\pm 0,18$)
O	17,46 ($\pm 0,24$)	0,16 ($\pm 0,012$)	14,89 ($\pm 0,22$)
Al	0,15 ($\pm 0,12$)	0	0,08 ($\pm 0,061$)
S	10,94 ($\pm 0,19$)	0,10 ($\pm 0,0058$)	4,66 ($\pm 0,093$)

II.4 PROTOCOLE POUR L'IDENTIFICATION DES ORIGINES DU COLMATAGE MEMBRANAIRE

II.4.1 Identification et quantification des phénomènes par lavages des membranes

La perméabilité de la membrane a été contrôlée avant chaque expérience par mesure d'un flux de transfert d'eau distillée sous pression contrôlée. A la fin de chaque opération de séparation, les membranes ont une perméabilité à l'eau distillée plus faible que celle de la membrane propre. Elles sont donc colmatées et il est important de connaître les principales origines du colmatage. Elles subissent alors une procédure de régénération qui permet de classer l'origine du colmatage dans différentes catégories (Lebègue *et al.*, 2008 ; Johir *et al.*, 2011).

Cette procédure de régénération comprend généralement les étapes suivantes :

- Rinçage sous un filet d'eau distillée qui permet d'éliminer les composés présents en surface de membrane mais qui n'adhèrent pas à la membrane (couche de polarisation par exemple).
- Essuyage avec un tissu souple pour éliminer de la surface membrane les composés qui adhèrent en surface (précipités, dépôt non réversible par rinçage, biofilm, ...).
- Lavage statique par trempage de la membrane dans une solution alcaline de soude (NaOH 0,5 M), au minimum à 70°C pendant plus d'1 heure (voire laisser tremper 24 heures à température si le colmatage est intense) pour éliminer les composés organiques adhérant plus fortement au matériau membranaire et qui sont éliminés après rinçage à l'eau distillée de la membrane. La température de trempage est aussi importante pour minimiser le développement bactérien sur les membranes avant un autre usage.
- Trempage dans une solution d'acide citrique (2 % p/v) pendant 2 heures à 50°C pour éliminer les composés minéraux restant sur le matériau membranaire ou dans ses pores et qui sont entraînés avec le rinçage final à l'eau distillée.

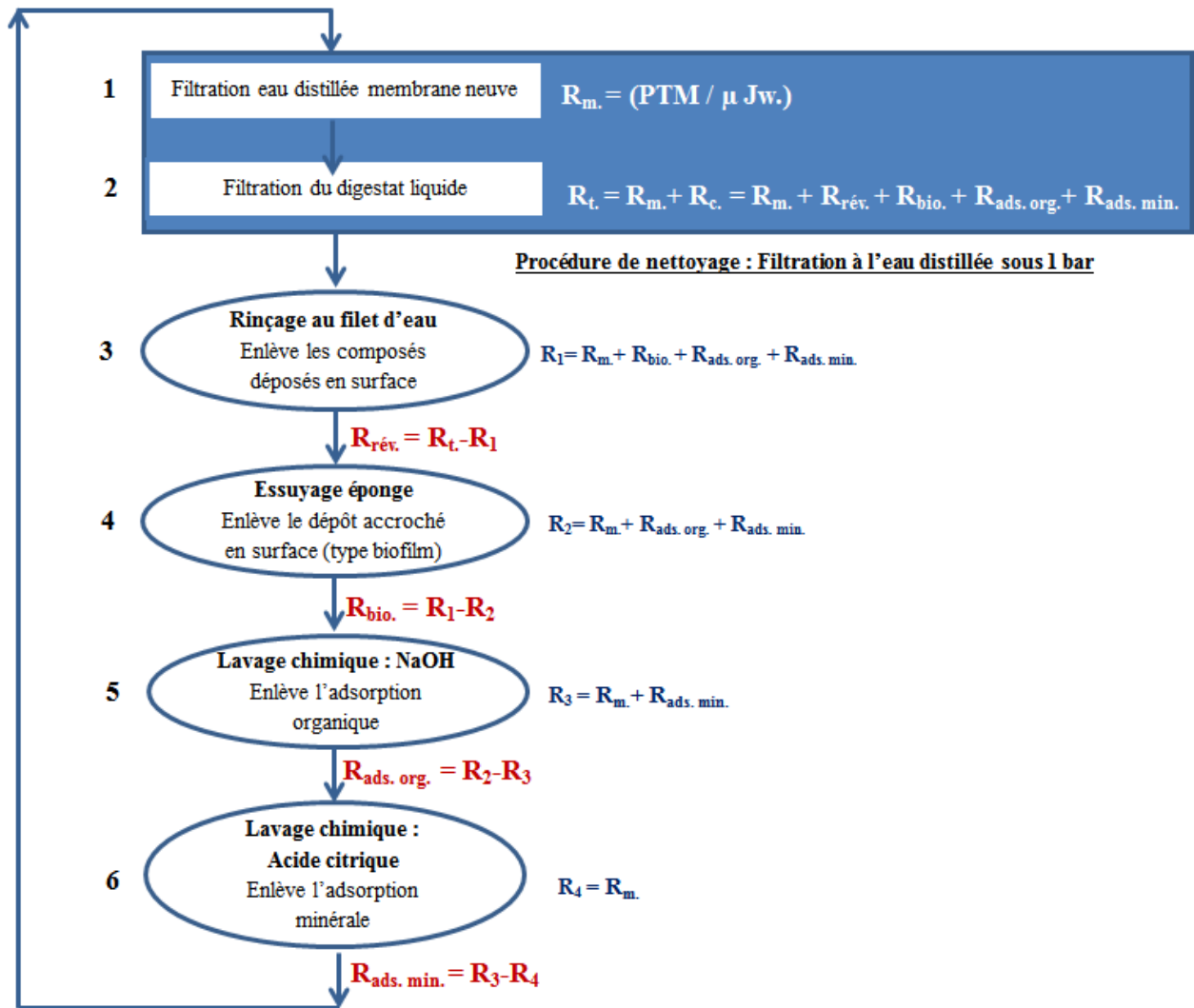
Après chacune de ces quatre étapes de lavage, la résistance hydraulique de la membrane est mesurée à l'eau distillée. Les différences de résistances obtenues après chaque étape permettent le calcul de la résistance due aux différentes origines supposées de colmatage, couche de polarisation, dépôt externe, composés organiques puis minéraux présents dans la membrane.

Notons que comme aucun contre-lavage n'est pratiqué entre les étapes d'essuyage et de trempage, le blocage de pores est intégré dans les phénomènes de colmatage interne régénéré par lavage chimique.

La chute de perméabilité des membranes peut alors être quantifiée au travers d'une résistance hydraulique additionnelle due à chaque origine de colmatage (Figure II.16) :

- La résistance due à la couche de polarisation (intégrant un dépôt très facilement décrochable sous simple rinçage) (notée $R_{\text{rév.}}$, étape R_1) sera obtenue en soustrayant la résistance obtenue après le premier rinçage sous filet d'eau de la valeur de la résistance hydraulique totale mesurée juste à la fin de l'opération de séparation.
- La résistance de dépôt (notée $R_{\text{bio.}}$, étape R_2) présentant une adhésion plus forte et nécessitant un essuyage est alors égale à la différence entre les résistances hydrauliques mesurées après le premier rinçage puis après l'essuyage doux avec une éponge.
- La résistance hydraulique due aux composés organiques bloqués dans le matériau membranaire (blocage de pores et adsorption) (notée $R_{\text{ads. org.}}$, étape R_3) sera égale à la différence des résistances mesurées après l'essuyage puis après le lavage alcalin.
- La résistance hydraulique due aux composés minéraux bloqués dans le matériau membranaire (blocage de pores et adsorption) (notée $R_{\text{ads. min.}}$, étape R_4) sera égale à la différence des résistances mesurées après le lavage alcalin et après le lavage acide.

Notons qu'après le lavage acide, la résistance hydraulique de la membrane doit alors être celle de la membrane neuve (R_m), en cas de différence notable, le lavage chimique est recommencé.



R_m : Résistance membranaire

R_t : Résistance totale

$R_{rév.}$: Résistance due au colmatage réversible assimilable à un dépôt (macro-colmatage)

$R_{bio.}$: Résistance due à la présence d'un dépôt accroché en surface de membrane de type biofilm (micro-colmatage)

$R_{ads. org.}$: Résistance liée à la couche d'adsorption organique

$R_{ads. min.}$: Résistance liée à la couche d'adsorption minérale

PTM : Pression transmembranaire

μ : Viscosité de la suspension

J_w : Flux à l'eau distillée

Figure II.16 : Schéma de calcul des résistances hydrauliques liées aux différentes origines de colmatage.

Remarques :

- La résistance due au colmatage est déterminée par un lavage acide/base, le colmatage interne englobe donc tous les processus internes, blocage de pores, adsorption..., qu'ils soient dus à des composés organiques ou minéraux.
- Pour l'étape de clarification, il a été difficile de pratiquer un essuyage à l'intérieur des tubes membranaires du fait de la difficulté d'introduire le morceau d'éponge au sein du tube sans abraser la surface filtrante. Seul le rinçage a été effectué pour éliminer les fractions facilement réversibles. Le lavage chimique conduit alors à la mesure d'une résistance qui englobe à la fois le colmatage interne et les composés adhérant fortement sur la surface filtrante.

II.4.2 Identification par observations microscopiques

Un microscope électronique à balayage (MEB) à émission de champ (FE-SEM Hitachi S - 4800, Japon) équipé d'un canon à émission de champ Schottky (10 kV) a été utilisé pour analyser (i) la morphologie et structure (épaisseur des couches) des membranes neuves et colmatées.

Des échantillons de membrane ont été découpés et fixés sur un plot d'analyses puis revêtus d'une couche de platine de 1 nm à l'aide d'un modèle de machine à enduire de projections metalizer SC7620. L'analyse a été effectuée en utilisant un spectroscope à dispersion d'énergie (4500 Hitachi, Japon). La résolution faite entre 500-1000, permet d'observer l'état de surface, mais des résolutions à plus hautes définitions sont nécessaires pour l'observation d'une texture plus fine. La MEB forme une image à partir des électrons émis comme résultats de l'interaction entre les électrons émis et les atomes de l'échantillon.

L'analyse EDX faite sur les mêmes échantillons analysés par le MEB, permet de connaître la composition élémentaire qualitative et/ou quantitative de la membrane ou des composés colmatants à partir d'une diode Si(Li) permettant les mesures d'énergie des photons X émis par la région de l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons.

La totalité des résultats ont été moyennée sur des triplicats distincts pris aléatoirement sur la membrane (Figure II.17). La nature chimique des aspérités décelées par image MEB présentes

sur le média filtrant de la membrane organique neuve de NF 200 Da a pu être détectée par MEB-EDX : Elle est composée de cinq espèces chimiques : C, O, N, S, Al (Tableau II.9).

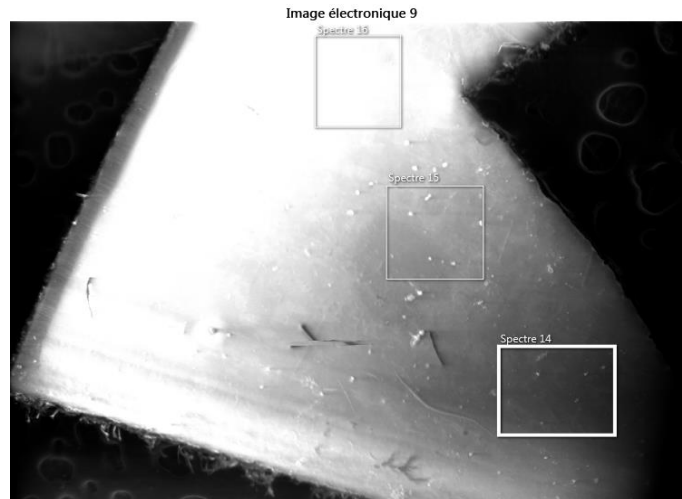


Figure II.17 : Photographies MEB-EDX de la membrane neuve de NF 200 Da avec les trois zones analysées.

II.5 ÉVALUATION DE LA CONSOMMATION ÉNERGÉTIQUE

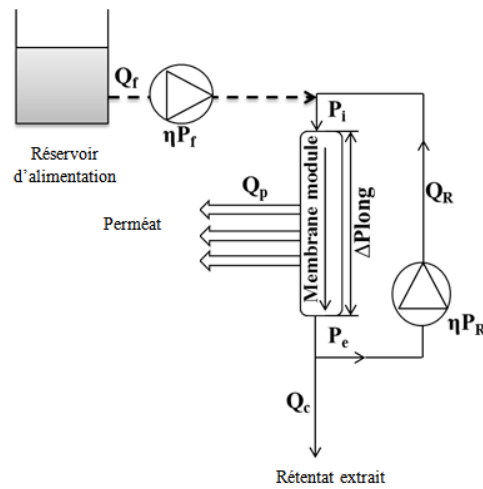


Figure II.18 : Schéma de filtration en mode tangentiel.

Les besoins en énergie (Es) peuvent être déterminés selon la relation qui suit (Yang, 2014) :

$$ES = \frac{P_w}{Q_P} = \frac{\Delta P_{long} \times \left(Q_R + \frac{Q_f + Q_c}{2} \right)}{\eta_{precyclage} \times Q_P} + \frac{P_i \times Q_f}{\eta_{Pf} \times Q_P} \quad (II.16)$$

Cette relation souligne le rôle du rapport Q_R/Q_P sur les besoins spécifiques en énergie requis lorsque le travail est fait avec un important recyclage de la suspension afin de minimiser le colmatage des membranes. Prenant en compte le critère du facteur de concentration volumique (FCV), avec $FCV = Q_f/Q_c$, cette relation peut être écrite comme l'équation qui suit :

$$ES = \frac{\Delta P_{long} \times \left(\frac{Q_R + \frac{1+FCV}{2}}{Q_P} \right)}{\eta_{Recyclage}} + \frac{P_i \times \left(\frac{FCV}{FCV-1} \right)}{\eta_{Pf}} \quad (II.17)$$

P_e : Pression en aval de la membrane (Pa)

P_i : Pression d'alimentation en amont de la membrane (Pa)

P_w : Puissance dissipée (kWh)

ΔP_{long} : Perte de pression le long de la membrane en raison de la circulation de rétention

($\Delta P_{long} = P_i - P_e$) (Pa)

$\eta_{Recyclage}$: Rendement énergétique de la pompe de recyclage

η_{Pf} : Rendement énergétique de la pompe d'alimentation

Q_f : Débit d'alimentation ($m^3 \cdot s^{-1}$)

Q_c : Débit de la fraction extraite ($m^3 \cdot s^{-1}$)

Q_P : Débit de perméat ($m^3 \cdot s^{-1}$)

Q_R : Débit de recirculation ($m^3 \cdot s^{-1}$).

Si les pressions sont données en Pa et débits en $m^3 \cdot s^{-1}$, Es est donnée en $J \cdot m^{-3}$ de perméat. Es peut ensuite être calculée en $kWh \cdot m^{-3}$ de récupération de flux de perméat en considérant que 1 kWh est égale à $3,6 \cdot 10^6$ J.

**CHAPITRE III : CLARIFICATION DES
FRACTIONS LIQUIDES DE DIGESTATS PAR
ULTRAFILTRATION**

Les résultats présentés dans le Chapitre III 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, (iii) 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) 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.

III.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.

III.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 III.1 donne les valeurs de différents critères mesurées soit sur échantillon brut, soit sur échantillon ayant subi une centrifugation (**Centrat**), ou un tamisage (**Tamisé**).

Tableau III.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	78	6	-	3,3	-	-	-
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	46,2	144
MV (g.L ⁻¹)	15	13	15	-	26	-	-	-
Polysaccharides* (mg.L ⁻¹)	2674	12892	2002	7,9	2166	-	-	-
Protéines* (mg.L ⁻¹)	5482	-	2859	-	8304	-	-	-
Acides humiques* (mg.L ⁻¹)	2892	-	1500	-	9211	-	-	-
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)	6124,8	-	-	-	3024	-	-	-
Na ⁺ * (mg.L ⁻¹)	920,2	-	-	-	830	-	-	-
K ⁺ * (mg.L ⁻¹)	1733,7	-	-	-	1673	-	-	-
Mg ²⁺ * (mg.L ⁻¹)	25,4	-	-	-	46,5	-	-	-
Ca ²⁺ * (mg.L ⁻¹)	276,7	-	-	-	482	-	-	-
Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	1482,3	-	-	-	1074	-	-	-
PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	796,4	-	-	-	213	-	-	-
SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	25,4	-	-	-	2	-	-	-
Alcalinité (gCaCO ₃ .KgMB ⁻¹)	18,02	-	-	-	12,91	-	17,26	54,8

* 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).

III.1.2 Viscosité des digestats

Des mesures de viscosités des digestats ont été faites sur un rhéomètre de type Couette. La Figure III.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 AIII.1).

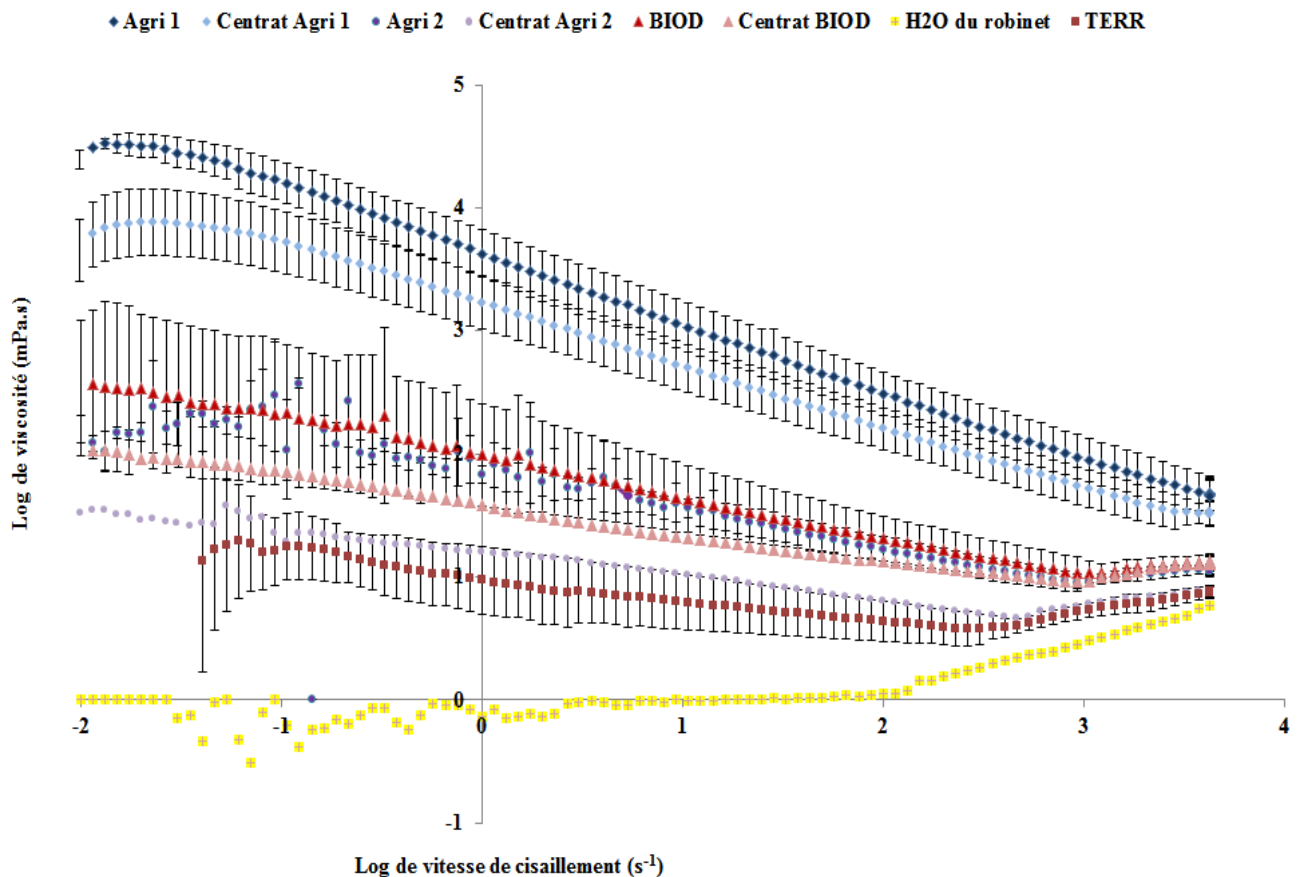


Figure III.1 : Viscosité des digestats (trois échantillons) en fonction de la vitesse de cisaillement.

Ces résultats mettent en avant le comportement rhéofluidifiant ou pseudoplastique des digestats avec une viscosité apparente diminuant avec le gradient de vitesse, 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).

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 :

$$\tau = \mu \times \gamma \quad \text{(III.1)}$$

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 III.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 $2000 s^{-1}$.

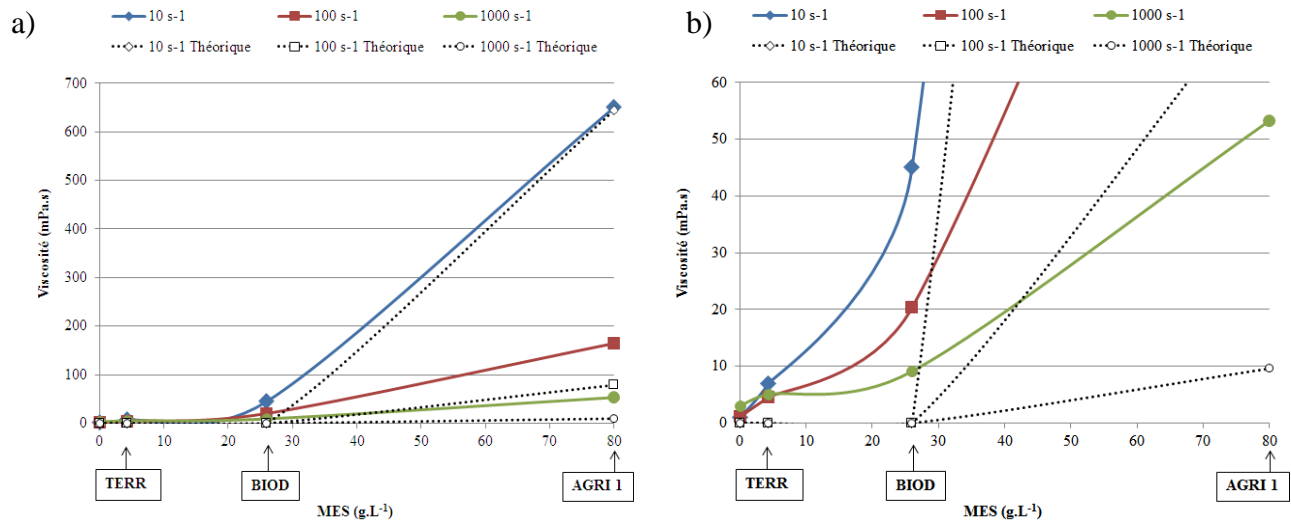


Figure III.2 : Variation de la viscosité en fonction de la concentration en MES dans les digestats et du gradient de vitesse (a), (b) zoom de l'image (a).

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. Pour des suspensions très visqueuses, d'autres systèmes membranaires de type membranes rotatives (Bendick *et al.*, 2014) pourraient substituer la filtration traditionnelle.

III.2 PERFORMANCES DE SEPARATION 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.

III.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.

III.2.1.1 Elimination des fractions organiques

Le Tableau III.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 III.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

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 particulières 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 III.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 III.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 III.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 III.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 III.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.

III.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 III.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 III.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	2	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 les déchets verts et biodéchets 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 agglomérats (supérieure à 300 kDa).

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 $mS.cm^{-1}$, 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.

III.2.2 Evolutions des perméabilités au cours des filtrations

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

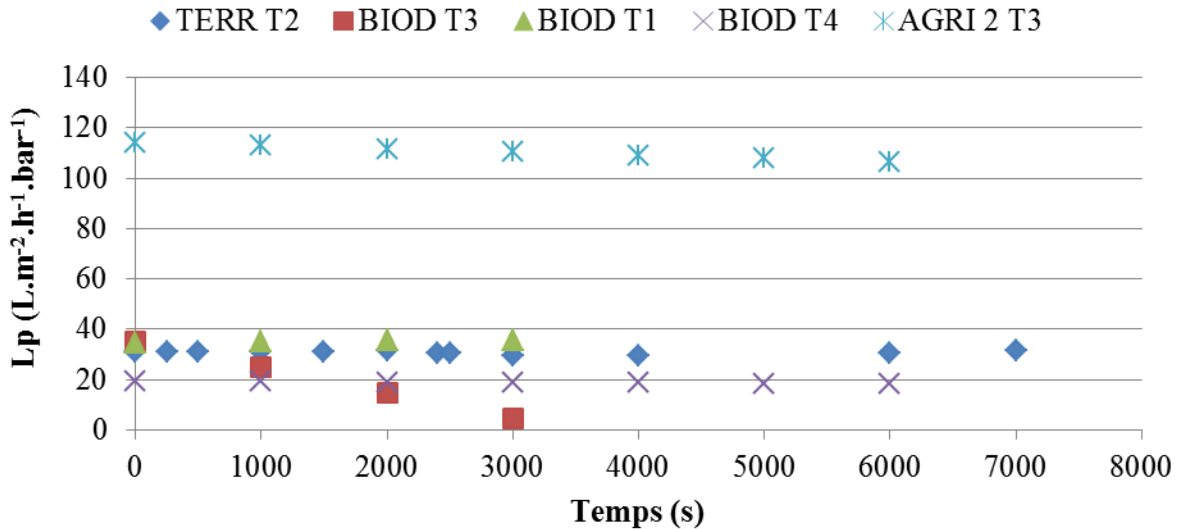


Figure III.4 : Influence de l'origine du digestat sur la perméabilité d'une membrane de 300 kDa (PTM = 1 bar, Re = 16 000).

Au regard de la perméabilité à l'eau de la membrane 300 kDa (proche de $200 L \cdot m^2 \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$), 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 $12 g \cdot L^{-1}$) apparaît ainsi comme plus facilement filtrable que les digestats TERR T2 et BIOD T1 (centrat) (avec des DCO comprises entre 15 et $25 g \cdot L^{-1}$) en présentant une perméabilité de deux fois plus supérieure. Pour le digestat BIOD T3, le plus concentré en DCO ($66 g \cdot L^{-1}$), cette perméabilité s'annule pratiquement après cinquante minutes de filtration mettant ainsi en avant un caractère de filtrabilité limitée des digestats au regard de leur concentration en matière organique (Tableau III. 5).

Tableau III. 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 III.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.

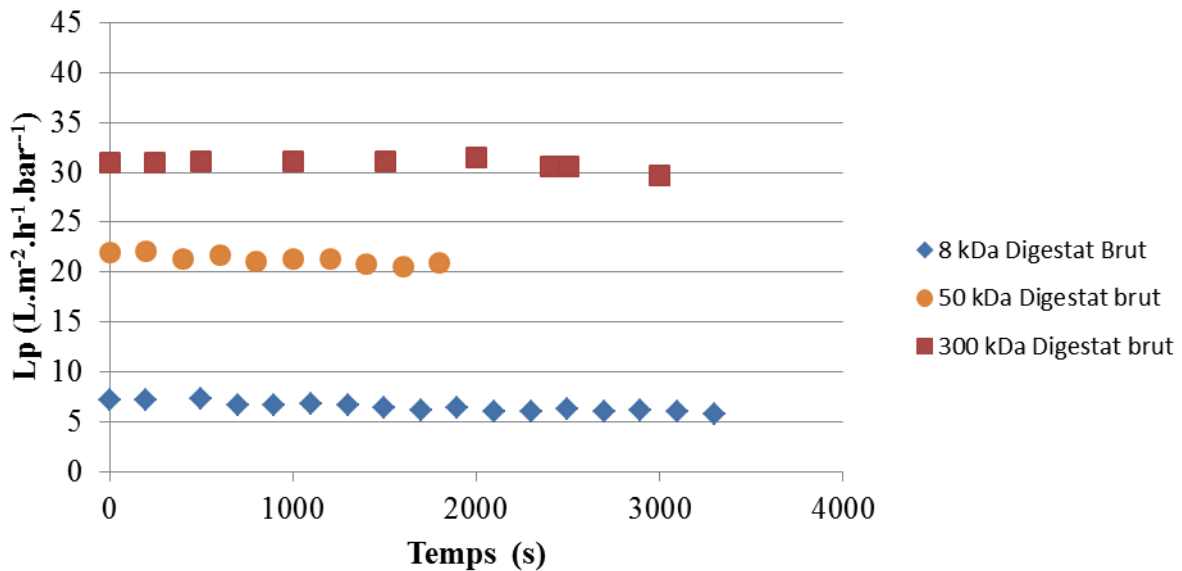


Figure III.5 : Perméabilité du digestat TERR T2 lors de sa filtration à différents seuil de coupure membranaire (PTM = 1 bar, Re = 16 000).

Au regard des perméabilités à l'eau de ces membranes (respectivement 200, 150 et 25 L.m⁻².h⁻¹.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 III.6 permet de comparer l'évolution de perméabilité de membranes lors de la filtration de digestat brut et du même digestat obtenu après une première clarification sur membrane 300 kDa qui a permis notamment d'éliminer les fractions particulières et les polymères de poids moléculaires importants de la suspension.

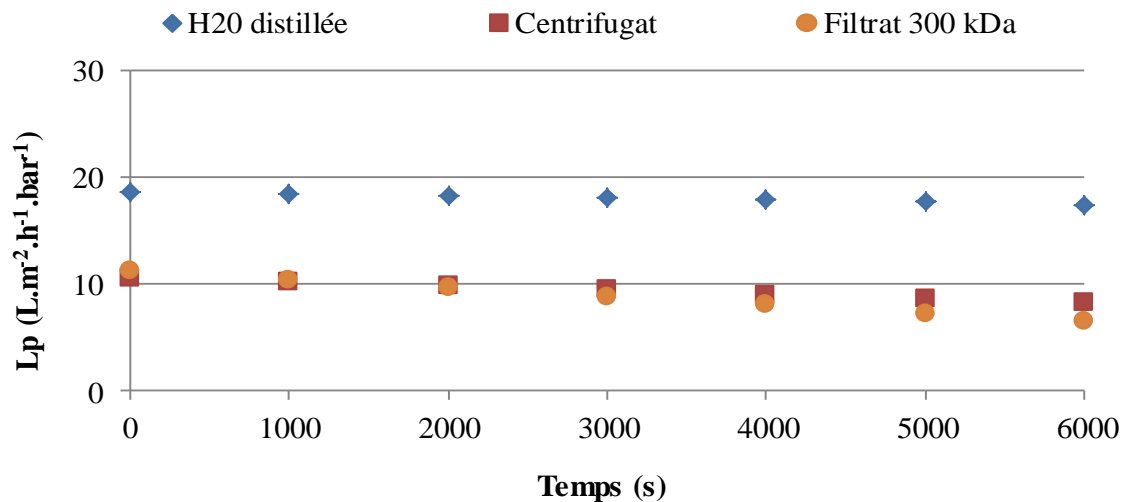


Figure III.6 : Comparaison d'une filtration 300 kDa sur digestat centrifugé et digestat déjà clarifié sur 300 kDa (centrat du digestat BIOD T3) (PTM = 1 bar, Re = 16 000).

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 III.7 illustre la proportion relative des deux processus, réversible et irréversible, du colmatage membranaire. Il peut être observé que le colmatage dominant est lié au seuil de coupure des membranes : accumulation de matière en surface membranaire que le rinçage à l'eau permet d'éliminer (dépôt et couche de polarisation) pour la membrane 300 kDa, phénomènes réversibles et irréversibles présentant des impacts similaires pour la membrane 8 kDa. 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.

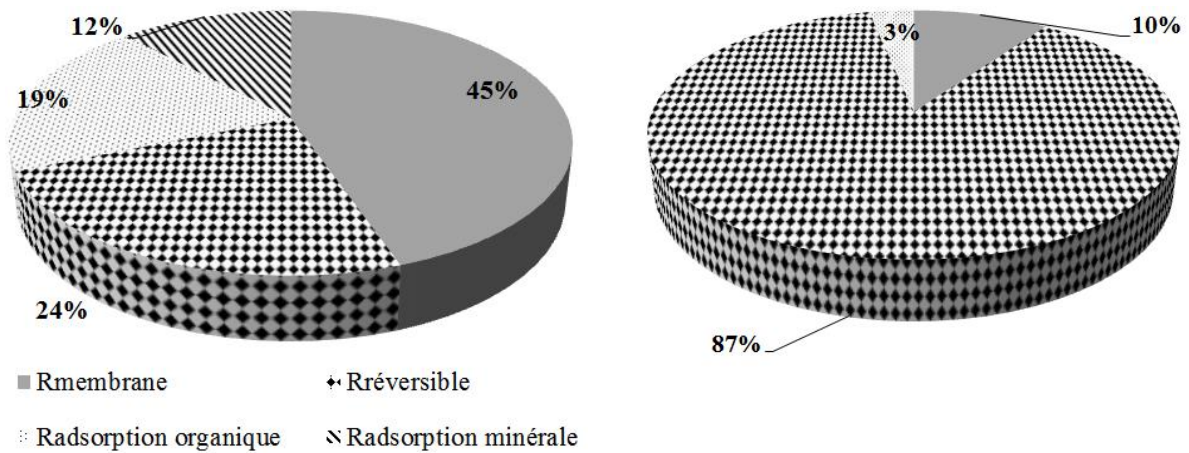


Figure III.7 : Influence relative des différentes origines du colmatage membranaire avec BIOD T3 sur (a) la membrane 8 kDa et (b) la membrane 300 kDa.

Le Tableau III.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 III.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 de celle 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 III.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.

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

III.3.1 Influence de la pression transmembranaire

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

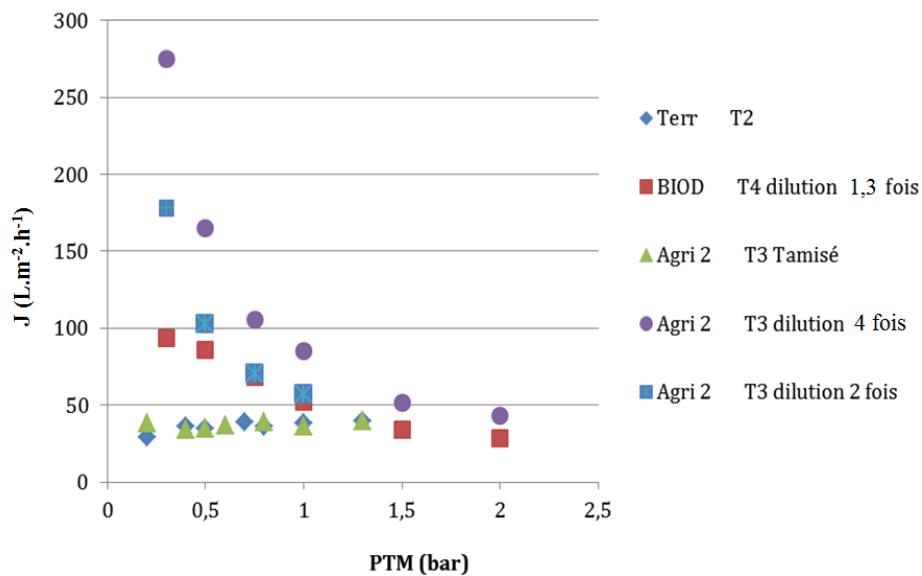


Figure III.8 : Influence de la PTM sur le flux de perméation (membrane 300 kDa).

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.

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

II.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.

Plus la solution est diluée, plus la perméabilité est importante. Et, à l'inverse, l'augmentation du FCV diminue la perméabilité, d'autant plus fortement que la dilution a été élevée.

Pour les digestats bruts tamisés, la résistance dominante est la résistance externe (dite réversible), Tableau III.7 ; et Figure III.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 III.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

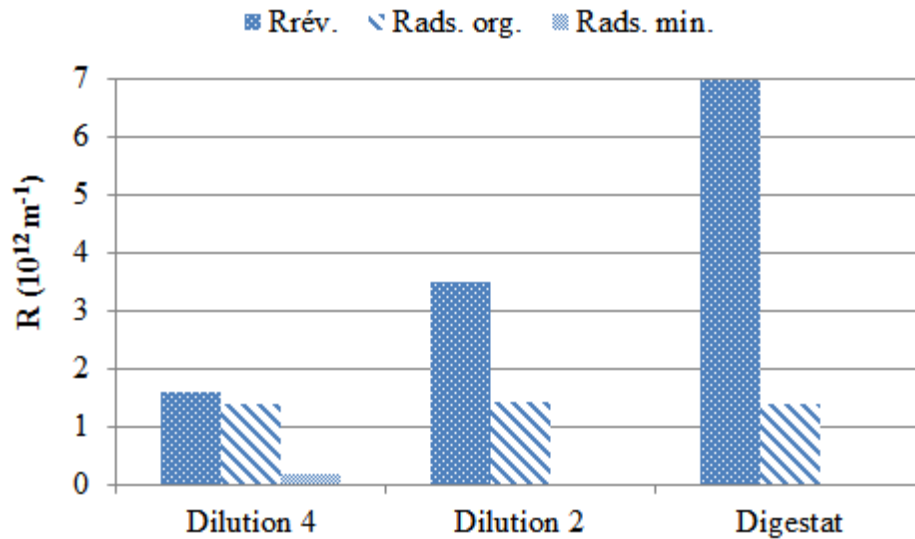


Figure III.9 : Résistances en série du colmatage des différentes suspensions d'AGRI 2 T3 (brutes tamisées et diluées).

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 III.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.

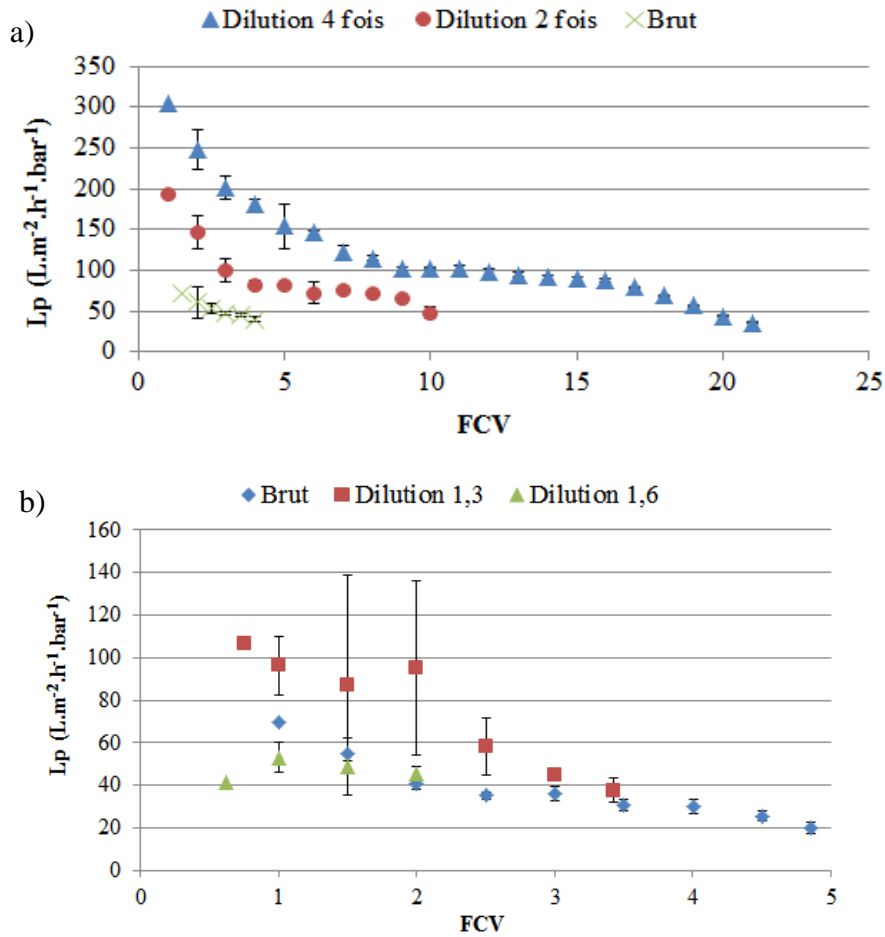


Figure III.10 : Influence du FCV sur la perméabilité de la membrane UF 300 kDa ((a) digestat AGRI 2 T3 brut tamisé et dilué, b) digestat BIOD T4 brut tamisé et dilué).

Sur la Figure III.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 III.11.

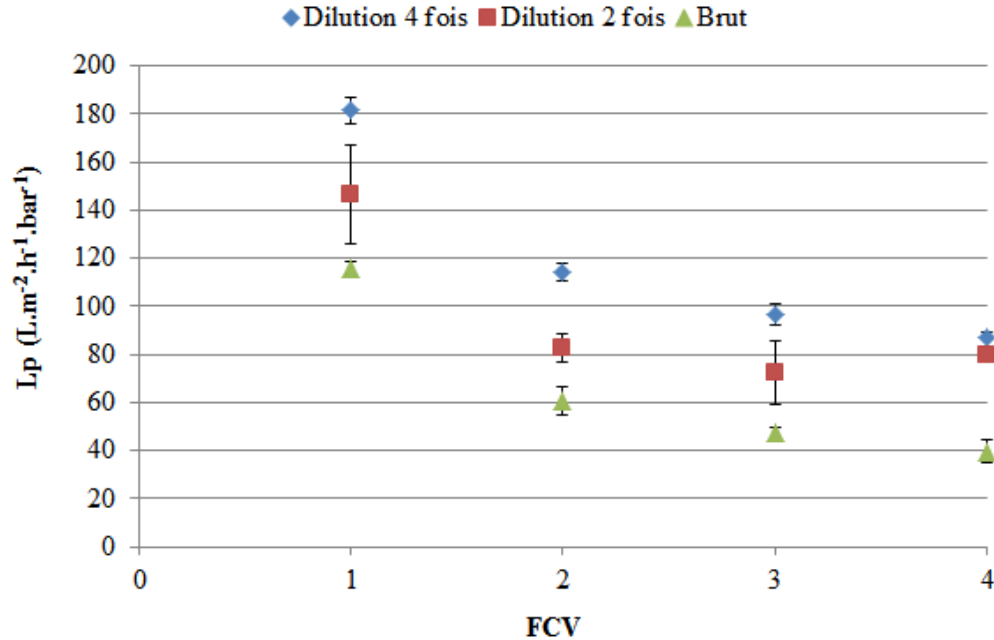


Figure III.11 : Influence du FCV sur la perméabilité d'AGRI 2 T3 brut tamisé et dilué (valeurs normalisées).

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 III.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.

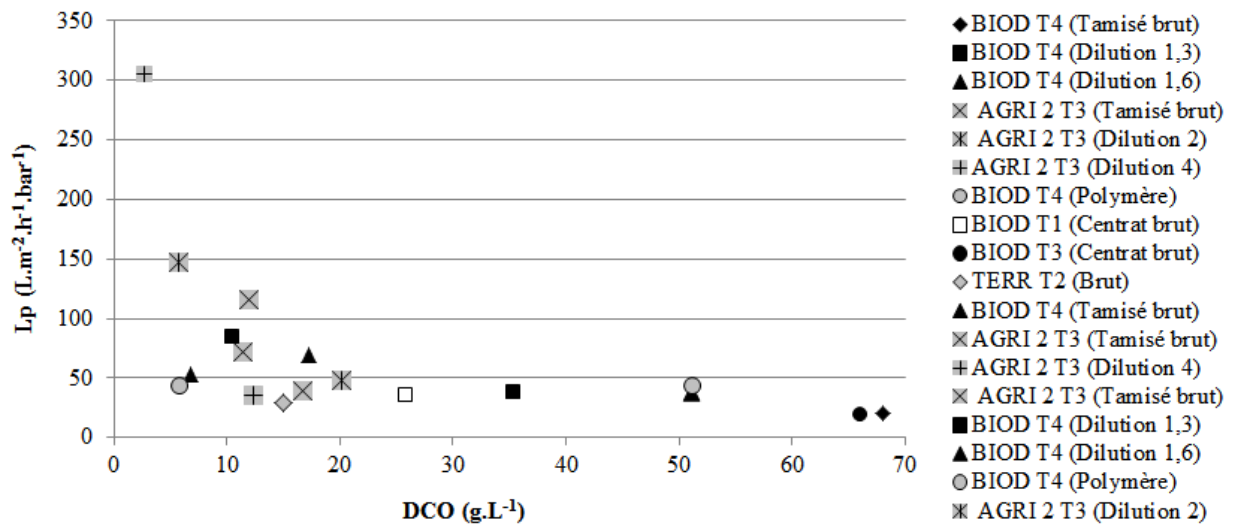


Figure III.12 : Evolution de la perméabilité de la membrane UF 300 kDa en fonction de la DCO dans les rétentats des différents digestats.

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.

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

La Figure III.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.

III.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 FCV 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 floccs 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 III.14).

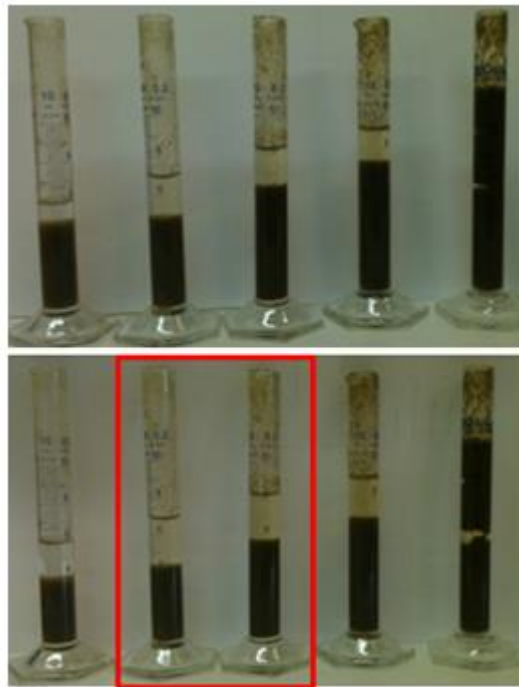


Figure III.14 : Décantation après 2 heures 50 (haut) et après 17 heures 17 (bas) pour AGRI 2 T3 aux différents dosages en FLB 4550 (gamme de dosage de 10 ; 20 ; 40 ; 100 et 200 $\text{mg}_{\text{réactif}} \cdot \text{gMS}^{-1}$ partant de gauche à droite).

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

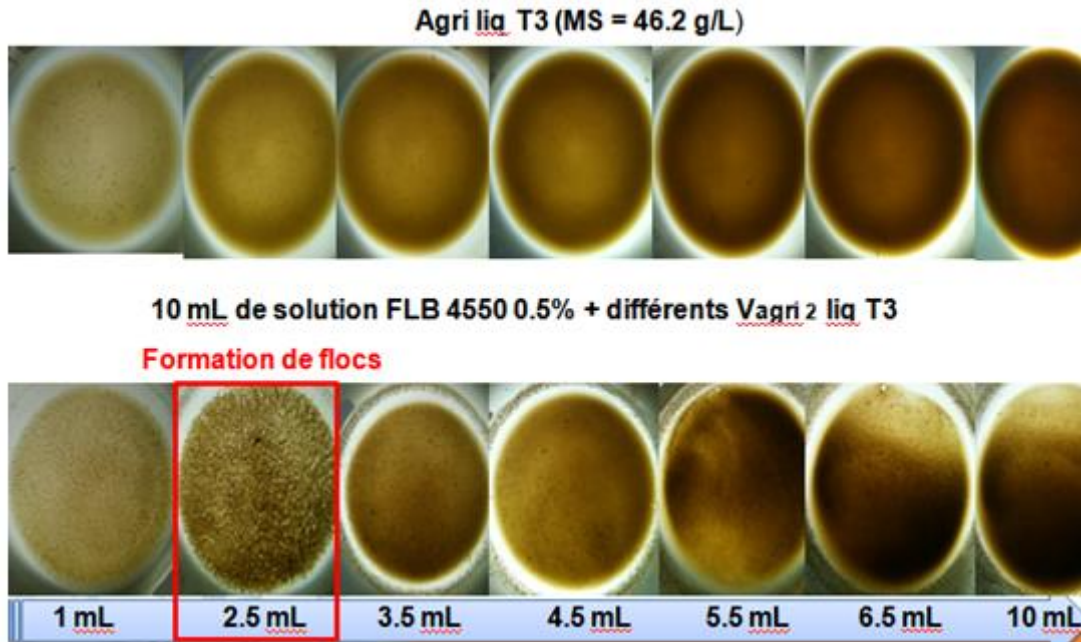


Figure III. 15 : Photographies de floccs du digestat brut AGRI 2 T3 à différents dosages en solution 0,5% en coagulant cationique FLB 4550 (apport de digestat AGRI 2 T3 dans différents proportions dans 10 mL d'une solution de coagulant cationique FLB 4550 à 0,5% en coagulant).

Les essais de filtration en mode frontal ont été réalisés sur cellule « Sartorius ». La Figure III.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 ($0,2 \text{ gréactifs.gMS}^{-1}$).

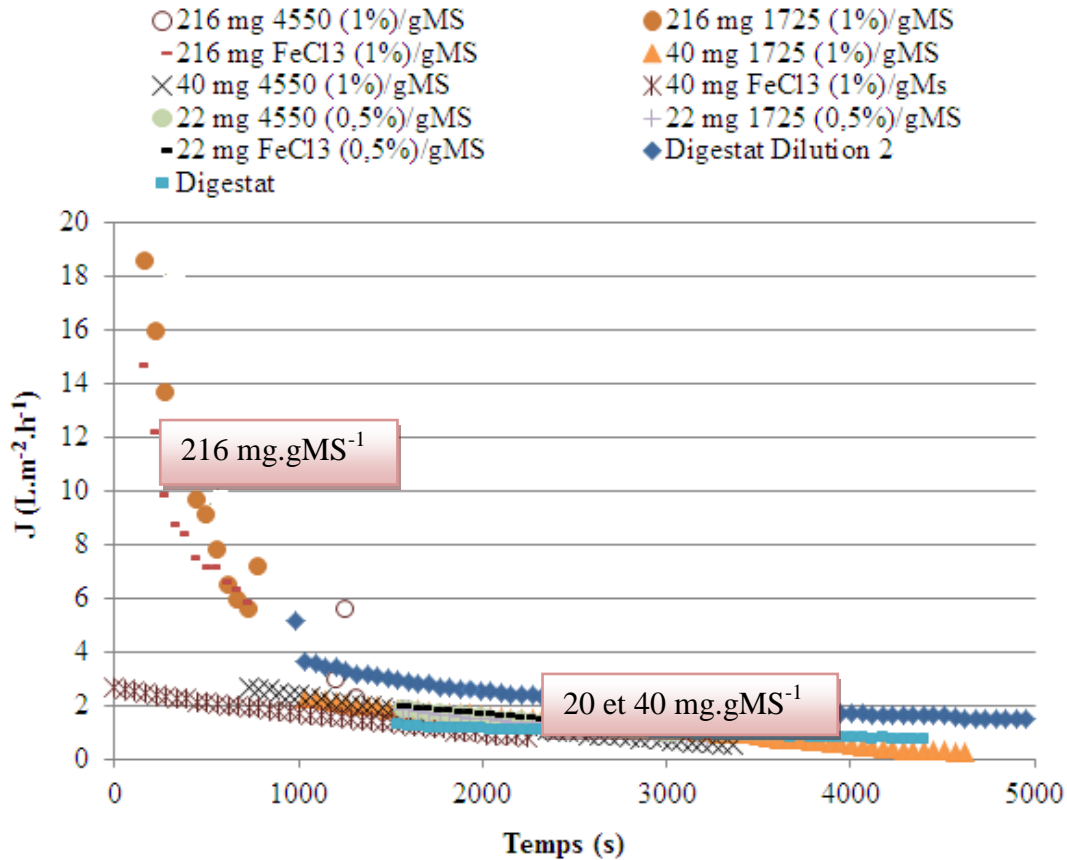


Figure III.16 : Influence d'un conditionnement chimique sur la filtrabilité du digestat AGRI 2 T3 brut (filtration frontale, à 20°C et 1 bar).

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 III.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.

III.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 III.17.

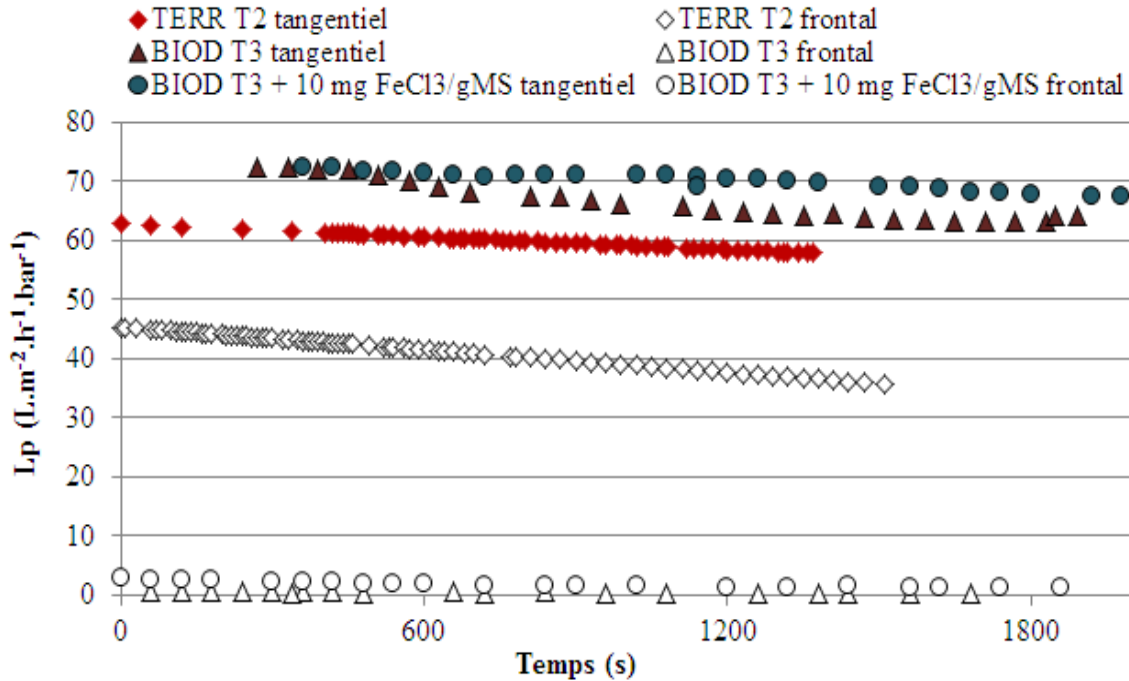


Figure III.17 : Comparaison du mode de filtration frontale et tangentielle de la perméabilité de TERR T2 brut et BIOD T3 brut et conditionné, avec 10 mg FeCl₃ (0,5%).gMS⁻¹.

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.

III.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.

III.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 :

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

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 III.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.

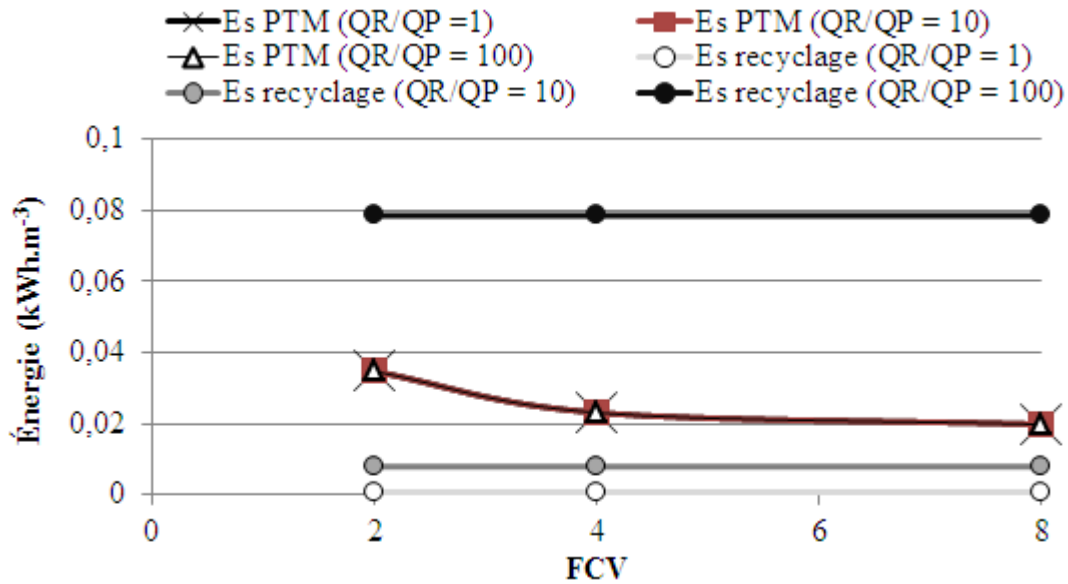


Figure III.18 : Besoins spécifiques en énergie liée à la PTM et au recyclage en fonction du FCV (membrane UF 300 kDa, PTM de 0,3 bar ; cas du traitement de la solution BIOD T4).

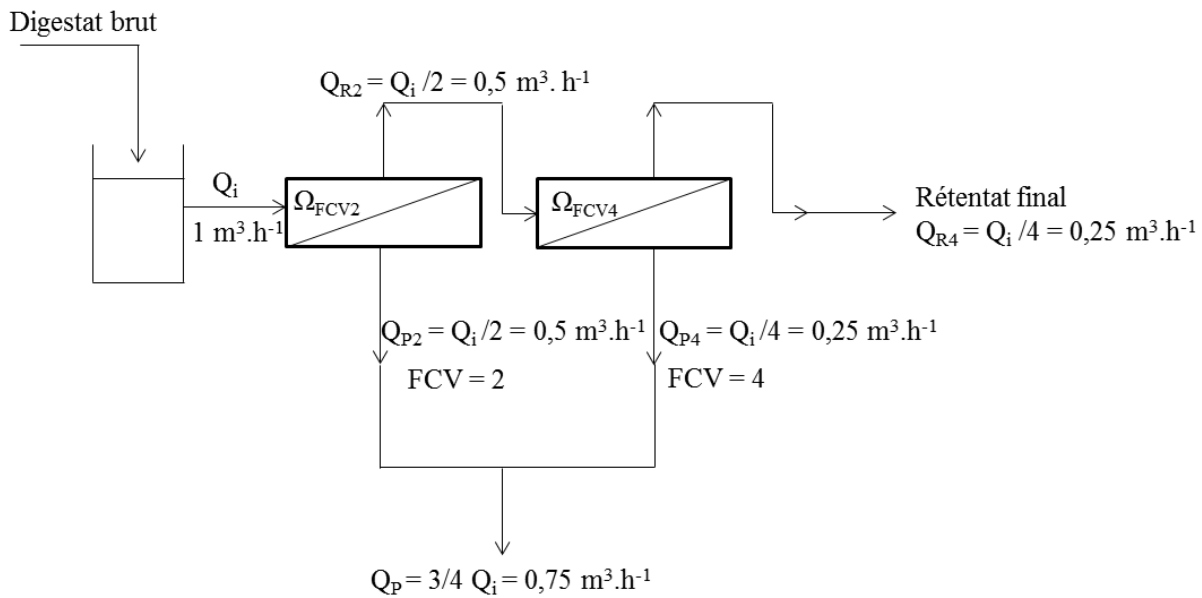
Dans cette opération, l'énergie de recyclage reste inférieure ou du même ordre de grandeur que l'énergie à dépenser pour la filtration (pour une PTM de 0,3 bar) tant que le rapport Q_R/Q_P reste faible 10.

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 III.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).

III.6.2 Surface membranaire

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 III.10 ; Figure III.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 III.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 III.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 III.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 :

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

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

Tableau III.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 $Q_i = 1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$).

	DCO	L_p	Q_p	Ω_{Q_p}	Ω^* rapporté au $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ de perméat	FCV global
	g.L^{-1}	$\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$	$\text{m}^3.\text{h}^{-1}$	m^2	$\text{m}^2.\text{m}^{-3}.\text{h}$	
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 III.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 $0,75 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ de solution filtrée à partir d' $1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ 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.

III.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.

CHAPITRE IV : EXTRACTION D'EAU DOUCE ET CONCENTRATION DE COMPOSÉS IONIQUES DES DIGESTAS ULTRAFILTRÉS

Au regard de la configuration conventionnelle (modules spiralés) des systèmes membranaires de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI) qui permettent un dessalement partiel ou poussé des solutions aqueuses, il n'est pas envisageable d'engager une telle opération directement sur les digestats issus de la filière de traitement, même après la séparation des phases liquide-solide par centrifugation en aval des digesteurs.

Pour éviter tout colmatage irréversible des modules, il est nécessaire d'éliminer au préalable les fractions particulaires, voire les macromolécules, qui pourraient générer des blocages de l'écoulement des solutions au sein même des modules spiralés, voire jusqu'à des stades de détérioration de la membrane sur des séparations de très longue durée (de plusieurs mois). Ce traitement préalable de clarification des suspensions a été conduit par UF, les résultats ont été décrits dans le Chapitre III précédent.

L'étape étudiée dans ce chapitre est la concentration, à partir des solutions ultrafiltrées, (i) de la matière organique résiduelle et (ii) des composés ioniques en solution, en essayant de séparer les composés d'intérêt (ammonium, phosphates, Magnésium, Calcium, Potassium...) des autres (Sodium, chlorures...). Les membranes utilisées correspondent ainsi à la catégorie de la nanofiltration avec un seuil de coupure de 200 Da (MPF-34) et celle de l'osmose inverse basse pression OIBP (SR-100) et osmose inverse haute pression OIHP (SW).

Les variables opératoires, dont l'influence a été analysée pendant ces essais, sont :

- La sélectivité des membranes,
- L'origine de la solution à traiter,
- Les conditions imposées sur la cellule de filtration (pression, température et mode de filtration, frontal ou tangentiel),
- Le conditionnement chimique des solutions à traiter (pH notamment),
- Le facteur de concentration volumique (FCV).

Pour l'osmose inverse, des essais ont été conduits sur des perméats d'ultrafiltration (seuil de coupure 300 kDa) mais aussi sur des perméats de nanofiltration (seuil de coupure 200 Da).

IV.1 CARACTÉRISTIQUES MOYENNES DES DIGESTATS APRÈS UF

Le traitement par NF et OI a été effectué sur les solutions ultrafiltrées provenant des différentes origines de digestats déjà mentionnées dans le chapitre précédent, à savoir: BIOD T3, TERR T2 et AGRI 2 T4. Toutes ces solutions ont été stockées à 4 °C avant traitement.

Leurs caractéristiques après ultrafiltration sur membrane 300 kDa sont indiquées dans les Tableau IV.1 et Tableau IV.2.

Tableau IV.1 : Principales caractéristiques des digestats liquides obtenus après UF (300 kDa).

	MS	MVS	DCO	COT _{NP}	Poly saccharides	Protéines	AH	Conduc tivité	pH
	g.L ⁻¹	g.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mS.cm ⁻¹	
TERR T2	7,5	6	3833	1313	1647	859	641	31,5	8,6
BIODT3	7,5	3	2070	793,7	2583	398	883	16	8,5
AGRI 2									
T4	8,8	3,3	1900	964	1594	391	609	22	8,5

Les valeurs indiquées dans le Tableau IV.1 mettent en avant les teneurs résiduelles élevées en matières organiques dans ces solutions malgré les étapes préalables de digestion anaérobie et d'ultrafiltration.

Tableau IV.2 : Principales compositions en sels des digestats liquides obtenus après UF (300 kDa).

	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	$\Delta\pi$			CE	pH
									MPF-34	SR-100	SW		
	mg.L ⁻¹								bar			mS.cm ⁻¹	
TERR T2	5439,6	874,6	1639,9	5,3	55,1	1222,1	480,6	45,7	1,1	0,1	14,2	31,5	8,6
BIOD T3	1870	721	1424	25,5	84	1067	19	22,9	1,5	0,6	7,6	16	8,5
AGRI 2 T4	3037	453	2810	116	40,8	906	4,7	30,1	1,6	1	11	22	8,5

Les solutions apparaissent ainsi très chargées en composés ioniques divers avec des conductivités voisines d'eau saumâtre et surtout des concentrations en Chlorures et Sodium importantes (Tableau IV.2). Leur réutilisation directe en agronomie pour irrigation doit donc être effectuée avec précaution.

La pression osmotique de telles solutions peut être un frein économique à la production d'eau douce par procédés membranaire. Ainsi, des essais de séparation ont été entrepris sur les membranes testées afin d'estimer expérimentalement la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane. Ainsi dans ce chapitre la perméabilité L_p est toujours calculée en intégrant la pression effective ($PTM - \Delta\pi$). Dès que l'on a besoin de L_p , la pression effective est recalculée, et pour ça il est impératif de redéterminer la pression osmotique. Elle est

déterminée expérimentalement, pour chaque FCV analysé, par la droite qui coupe l'axe des abscisses de J en fonction de la PTM (Figure IV.1).

La Figure IV.1 illustre les résultats des essais entrepris sur les membranes d'osmose inverse haute pression (OIHP) (SW).

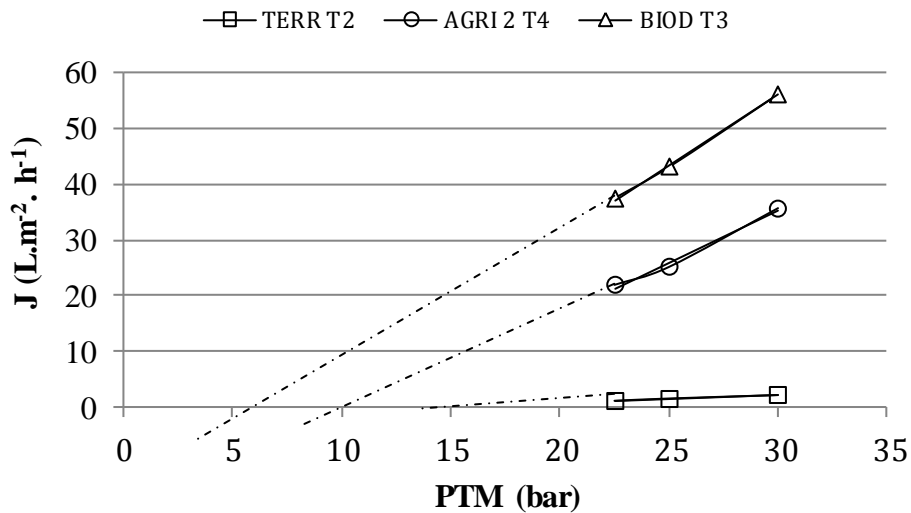


Figure IV.1 : Evolution du flux de perméat en fonction de la PTM sur membrane de SW (20°C).

L'intersection de ces courbes avec l'axe des abscisses permet la mesure de la pression minimale à appliquer pour commencer l'extraction d'eau douce. Cette pression correspond à la pression osmotique ($\Delta\pi$) des solutions (cas de la membrane OIHP pour la Figure IV.1). Cette méthode a été appliquée pour les trois membranes (membranes de NF (MPF-34), d'OIBP (SR-100) et d'OIHP (SW) et les trois solutions, les valeurs trouvées sont mentionnées dans le Tableau IV.2.

La valeur de $\Delta\pi$ est plus importante pour la membrane OIHP qui est la plus sélective. Elle apparaît toutefois significativement plus faible pour la membrane OIBP comparativement à la membrane de NF.

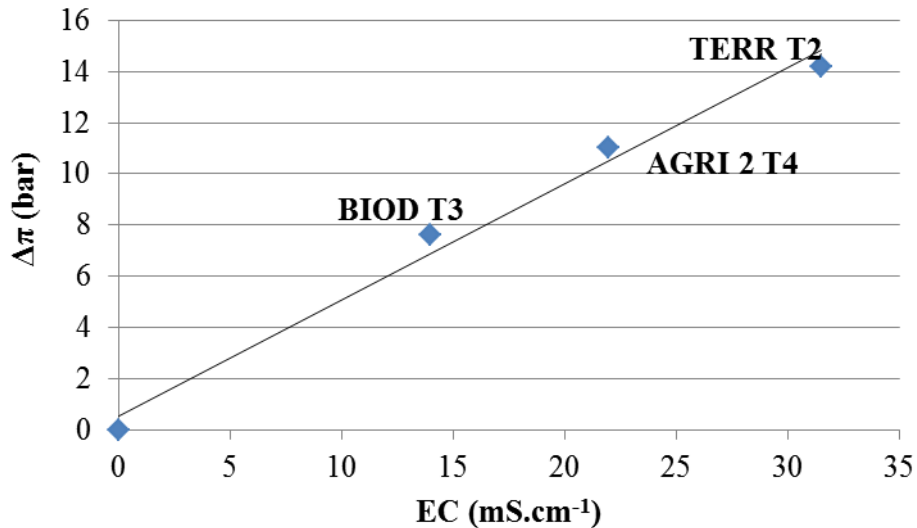


Figure IV.2 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la conductivité des digestats liquides (membrane OIHP).

La Figure IV.2 montre, pour la membrane OIHP, une évolution linéaire de la pression osmotique en fonction de la conductivité.

IV.2 ETUDE DES PERFORMANCES DE SEPARATION A FCV DE 1

IV.2.1 Étude de la sélectivité des membranes vis-à-vis des composés en solution

Trois membranes de sélectivité différentes ont été testées sur trois digestats ultrafiltrés : NF avec un seuil de coupure à 200 Da (MPF-34), OIBP avec une rétention attendue de 30-50% des Cl^- (SR-100) et OIHP à 99,75% de rétention des Cl^- (SW).

Dans ce paragraphe, les essais ont été conduits avec un FCV proche de 1 pour comparer les performances de séparation en fonction des digestats directement clarifiés sur UF 300 kDa.

IV.2.1.1 Rétention de la matière organique

Les ultrafiltrats utilisés dans l'étape de dessalement sont exempts de toutes matières en suspension résultant d'un abattement total lors de l'ultrafiltration 300 kDa précédant cette étape.

La Figure IV.3 donne un exemple de rétention des fractions organiques en fonction de la sélectivité des membranes (pour les digestat ultrafiltrés TERR T2, BIOD T3, AGRI 2 T4).

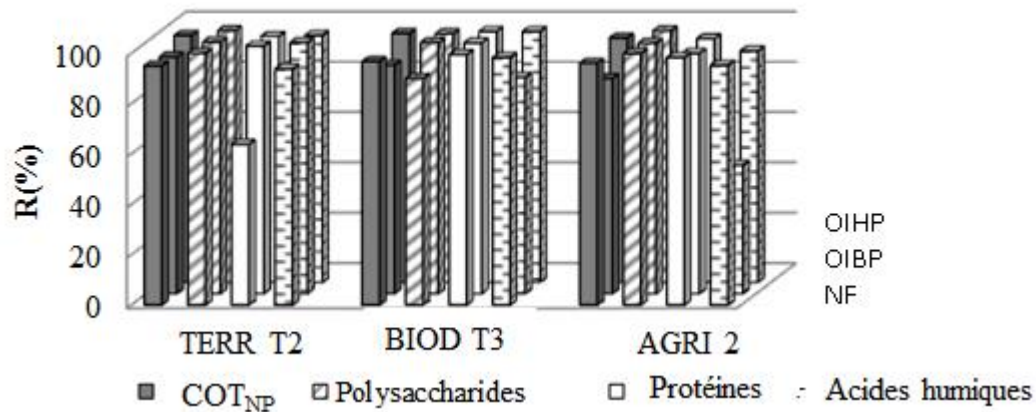


Figure IV.3 : Efficacité de rétention en fonction de la sélectivité de la membrane (NF, OIBP, OIHP) et de la nature des digestats.

Pour le digestat TERR T2 clarifié, on peut noter que la rétention de la matière organique est du même ordre de grandeur pour les trois membranes, entre 93 et 98%. Cette rétention dépasse 99,7% pour les acides humiques et les polysaccharides, elle est proche de 98% pour le COT_{NP} mais elle apparaît significativement plus faible pour les protéines, aux environs de 85%. Des valeurs du même ordre de grandeur ont été trouvés pour les autres digestats clarifiés BIOD T3 et AGRI 2 T4.

Des résultats similaires ont été observés dans la littérature aussi bien pour les membranes de NF que d'OI, et quels que soient les prétraitements effectués. D'après les résultats de Pieters *et al.*, (1999), l'abattement serait légèrement supérieur avec un FCV grand. En effet, l'abattement en DCO était de 96% pour le microfiltrat 0,1 μm de digestat de lisier de truie avec un FCV de 1,3, et 99,6 à 99,9% pour le microfiltrat de lisier de truie stocké dans une fosse en béton et frais lors de leur séparation par procédé d'osmose inverse amélioré Euratec type 3,1, pour un FCV respectif de 3,9 et 4,1. D'après Konieczny *et al.*, (2011), quelles que soient les différentes combinaisons successives de membranes de différents seuils de coupure en prétraitement à la NF 200 Da, l'abattement en matière organique du perméat 10 kDa ou 5 kDa de centrifugat de lisier de porc, est le même : 99,4% en DCO, 100% en DBO₅, et 83% en COT, le perméat final ne contient que 7 à 10 mg.L^{-1} des COT. Une élimination supérieure à 99% a été observée lors de la séparation par OI du filtrat, obtenue après filtre à sable et cartouche, de lisier de volaille acidifié à pH 6-6,5 (Gong *et al.*, 2013).

Dans tous les cas, cette rétention de la MO par NF et OI s'est traduite dans nos essais par une décoloration totale des solutions (Figure IV.4). Des observations similaires ont été faites par

Konieczny *et al.*, (2011), lors du traitement par NF de l'ultrafiltrat 100 kDa de lisier de porc. Ledda *et al.*, (2013), ont également obtenu une décoloration complète de digestats de fumier de bovins par un procédé appelé N-Free, caractérisé par l'intégration séquentielle des séparations solide/liquide, ultrafiltration, osmose inverse et stripping de l'ammoniac. Ces résultats permettent de conclure que la nanofiltration semble suffisante pour une importante rétention de la matière organique.



1. Digestat liquide initial TERR T2

2. Digestat clarifié 8 kDa TERR T2

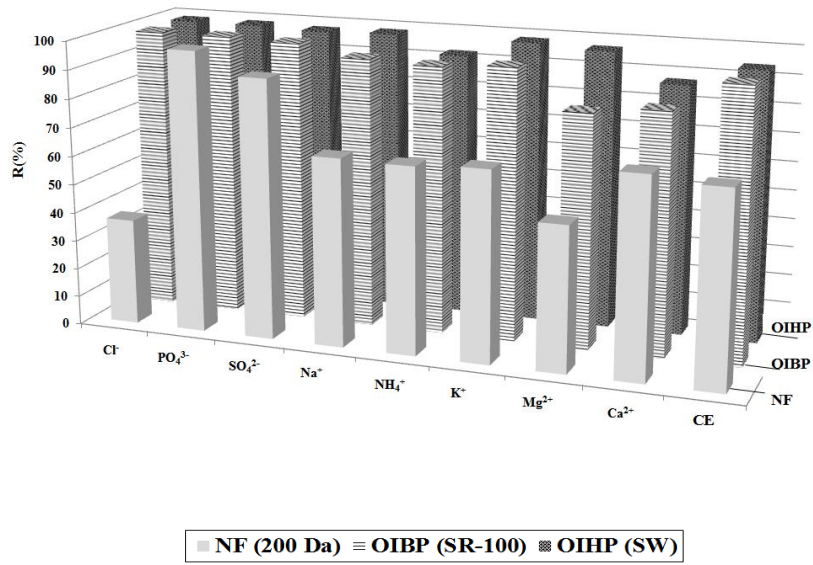
3. Digestat nanofiltré et/ou osmosé TERR T2

Figure IV.4 : Coloration du digestat TERR T2 avant clarification (1), après clarification avec une membrane 8 kDa (2), après nanofiltration et/ou osmose inverse (3).

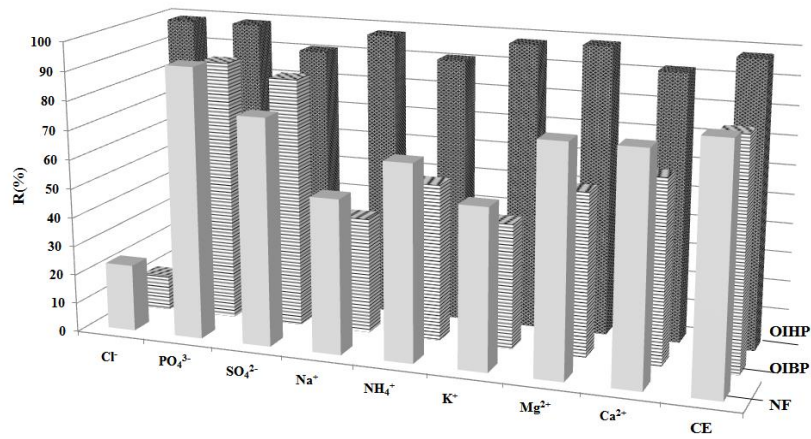
IV.2.1.2 Rétention en sels

La Figure IV.5 (a,b,c) illustre les performances des trois membranes à 40°C et sous 3-6 bars pour NF, OIBP et 22,5-30 bars pour OIHP, sauf dans la séparation de TERR T2 NF où la PTM est de 15 bars. Il apparaît que la membrane d'OIHP montre une rétention importante des composés ioniques, quels que soient l'ion considéré et l'origine du digestat.

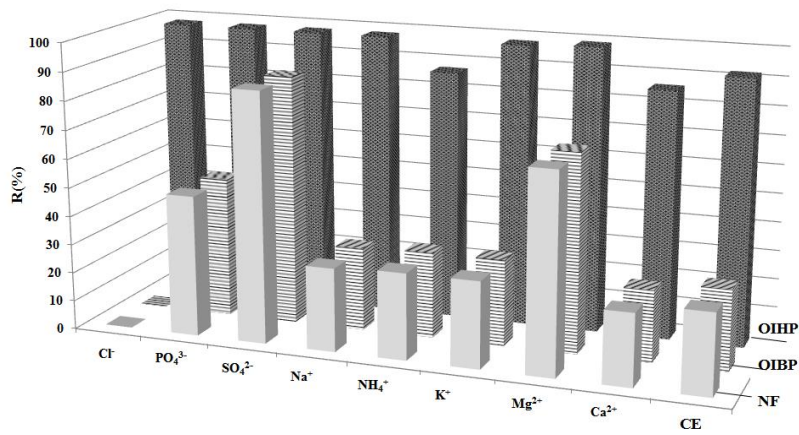
A l'inverse, la rétention sur les membranes de NF et d'OIBP dépend, d'une part, de l'origine du digestat, et, d'autre part, de l'ion considéré.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.5 : Taux de rétention en sels du perméat 300 kDa TERR T2 (a), BIOD T3 (b) et AGRI 2 T4 (c) avec trois membranes différentes (NF, OIBP et OIHP).

Le Tableau IV.3 donne des exemples de valeurs de concentrations des différents ions de la suspension à filtrer (perméat d'UF) et dans les perméats de NF, d'OIBP et d'OIHP.

Tableau IV.3 : Concentrations ioniques dans les perméats des différentes étapes de séparation pour les trois digestats TERR T2 (a), BIOD T3 (b) et AGRI 2 T4 (c).

a)	TERR T2	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	CE	pH
		mg.L ⁻¹								mS.cm ⁻¹	
	UF 300 kDa perméat	5439,6	874,6	1639,9	5,3	55,1	1222,1	480,6	45,7	31,3	8,6
	NF	4723	611	1118,3	5,9	62,8	1137,7	20,9	1,4	25,4	8,9
	OIBP	373	59,9	88,6	0,8	9,2	88,7	5,7	0	1,9	9,1
	OIHP	420	14	27	0,16	7	16	7	1	1,9	9,8

b)	BIOD T3	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	CE	pH
		mg.L ⁻¹								mS.cm ⁻¹	
	UF 300 kDa perméat	1870	721	1424	25,5	84	1067	18,6	22,9	16	8,5
	NF	624	336	637	5,7	18,4	817	1,4	5,1	6,8	9
	OIBP	868	430	815	11,1	31,3	935	1,9	3,2	8,4	8,9
	OIHP	171	11	26	0,2	6,3	12	0,1	2,2	0,7	9,6

c)	AGRI 2 T4	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	CE	pH
		mg.L ⁻¹								mS.cm ⁻¹	
	UF 300 kDa perméat	3037	453	2810	116	40,8	906	4,7	30,1	22	8,5
	NF	2200	335	1964	37	31	964	2,6	3,7	17,2	8,8
	OIBP	2132	323	1965	36,4	30,6	965	2,4	3,8	16,9	8,65
	OIHP	392	9,6	61,7	1,1	5,8	20,4	0,1	0,8	1,8	9,38

La membrane d'OIHP permet une rétention significative des composés ioniques, 90% et plus, quels que soient les ions considérés, l'origine et la composition des digestats. L'extraction des ions n'est donc pas sélective vis-à-vis des ions mono et polyvalents. Cette étape permet néanmoins de récupérer une eau traitée dont la conductivité globale a été significativement abaissée (plus de 90%) mais il faut noter que le niveau de conductivité de l'eau traitée dépend de la conductivité initiale de la solution qui est elle-même dépendante des caractéristiques du digestat pré-traité (moins de 1,8 ; 0,7 et 6,6 mS.cm⁻¹ pour les solutions TERR T2, BIOD T3, AGRI 2 T4, respectivement). De tels résultats ont déjà été observés par Schaep *et al.*, (1998).

Les résultats apparaissent différents avec les deux autres membranes, NF et OIBP, dont les performances semblent être fortement dépendantes de l'origine du digestat et de la nature des ions. Ainsi, la membrane de nanofiltration (MPF-34) dont on attend qu'elle permette une

rétenion importante des ions polyvalents, ne présente pas de réelles performances pour la rétenion de Mg^{2+} (30%) pour le digestat TERR T2, alors que la rétenion des phosphates (supérieure à 96%) et les sulfates (supérieure à 82%) est conforme à l'attente. Ce constat est aussi surprenant pour AGRI 2 T4 où la rétenion du PO_4^{3-} n'est que de 50%, et 25% pour Ca^{2+} . Des constats similaires ont été faits par Krieg *et al.*, (2005) ; Bellona et Drewes, (2007). Ce faible taux de rétenion relatif à certains ions divalents est surprenant. Néanmoins, il a été montré (Figure IV.4, IV.3, et IV.4) que la rétenion de matière organique est très importante (décoloration totale des solutions). Cette rétenion peut aussi engendrer, au travers de la présence importante de matière organique dans la couche de polarisation, une modification des propriétés électrostatiques superficielles et ainsi de la capacité de rétenion des membranes. Les propriétés fonctionnelles de cette couche de polarisation seraient très dépendantes de la nature des composés organiques solubles présents dans la solution à traiter et donc aussi dépendantes du digestat traité et de sa composition.

Sur ces deux mêmes membranes, la rétenion des ions monovalents est réelle, elle apparaît également très dépendante de l'ion considéré ainsi que de l'origine et la composition du digestat comme cela avait aussi été noté par Peeters *et al.*, (1998). La rétenion de deux ions d'intérêt, NH_4^+ et K^+ par exemple, est au maximum de 60% pour le digestat TERR T2 et moins de 50% pour AGRI 2 T4. Cette rétenion est comparable pour les ions Na^+ , voire Cl^- , dont leur présence dans les rétentats est par contre un point négatif, elle peut en effet causer des troubles physiologiques connexes des plantes (Reddy *et al.*, 2008 ; Bangerth, 1979) et donc limiter ainsi l'intérêt agronomique des rétentats obtenus.

La capacité de rétenion des différents ions semble donc difficile à prévoir sur les membranes NF et OIBP, des essais expérimentaux sont alors nécessaires pour quantifier les performances potentielles de la séparation et l'intérêt de cette étape d'extraction notamment vis-à-vis de la récupération d'ions spécifiques d'intérêts.

Ces observations confirment un certain nombre de résultats déjà publiés. Gong *et al.*, (2013) montrent que la réjection en sels est estimée à 90% par OIHP. Konieczny *et al.*, (2011) montrent une rétenion importante obtenue par NF (88% avec une CE passant de 5,7 à $0,65 \text{ mS.cm}^{-1}$). Généralement ces auteurs annoncent une rétenion totale des ions polyvalents, ce qui est aussi noté par Pieters *et al.*, (1999) ; Masse *et al.*, (2008) ; Ledda *et al.*, (2013).

D'une façon générale, le pH du perméat apparaît significativement supérieur au pH de la solution traitée, quelles que soient la sélectivité des membranes et l'origine du digestat, ceci a déjà été noté par Pieters *et al.*, (1999) ; Masse *et al.*, (2008) ; Konieczny *et al.*, (2011).

IV.2.2 Évolution de la perméabilité des membranes

IV.2.2.1 Rôle de la nature des solutions à traiter

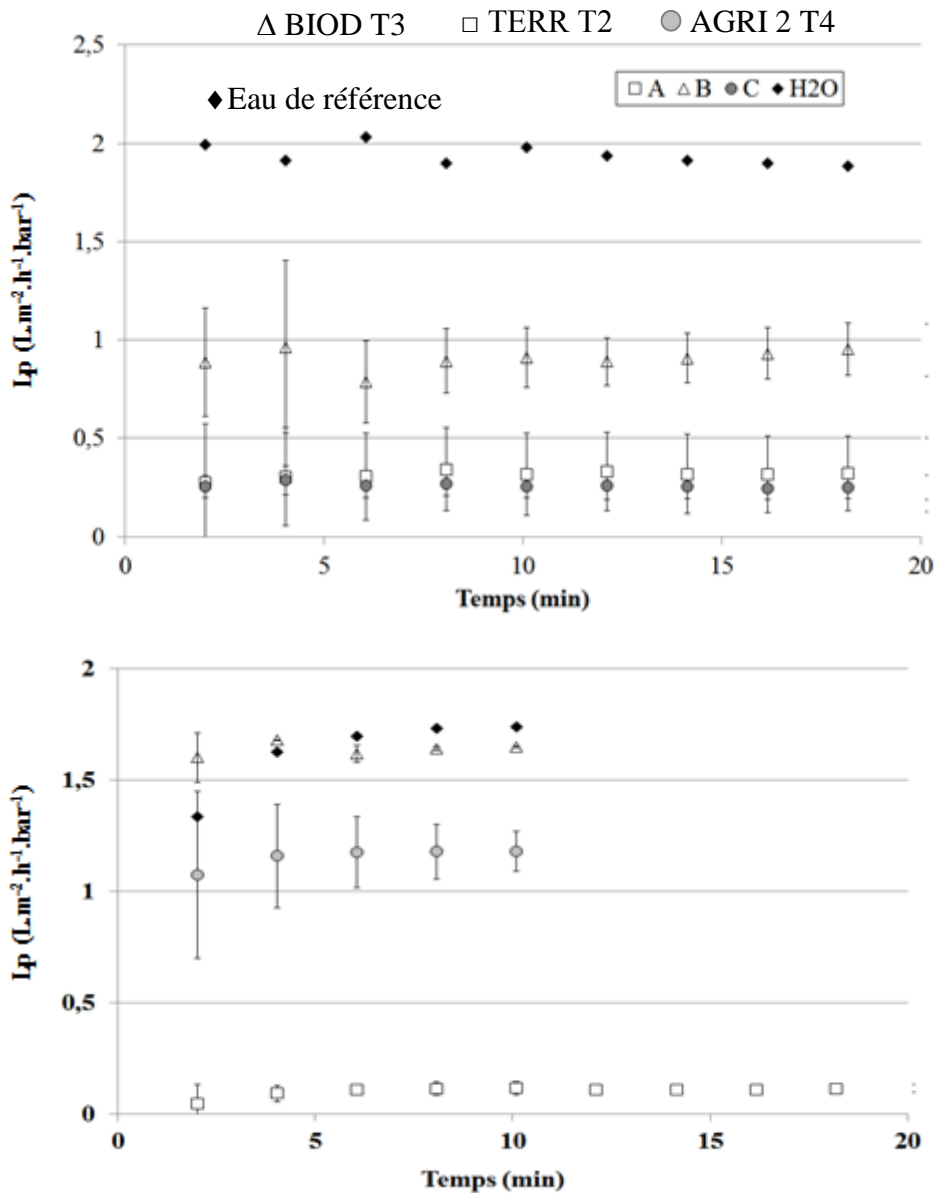


Figure IV.6 : Evolution de la perméabilité à 20°C en fonction du temps en (a) la NF et (b) OIHP (séparation sur digestats ultrafiltrés 300 kDa de TERR T2 (A), BIOD T3 (B), AGRI 2 T4 (C)).

La Figure IV.6 montre, au travers le choix de deux membranes (MPF-34 et SW), la tendance d'évolution des perméabilités membranaires pour différents digestats ultrafiltrés ($FCV = 1$). Ces résultats mettent en avant les points suivants :

- Malgré l'écoulement tangentiel imposé, un colmatage membranaire est apparent. La perméabilité de la membrane (rapportée à la pression effective, $PTM-\Delta\Pi$) en cours d'opération est plus faible que celle obtenue avec l'eau distillée sur les membranes propres traduisant la mise en place immédiate d'une résistance additionnelle à la filtration.. Des observations similaires ont été rapportés par Tang *et al.*, (2011).
- Pour BIOD T3 et AGRI 2 T4, la chute relative de perméabilité est moins importante lorsque la sélectivité de la membrane est plus importante. La perméabilité avec BIOD T3 est presque similaire à celle observée avec de l'eau distillée.
- La chute de perméabilité apparaît comme une fonction croissante de la conductivité électrique (CE) initiale de la solution à traiter, elle est ainsi nettement plus importante sur TERR T2 et AGRI 2 T4 que sur BIOD T3 ($CE_{BIOD\ T3} < CE_{AGRI\ 2\ T4} < CE_{TERR\ T2}$). Ce rôle de la conductivité (observé à FCV de 1) laisse entrevoir le rôle déterminant qu'auront des valeurs de FCV plus importantes sur la filtrabilité des rétentats alors plus concentrées que la solution initiale. La valeur initiale de CE d'un digestat pourra alors apparaître comme un facteur déterminant pour identifier à priori la valeur maximale de FCV qui pourra être atteinte en séparation industrielle au regard de la pression osmotique attendue du rétentat.

Le Tableau IV.4 montre les valeurs de flux normalisés (flux instantané en filtration de digestat rapporté au flux à l'eau distillée). La solution BIOD T3 apparaît comme la plus facile à traiter, de plus, pour laquelle la valeur du flux normalisé n'apparaît pas dépendante de la sélectivité de la membrane. Le rapport J/J_w , correspondant au flux normalisé, est significativement plus important sur la membrane OIHP que sur les autres membranes.

Tableau IV.4 : Flux normalisé (20°C) en fonction des digestats et de la sélectivité des membranes.

Effluents	J/J_w		
	NF	OIBP	OIHP
TERR T2	0,27	0,35	0,87
BIOD T3	0,64	0,62	0,67
AGRI 2 T4	0,22	0,40	0,57

IV.2.2. Réversibilité du colmatage

En comparant la perméabilité des membranes à l'eau distillée et celles observées au cours des expérimentations, il est évident qu'un colmatage membranaire est présent et qu'il peut être important. Son origine peut avoir pour causes principales (i) la présence d'une couche de polarisation qui disparaît par simple écoulement si la membrane est retirée du module ou simplement rincée, (ii) la présence d'un dépôt gélifié en surface qui serait essentiellement lié à la précipitation de composés tous initialement en solution (par des MES après l'étape de clarification sur UF), et (iii) des interactions physico-chimiques entre composés solubles et matériaux membranaires qui modifieraient la fonctionnalité de perméation des membranes, ces deux derniers processus étant seulement réversibles par régénération chimique des membranes (lavage acide et/ou basique notamment).

La Figure IV.7 montre des photographies d'une surface de membrane extraite du pilote en fin d'opération. La couche de polarisation est bien sûr absente mais des dépôts en surface sont bien visibles.



Figure IV.7 : Observation de salissures en surface membranaire en fin d'opération (membrane propre à gauche, membrane sale à droite).

L'analyse de ce dépôt par microscopie à balayage électronique (MEB), montre la présence d'une couche externe déposée sur toute la surface avec une épaisseur variant entre 202 et 516 nm. Cette couche devient alors la résistance prépondérante aux transferts devant l'épaisseur de la couche active de la membrane et le colmatage irréversible.

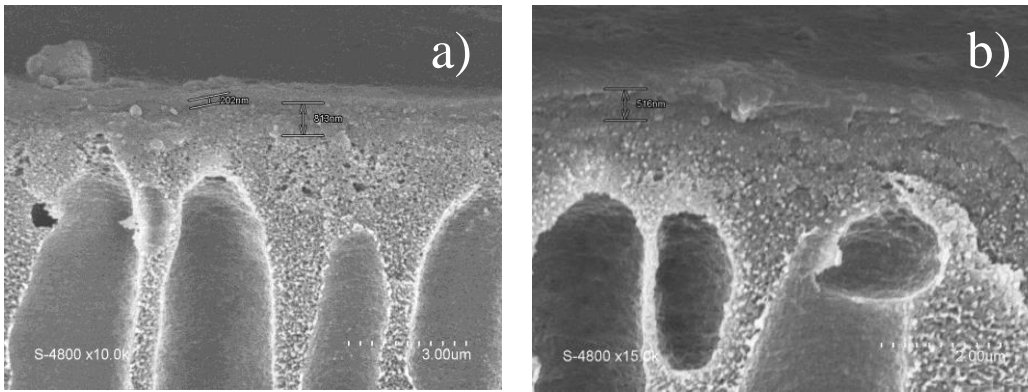


Figure IV.8 : Photographies MEB de la membrane MPF-34 en fin d'opération
(après perméation du digestat TERR T2 ultrafiltré 300 kDa)
(a) Grossissement : x10000 ; b) Grossissement : x15000).

Sur les courtes périodes de travail de chacune de nos expérimentations (moins de 24 heures), la réversibilité du colmatage apparaît toutefois totale puisqu'un simple rinçage sous un faible jet d'eau distillée permet de retrouver totalement la perméabilité de la membrane comme illustré à la Figure IV.9.

Ce constat a pu être vérifié sur toutes les membranes, quel que soit le digestat traité.

Cette réversibilité totale du colmatage par simple rinçage pourrait signifier que, sur de courtes périodes d'essais, le colmatage interne et irréversible des membranes est resté très peu développé. Il est possible que la présence de cette couche superficielle, réversible par rinçage, ait aussi contribué à minimiser les phénomènes de colmatage interne en jouant le rôle d'une barrière sélective en amont de la membrane elle-même.

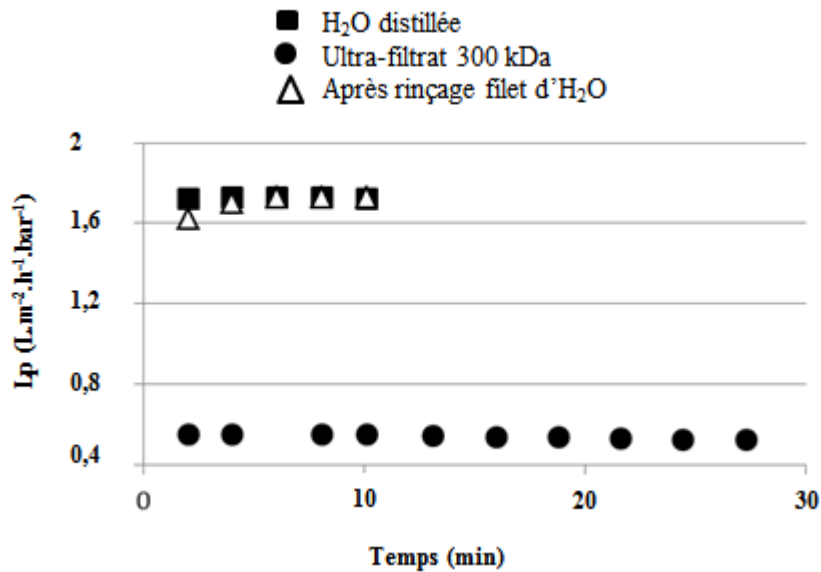


Figure IV.9 : Réversibilité du colmatage de surface par rinçage à l'eau (membrane MPF-34 filtration du digestat TERR T2 préalablement ultrafiltré sur 300 kDa).

IV.2.3 Influence des conditions opératoires

Sont présentés successivement dans ce paragraphe les rôles du mode de filtration (tangential ou frontal), de la température et de la pression ainsi que d'une neutralisation (pH=7).

IV.2.3.1 Rôle du mode de filtration

La filtrabilité des solutions BIOD T3, TERR T2 et AGRI 2 T4 obtenues après ultrafiltration 300 kDa, a été comparée en mode tangential et en mode frontal sur trois membranes différentes (NF, OIBP et OIHP). Seuls les résultats obtenus sur la membrane NF sont montrés, Figure IV.10, les résultats obtenus sur membranes d'OIBP et d'OIHP sont donnés en Annexe IV.1.

Dans tous les cas, la mise en œuvre d'une séparation sous contrainte tangentielle permet d'obtenir un flux de perméat plus important. Le gain est d'autant plus significatif que la solution présente une aptitude à la séparation facile (gain plus important pour BIOD T3 que pour TERR T2 et AGRI 2 T4). Le choix du mode tangential doit toutefois être évalué aussi au regard de la dépense énergétique associée. Par ailleurs, la mise en œuvre de contraintes tangentielles après avoir démarré l'opération en mode frontal, permet d'augmenter le flux sans néanmoins retrouver les performances de l'opération conduite en mode tangential depuis le début. Ce qui confirme la réversibilité de cette résistance additionnelle.

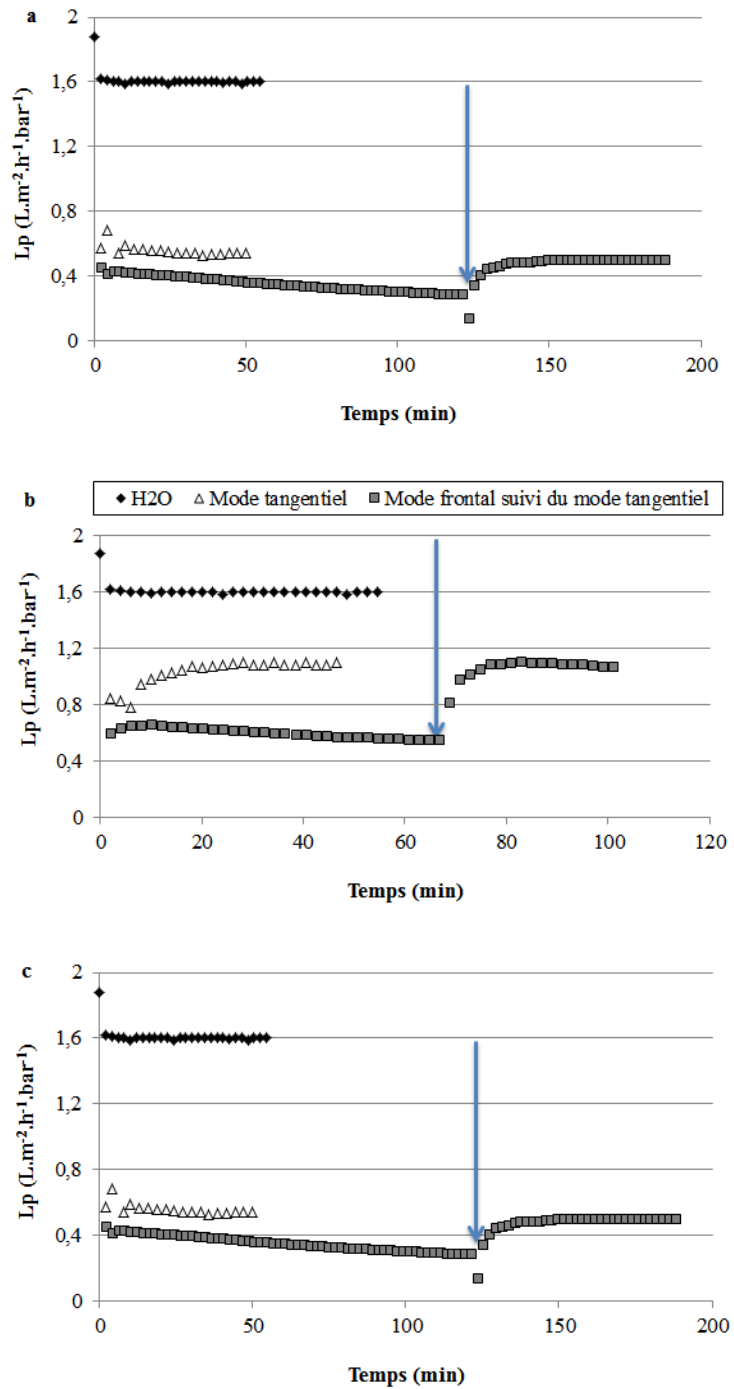


Figure IV.10 : Influence des modes tangentiel et frontal

(séparation sur membrane MPF-34 des perméats 300 kDa de a) TERR T2, de b) BIOD T3, et de c) AGRI 2 T4, la flèche correspond au passage du mode frontal au mode tangentiel).

IV.2.3.2 Rôle de la température

Le rôle de la température a été testé pour des valeurs de 20°C (température ambiante) et 40°C (température proche de celle de la digestion anaérobie).

IV.2.3.2.1 Rétention des espèces ioniques

La Figure IV.11 montre le rôle de la température sur la rétention des espèces ioniques avec la membrane de NF.

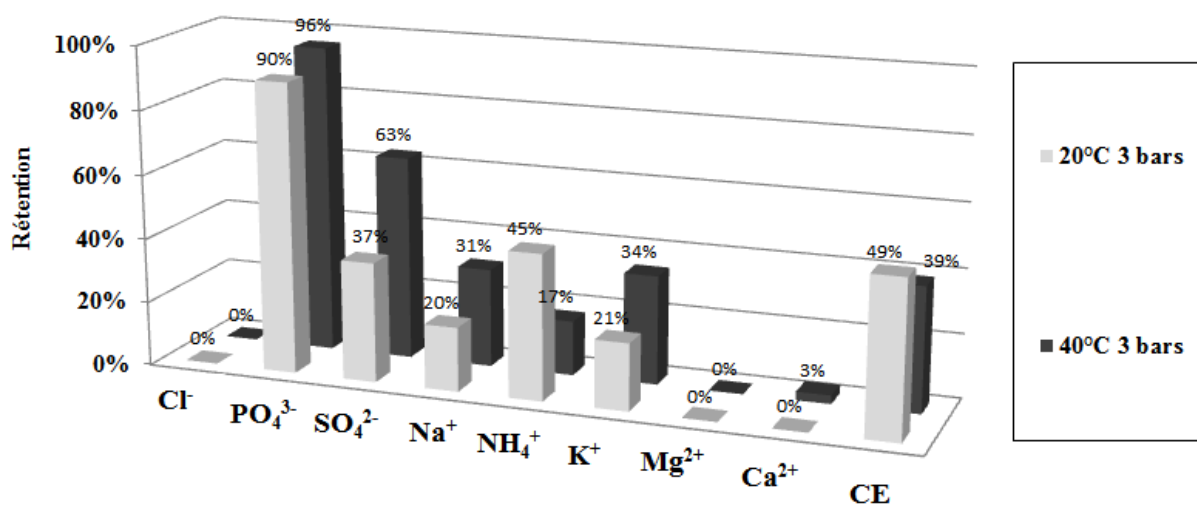


Figure IV.11 : Rôle de la température sur la rétention des espèces ioniques (filtration du perméat ultrafiltré (300 kDa) de TERR T2 avec la membrane MPF-34 sous une pression constante de 3 bars).

Un gain de rétention apparaît à 40°C pour les ions phosphates et sulfates mais aussi Potassium et Sodium, à l'inverse, une rétention plus élevée de l'ammonium apparaît à 20°C.

La baisse de conductivité est plus importante à 20°C, il apparaît alors que la rétention globale en composés ioniques est plus élevée à 20°C.

IV.2.3.2.2 Rétention des matières organiques

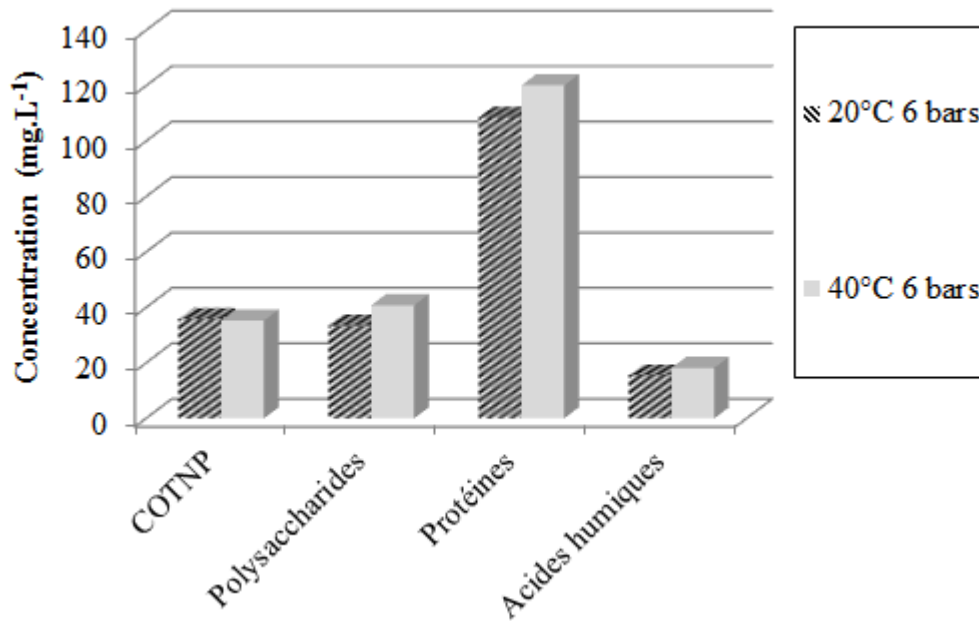


Figure IV.12 : Rôle de la température sur la concentration finale des matières organiques dans le perméat (filtration du perméat ultrafiltré (300 kDa) de TERR T2 avec la membrane MPF-34 sous une pression constante de 6 bars).

Il n'est pas observé de rôle dominant de la température pour la rétention des matières organiques, Figure IV.12, sans doute est-ce lié à une sélectivité reposant sur un encombrement stérique peu sensible à la température dans la plage de variation considérée.

IV.2.3.2.3 Perméabilité

La Figure IV.13 montre le rôle positif de la température sur la perméabilité des membranes. Il est évident qu'effectuer une séparation à 40°C est plus favorable, la perméabilité est augmentée de pratiquement 40%.

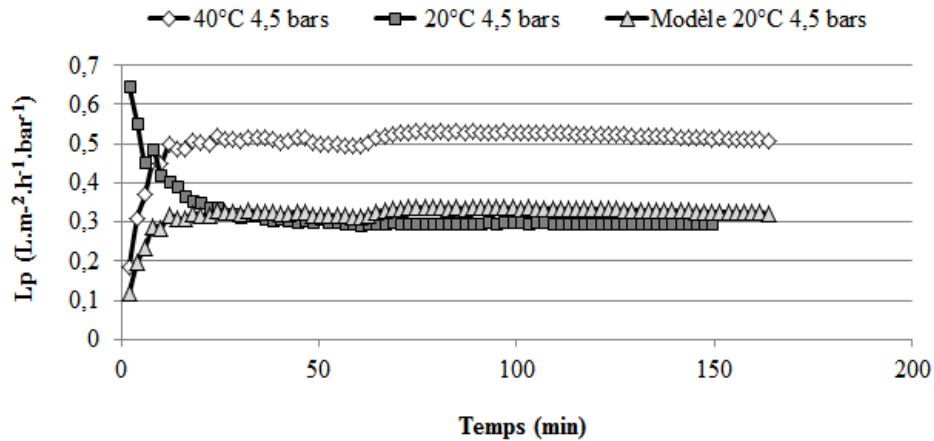


Figure IV.13 : Rôle de la température sur l'évolution du flux en perméat (solution ultrafiltrée (300 kDa) de TERR T2 avec la membrane MPF-34 sous une pression effective constante de 4,5 bars).

Notons que la Relation IV.1 proposée par Aimar *et al.*, (2010), pour simuler l'influence de la température est en adéquation avec les résultats obtenus.

$$\frac{J(T)}{J(293,15)} = \exp\left(6,435 - \frac{1885}{T}\right) \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

T : Température (K)

J : Flux spécifique à la température (T).

IV.2.3.3 Rôle de la pression effective

Le rôle de la pression effective (pression transmembranaire diminuée de la pression osmotique) a été analysé au travers de la rétention des ions et de l'évolution de la perméabilité des membranes.

IV.2.3.3.1 Rétention des espèces ioniques

Différentes pressions ont été testées lors de la filtration des digestats clarifiés. La Figure IV.14 donne un exemple des résultats sur la concentration en ions du perméat obtenus pour la nanofiltration, l'osmose inverse basse pression et l'osmose inverse haute pression du digestat TERR T2 ultrafiltré à 300 kDa à 3, 4 et 6 bars sous 40°C.

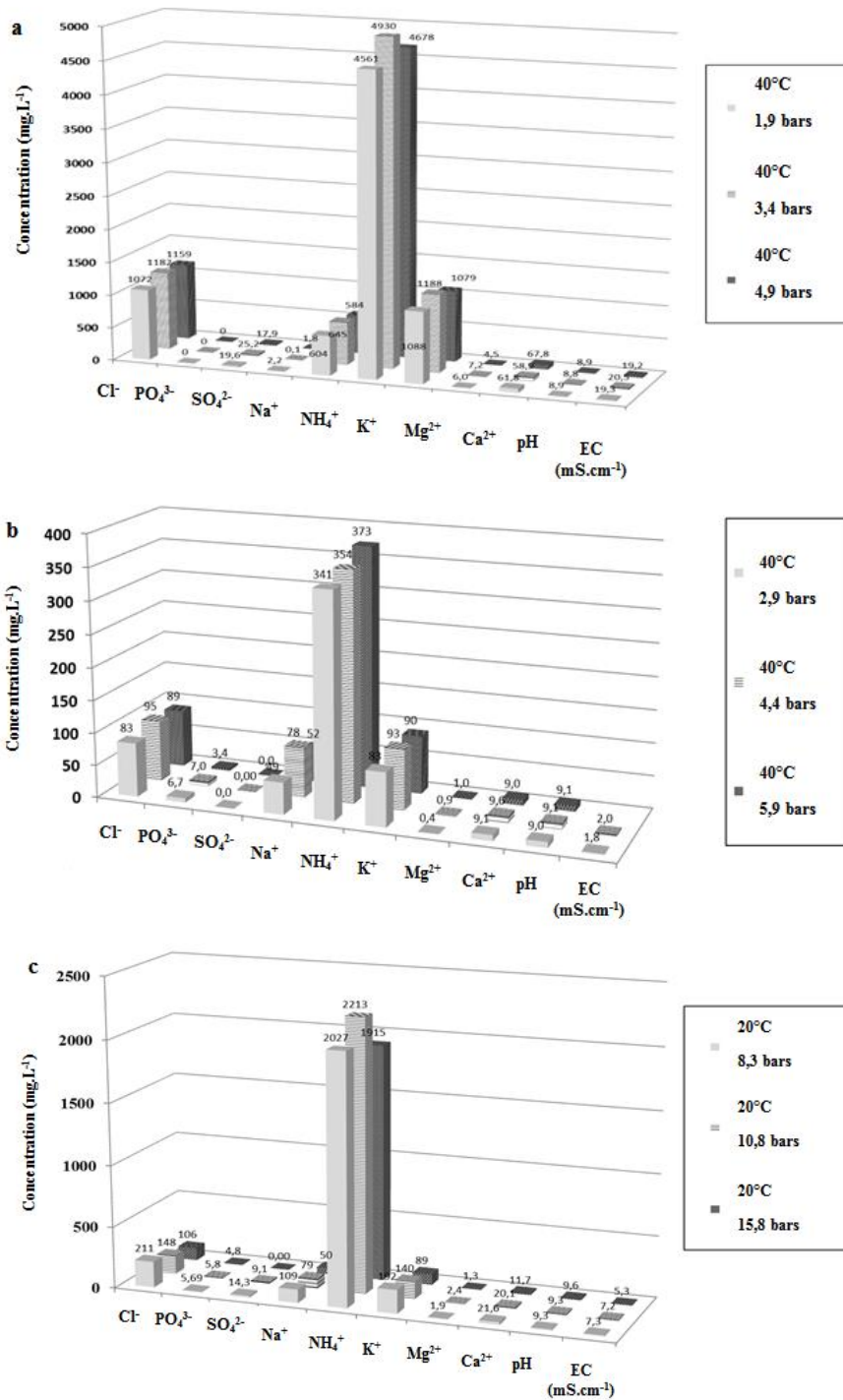


Figure IV.14 : Rôle de la pression effective sur la rétention des espèces ioniques (filtration du perméat ultrafiltré ,300 kDa, de TERR T2 (a) avec la membrane de NF à 40°C, (b) avec l'OIBP à 40°C, et (c) avec l'OIHP à 20°C).

Les résultats obtenus ne montrent pas de différences significatives de rétention pour les membranes de NF et d'OIBP quelles que soient les trois pressions et la température employée. Pour la Figure IV.14 c, par contre toutes les concentrations ioniques diminuent avec la

pression. Cela est attendu, car la pression augmente le transfert convectif (eau pure) par rapport au transfert diffusif : les ions. Donc R augmente avec la pression.

IV.2.3.3.2 Perméabilité

La Figure IV.15 montre l'évolution du flux de perméation spécifique en fonction de la pression effective de transfert (pression transmembranaire diminuée de la pression osmotique mesurée, Tableau IV.2).

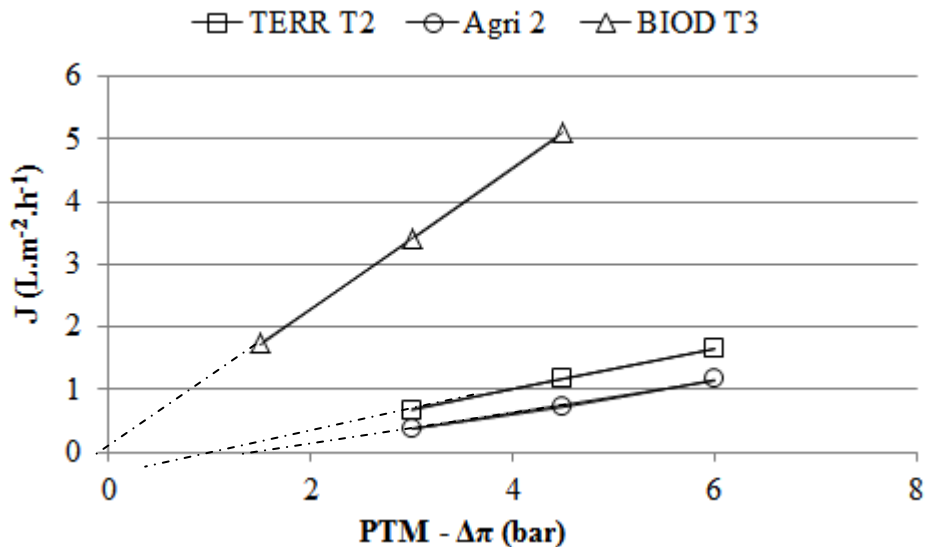


Figure IV.15 : Evolution du flux spécifique en fonction de la pression effective de transfert (perméat ultrafiltré, 300 kDa, de TERR T2, AGRI 2 T4, et BIOD T3 avec la membrane de MPF-34 à 40°C).

Le flux spécifique de perméat apparaît pratiquement comme une fonction linéaire croissante de la pression effective de travail quel que soit le digestat traité. Ce point est important pour mettre en avant le rôle potentiel de la pression effective pour dimensionner la surface membranaire à mettre en œuvre.

IV.2.3.4 Influence d'une neutralisation

Les solutions testées présentent toutes des valeurs de pH dans une plage alcaline (8,5 – 8,6, Tableau IV.1). Les spéciations des composés en solution peuvent ainsi être différentes dans des plages de pH plus proches de la neutralité. L'azote ammoniacal par exemple est, à pH 8,5 (Figure IV.16 a), à la fois sous forme ionique N-NH_4^+ et moléculaire N-NH_3 en solution. La séparation conduite à cette valeur de pH peut alors n'être que partielle. Ce point pourrait ainsi expliquer sa rétention incomplète par OIHP lors de nos essais. A l'inverse, l'augmentation du

pH renforce l'électronégativité des ions phosphates en solution (Figure IV.16 b) rendant sa rétention plus facile à pH élevé.

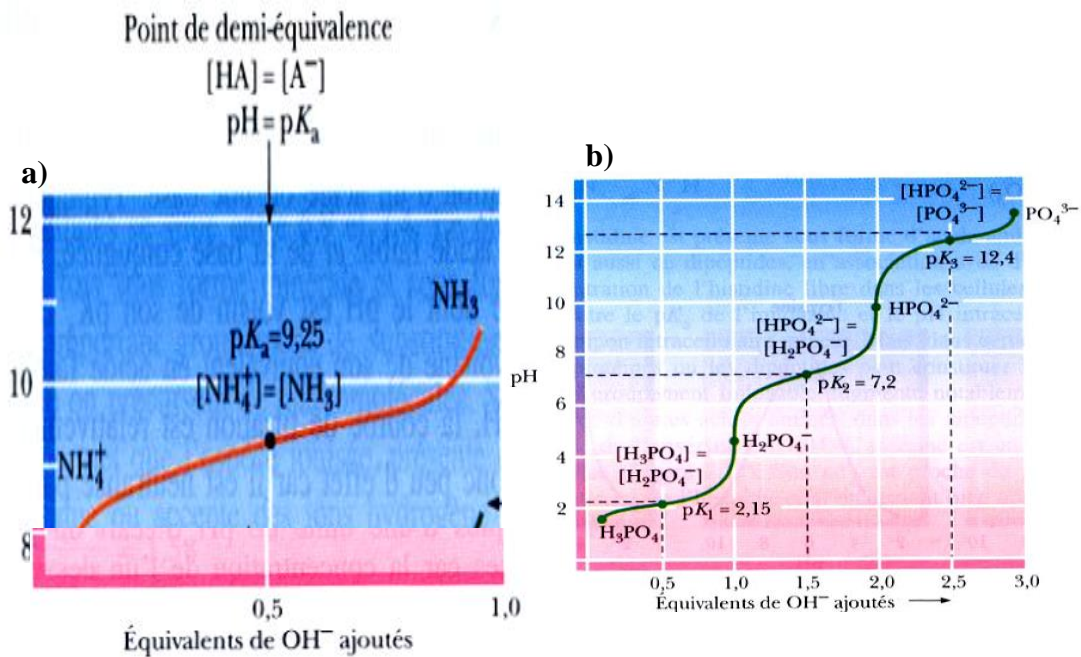


Figure IV.16 : Effet du pH sur (a) les formes de l'ammonium et (b) les formes phosphatées.

La modification du pH a ainsi pour conséquences de modifier les spéciations et charges des espèces ioniques en solution, leur encombrement stérique et le rayon ionique hydraté associé, la charge de surface des membranes (si la valeur de pH descend sous la valeur du point isoélectrique, soit pour des pH acides ce qui n'a pas été fait dans cette étude).

Il nous a donc paru intéressant de modifier le pH des solutions en ajoutant des solutions acides pour se rapprocher de la neutralité. Notons que ces opérations se traduisent indirectement par une augmentation de la conductivité des solutions à traiter.

La Figure IV.16 et le Tableau IV.5 montrent les conséquences sur la rétention des composés minéraux en solution d'une neutralisation par ajout de H₂SO₄ (18 M) et HCl (10 M). Cet apport d'acide s'est effectué de deux façons, un apport instantané pour abaisser très rapidement le pH à une valeur proche de 7 (noté dans le tableau comme apport direct) ou très lentement, par goutte à goutte, pour également se rapprocher de la neutralité.

Les valeurs de pH de la solution à traiter obtenue à la fin de l'apport d'acide sont indiquées dans le Tableau IV.5, il faut indiquer qu'après apport direct et atteinte rapide d'une valeur de pH proche de 7 de la solution à traiter, la valeur de pH remontait progressivement et la

solution devait être traitée rapidement. A l'inverse, l'apport goutte à goutte permettait de stabiliser progressivement les formes ioniques en solution et la solution à traiter présentait un pH relativement stable dans le temps. Cet apport goutte à goutte nécessitait un volume d'acide significativement supérieur à celui utilisé par l'apport direct pour obtenir cependant un pH de seulement 7,5 de la solution à traiter (ceci montre que l'apport direct qui abaissait brutalement le pH à 7 n'était pas en correspondance avec les vitesses de modification des spéciations des espèces et que l'équilibre n'était pas atteint à la différence de l'apport lent par goutte à goutte).

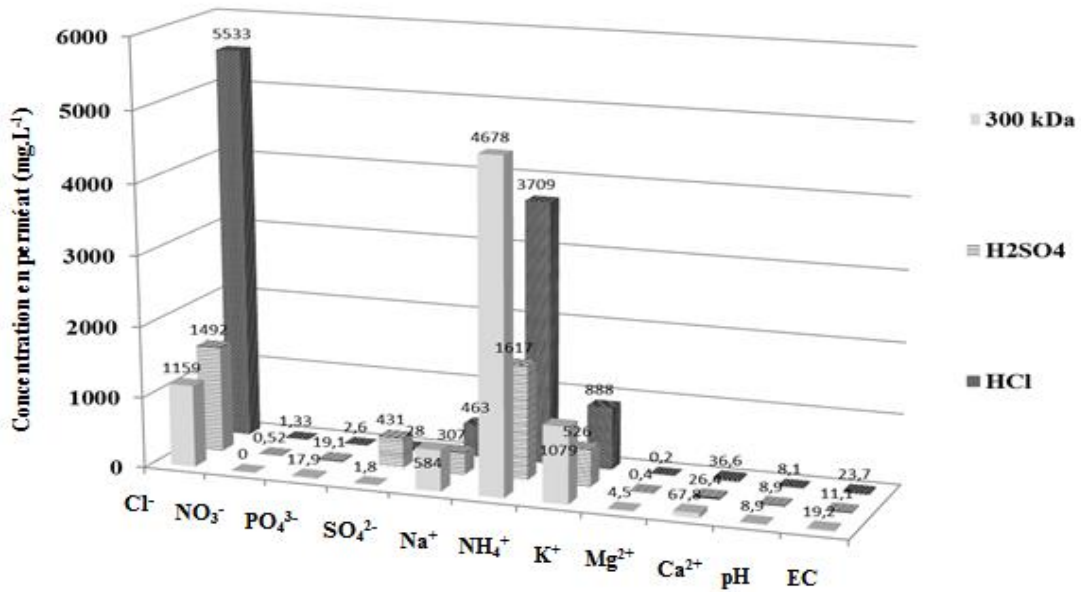


Figure IV.17 : Concentration des espèces ioniques après nanofiltration d'un filtrat de 300 kDa de TERR plus ou moins tamponné à pression constante de 6 bars et à 40°C.

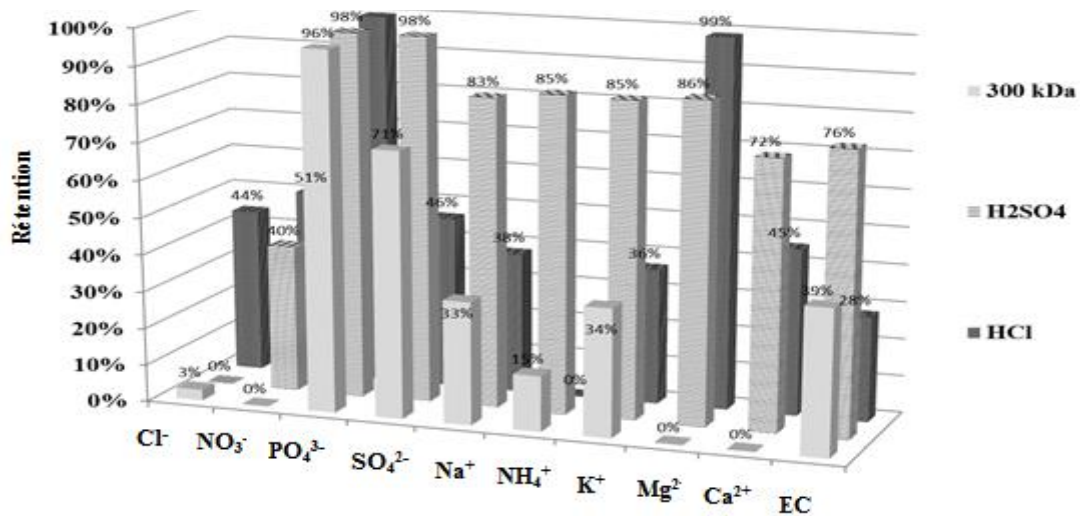


Figure IV.18 : Rétention des espèces ioniques après nanofiltration d'un filtrat de 300 kDa de TERR plus ou moins tamponné à pression constante de 6 bars et à 40°C.

Dans tous les cas, l'acidification s'est traduite par :

- Une augmentation importante dans la solution à traiter de la concentration en anion (sulfates et chlorures) associée au proton de la solution acide ajoutée. Cette augmentation se répercute dans les perméats obtenus malgré l'abattement dû à la sélectivité de la membrane considérée.
- Une élévation du pH des solutions traitées.
- Une rétention plus importante des cations, quelle que soit la membrane considérée. Pour l'ion ammonium, l'ajout d'acide sulfurique augmente nettement sa concentration dans la solution à traiter mais sa rétention par les membranes est augmentée avec des teneurs dans les perméats significativement plus faibles. L'ajout d'acide chlorhydrique ne donne pas les mêmes résultats.
- Une rétention des phosphates légèrement diminuée sur les membranes d'OI.
- Seule la membrane OIHP montre une conductivité finale plus faible du perméat lorsqu'une acidification a été effectuée.

Concernant le rôle de l'acidification sur l'évolution de la perméabilité des membranes, la Figure IV.19 (a,b,c) montre que :

- L'apport d'HCl permet de doubler la perméabilité de la membrane de nanofiltration sur la solution TERR T2, l'apport d'H₂SO₄ n'ayant par contre aucun effet.
- L'effet d'H₂SO₄ n'est visible pour un gain de perméabilité que sur la membrane OIHP pour laquelle l'abattement ionique est également plus élevé en moyenne (conductivité plus faible).

Tableau IV.5 : Concentration des ions dans les perméats obtenus par UF, NF, OIBP et OIHP après acidification (digestat TERR T2 ultrafiltré sur 300 kDa).

		Cl ⁻	NO ³⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH	EC mS.cm ⁻¹
		mg.L ⁻¹										
Ultrafiltration	Filtrat 300 kDa	1194	-	491	6,1	872	5495	1645	4,1	63,5	8,57	31,5
	<i>Apport direct d'acide H₂SO₄</i>	1356	26,2	625	15732	1028	5868	1948	9	63,9	6,9	36,4
	<i>Apport goutte à goutte d'acide H₂SO₄</i>	462	0,86	917	20194	1807	10650	3395	2,5	94,5	7,5	45,4
	<i>Apport direct d'acide HCl</i>	9902	2,69	508	51,5	745	3452	1398	14,9	66,3	6,9	33
NF	Filtrat UF + NF	1170	-	28	2	633	4296	1164	6	64	9	19
	<i>Apport direct d'acide H₂SO₄</i>	1492	0,52	19,1	431	307	1617	526	0,4	26,4	8,9	11,1
	<i>HCl (40°C, 6 bars)</i>	5533	1,33	2,6	28	463	3709	888	0,2	36,6	8,1	23,7
OIBP	Filtrat UF + OIBP	89	0	5,7	0	60	356	89	0,8	9,2	9,1	1,9
	<i>Apport direct d'acide H₂SO₄</i>	1398	0,61	50,1	1173	178	984	323	0	21,8	8,2	8,2
OIHP	Filtrat UF + OIHP	155	0	5	12	80	2051	140	2	18	9	7
	<i>Apport direct d'acide H₂SO₄</i>	104	0,11	10,2	320	24,1	144	44	0,01	5,67	7,4	1,3
	<i>Apport goutte à goutte d'acide H₂SO₄</i>	43	0,22	14,8	582	38	210	63	0,57	14,7	8,2	1,8

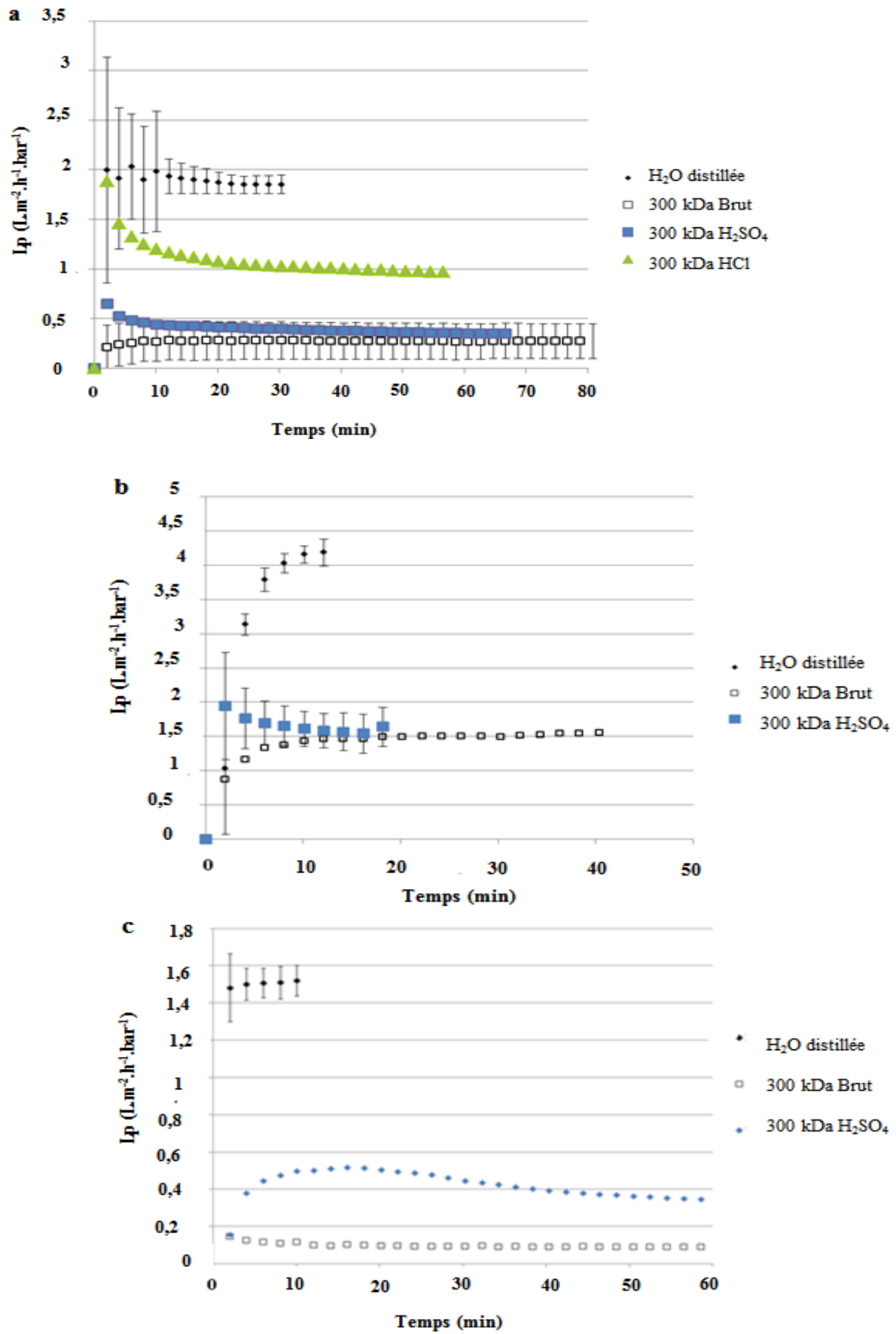


Figure IV.19 : Evolution de la perméabilité de la membrane (a) NF, (b) OIBP et (c) OIHP après acidification de la solution clarifiée 300 kDa TERR T2 (20°C).

L'acidification a donc un rôle positif pour la rétention des cations, voire pour la perméabilité membranaire. Elle équivaut néanmoins à un apport d'anion lié à l'acide choisi qui peut contribuer à une conductivité importante du perméat selon son degré de rétention. Pour l'OIHP, l'acidification apparaît globalement positive.

Au regard de la quantité d'acide à ajouter pour diminuer le pH des solutions initiales, il n'est toutefois pas évident qu'une telle opération soit optimale sur le plan technico-économique pour intensifier la séparation.

IV.3. INTERET POTENTIEL DU COUPLAGE NF+OIHP (FCV = 1)

Les essais précédents ont montré la capacité de rétention importante des ions par la membrane d'OIHP, quelle que soit leur forme mono ou polyvalente en solution. La membrane de NF retient bien les ions polyvalents mais montre aussi des capacités de rétention des ions monovalents, même si elles sont plus faibles.

Dans tous les cas, la perméabilité des membranes apparaît comme une fonction inverse de la conductivité des solutions. Sachant que l'osmose inverse nécessite des pressions de transfert importantes, il apparaît intéressant d'associer en amont de cette opération d'osmose une étape de nanofiltration dont le rôle sera de retenir sélectivement les ions d'intérêt mais aussi d'abaisser significativement la conductivité de la solution obtenue après NF. L'étape d'osmose aura alors pour rôle principal d'assurer un dessalement poussé de la solution aqueuse finale pour permettre sa réutilisation sur site ou son rejet en milieu naturel. Cette opération couplée devrait permettre d'obtenir un flux de perméat d'OIHP plus important ainsi que des teneurs en sels résiduels plus faibles. Une nanofiltration (avec la membrane MPF-34) a ainsi été effectuée avant OIHP sur la solution clarifiée (300 kDa) du digestat TERR T2. Les performances obtenues avec la membrane d'OIHP sont discutées au travers de (i) l'élimination des ions dans la solution finale (Figure IV.20 et Tableau IV.6) et (ii) l'évolution de la perméabilité de la membrane OIHP (Figure IV.21).

Tableau IV.6 : Concentration des ions dans le perméat obtenu par NF, OIHP et NF+OIHP du TERR 300 kDa.

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH	Conductivité
	mg.L ⁻¹										mS.cm ⁻¹
Filtrat 300 kDa	1102	0,69	472	45,7	969	4955	1805	3,8	61,3	8,8	27,5
Perméat UF+NF	770	0,29	9,5	4,4	302	1907	555	2,64	17,1	9,2	10,4
Perméat UF+OIHP	155	0	5	12	80	2051	140	2	18	9	6,6
Perméat UF+NF+OIHP	10,1	0,06	0,4	0,26	7,2	301	17,5	0,2	6,1	9,9	0,74
Concentrat UF+NF+OIHP	1080	1,23	21,6	8,4	448	2285	795	17,3	78,5	9	14,1

En comparant la qualité de l'eau dans le perméat d'osmose inverse lorsque celui-ci est obtenu après une simple clarification sur UF et un dessalement partiel sur NF, il apparaît clairement que l'étape intermédiaire de NF permet une baisse globale de la conductivité dans le perméat d'osmose inverse proche de 90% avec une valeur de 0,74 mS.cm⁻¹ au lieu de 6,6 mS.cm⁻¹ et des teneurs en Chlorures et ions Sodium très faibles ouvrant la possibilité d'utiliser cette eau pour l'irrigation, voire des usages plus nobles. Il faut toutefois observer la concentration résiduelle en ammonium qui reste élevée mais cela peut être positif pour une irrigation.

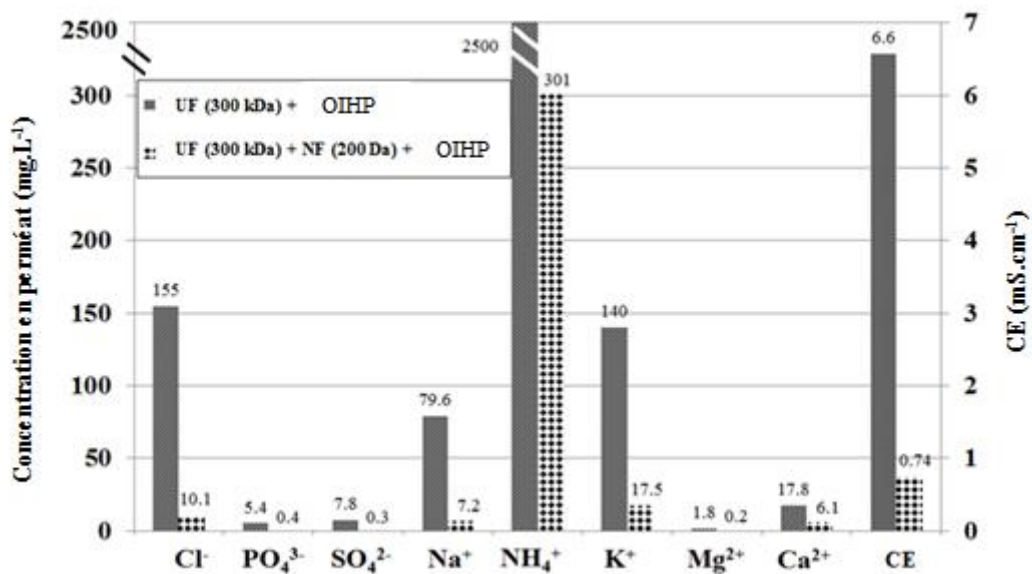


Figure IV.20 : Rôle d'une étape intermédiaire de NF sur la qualité finale du perméat d'OIHP (solution TERR T2 clarifiée par UF 300 kDa).

L'intérêt de l'étape intermédiaire de NF ne porte pas seulement sur la qualité ionique du perméat, il porte aussi sur la perméabilité de la membrane d'OIHP. La Figure IV.21 montre ainsi que la perméabilité de la membrane d'osmose reste très proche (85%) de celle observée à l'eau distillée et apparaît ainsi plus de 10 fois plus élevée que celle obtenue en osmosant directement la solution seulement clarifiée par UF 300 kDa.

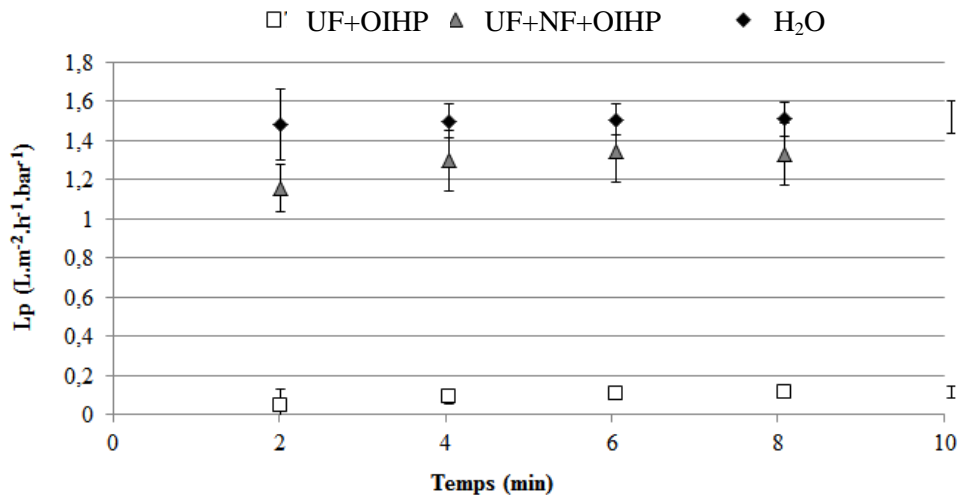


Figure IV.21 : Evolution de la perméabilité de TERR T2 par UF+OIHP et UF+NF+OIHP à 20°C. Ces gains de performances doivent bien sûr être analysés aussi en terme technico-économique au regard du coût de cette étape intermédiaire de NF, mais la différence d'énergie requise entre NF et OI pourrait être une justification en terme de coût de fonctionnement, voire en terme de valorisation de l'eau traitée au regard de sa qualité ionique.

Ces essais conduits à des facteurs de concentration volumique proche de 1 doivent toutefois être aussi analysés au travers du rôle de FCV supérieurs pour chaque étape de séparation envisagée.

IV.4 INFLUENCE DU FACTEUR DE CONCENTRATION VOLUMIQUE FCV

Toutes les expériences présentées et commentées ci-dessus ont été conduites sur de courtes durées d'opération afin de garder le facteur de concentration proche de 1 et pour comparer l'influence de l'origine des digestats sur les performances de séparation par procédés membranaire. Industriellement, un FCV égal à l'unité n'a toutefois pas de sens car il suppose que peu de perméat est récupéré par rapport au volume d'effluent à traiter.

Ce paragraphe a donc pour objet d'analyser les performances des étapes de séparation en augmentant progressivement FCV pour obtenir un volume d'eau traitée maximal et, à l'inverse, un volume de concentrat minimal.

Les performances seront analysées en termes d'évolution de conductivité et de DCO (ou COT_{NP}) dans le perméat et rétentat, et en termes de perméabilité des membranes.

Il est rappelé que pour respecter le bilan de matière ($V_A C_A = V_P C_P + V_R C_R$) et en intégrant la notion de FCV (Eq. I.15) et en supposant la rétention constante (Eq. II.15), l'évolution de la concentration rétentat en fonction du FCV est donnée par l'équation IV.2. Cette équation montre l'évolution linéaire de C_R en fonction du FCV quand la rétention est totale. Mais elle montre aussi la difficulté de concentrer les éléments en suspensions dès que $R(\%)$ diminue.

$$C_R = \frac{FCV}{FCV - (R(\%) \times (FCV - 1))} \times C_A \quad (IV.2)$$

Avec : C_R et C_A les concentrations respectives dans le rétentat et la suspension initiale.

IV.4.1 Sélectivité des membranes en fonction du FCV

La Figure IV.22 et la Figure IV.23 montrent respectivement les évolutions de la DCO et de la conductivité électrique en fonction du FCV, dans les rétentat et perméat obtenus par nanofiltration de digestats ultrafiltrés (300 kDa) AGRI 2 T3 et BIOD T2.

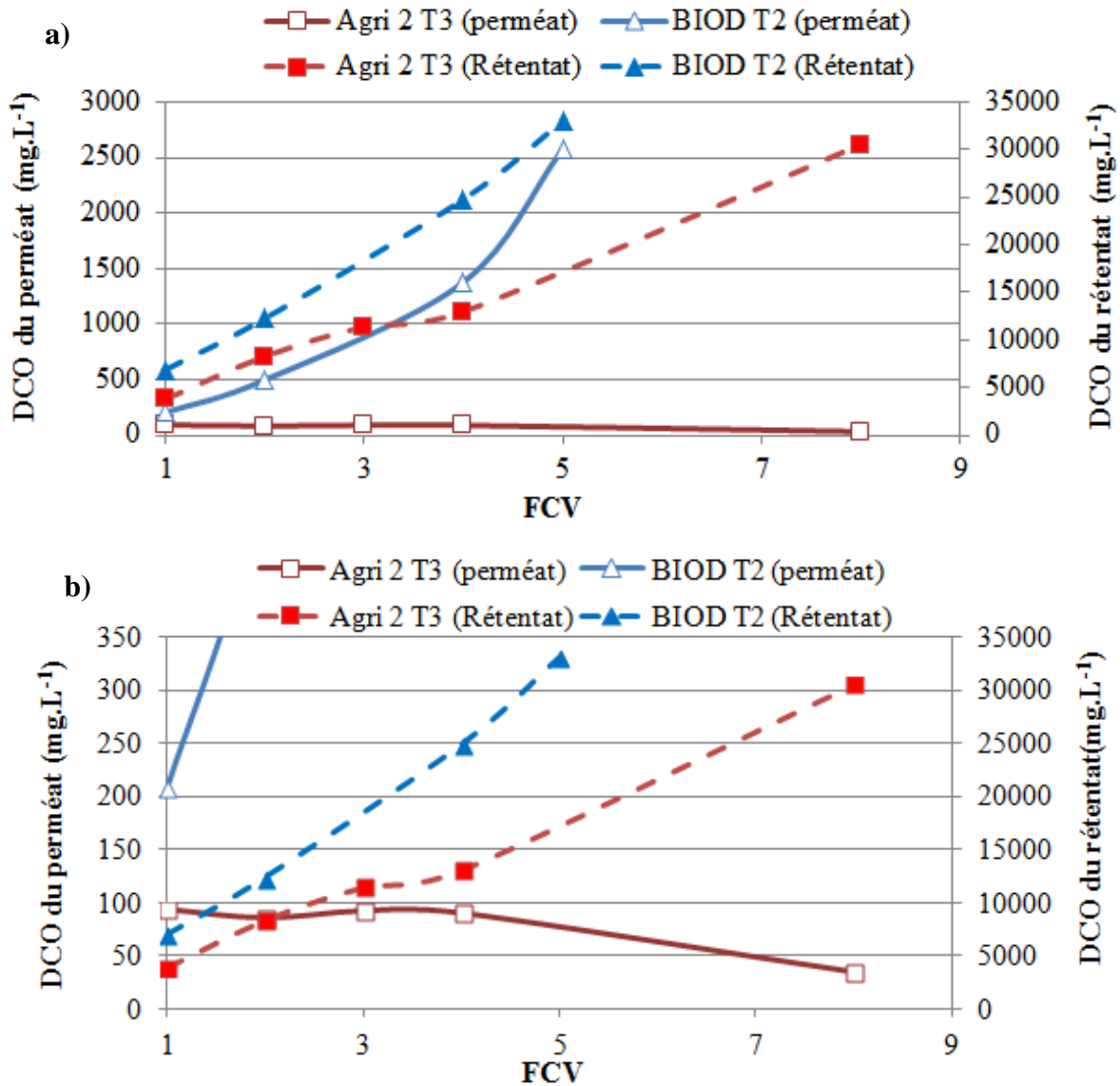


Figure IV.22 : Influence a) du FCV sur la répartition de la DCO dans le perméat et le rétentat lors de la NF des digestats AGRI 2 T3 et BIOD T2 ultrafiltrés (300 kDa) ; b) changement d'échelle de la fig.a).

Pour la fraction organique, la rétention est très importante pour AGRI 2 T3, en passant d'une DCO de 4000 mg.L⁻¹ à une valeur de 200 mg.L⁻¹ (soit un abattement de 95%) pour un FCV de 1, et de 32000 à 100 mg.L⁻¹ pour un FCV de 8 (soit plus de 99% de rétention). Ainsi, l'encombrement stérique de la matière organique limite son passage au travers de la membrane de NF, comme cette matière s'accumule au voisinage de la membrane, la rétention augmente au cours du temps et donc en fonction du FCV.

Pour BIOD T2 la rétention est plus faible (environ 90% quel que soit le FCV) ce qui montre une distribution de tailles plus faible de la matière organique et donc une concentration perméat qui augmente proportionnellement à la concentration rétentat.

Dans les deux cas, la concentration en DCO dans le rétentat augmente pratiquement linéairement avec le FCV. Il peut être déduit (i) qu'une fraction importante de la matière organique, dont la valeur dépend toutefois de l'origine du digestat, offre un encombrement stérique qui ne permet pas son passage au travers des pores de la membrane et (ii) que la DCO qui passe dans le perméat est négligeable devant la DCO totale.

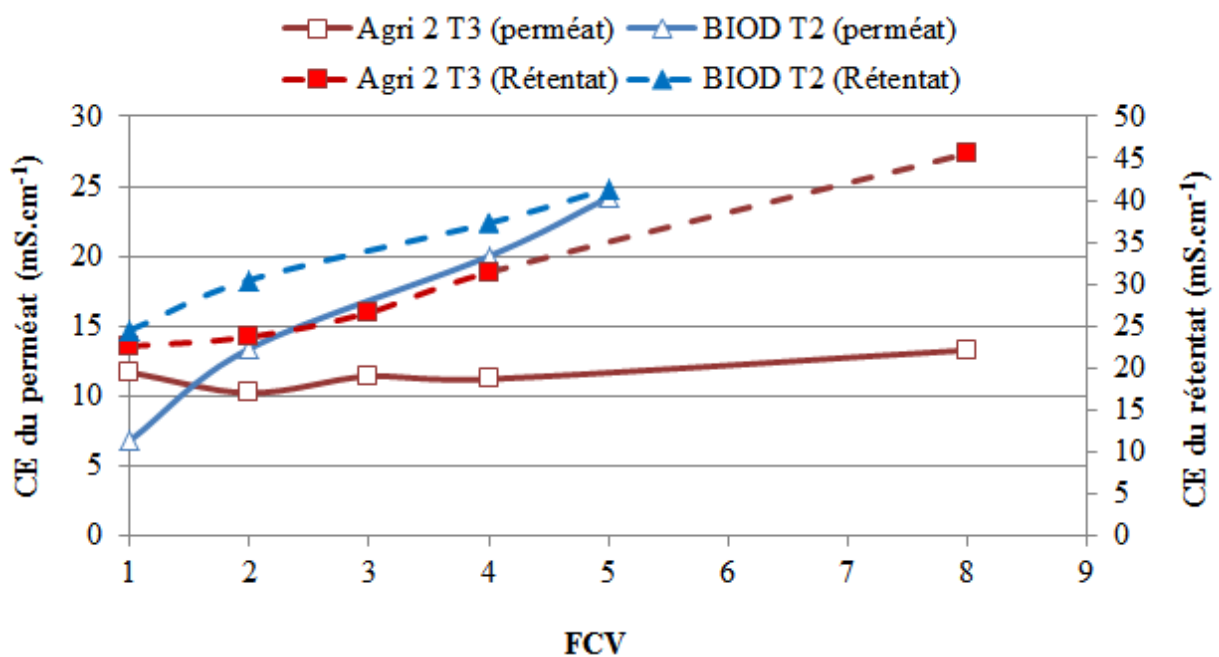


Figure IV.23 : Influence du FCV sur la répartition de la conductivité dans le perméat et le rétentat lors de la NF des digestats ultrafiltrés (digestats Agri 2 T3 et BIOD T2 ultrafiltrés 300 kDa).

Pour les composés ioniques dont la présence est évaluée par la mesure globale de conductivité électrique dans les solutions, il est noté une augmentation de CE avec le FCV dans le rétentat. Pour le perméat, une évolution proportionnelle de CE avec le FCV apparaît pour BIOD T2, pour AGRI 2 T3 à l'inverse, l'évolution de CE dans le perméat reste très faible, ce qui est surprenant.

Les Figure IV.24 et Figure IV.25 montrent les évolutions de ces mêmes critères DCO et CE avec le FCV pour la solution AGRI 2 T3. Les essais concernent la séparation par (i) UF+OIHP et (ii) UF+NF+OIHP. Pour le cas (ii) la solution alimentant l'OIHP correspond alors au perméat de l'étape de NF pour un FCV_{NF} égal à 1.

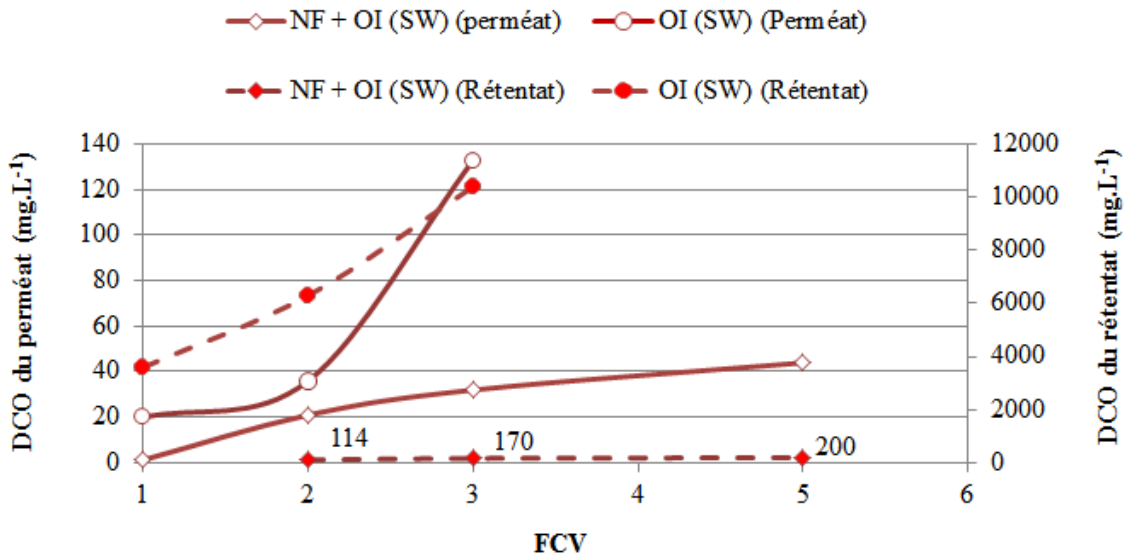


Figure IV.24 : Influence du a) FCV sur la répartition de la DCO dans le perméat et le rétentat lors des étapes d'OIHP et de NF+OIHP la NF des digestats ultrafiltrés. (ultrafiltrat 300 kDa AGRI 2 T3).

Pour les deux opérations, la concentration en DCO dans le rétentat d'osmose inverse augmente pratiquement linéairement avec le FCV, passant de 4000 à 10000 mg.L⁻¹ pour l'OIHP seule et un FCV_{OIHP} de 3, et de 90 à 200 mg.L⁻¹ dans le rétentat d'osmose pour le couplage NF avec OIHP pour FCV_{OIHP} de 5.

La présence de DCO dans les perméats d'osmose inverse montre cependant que certaines molécules organiques sont capables de diffuser au travers de cette matrice membranaire dense. Ces pertes diminuent les teneurs dans le concentrat, les bilans matières étant toujours vérifiés ($C_i V_i = C_p V_p + C_r V_r$).

Il est alors visible que le couplage NF+OIHP permet d'atteindre de plus faibles valeurs en DCO dans la solution aqueuse finale.

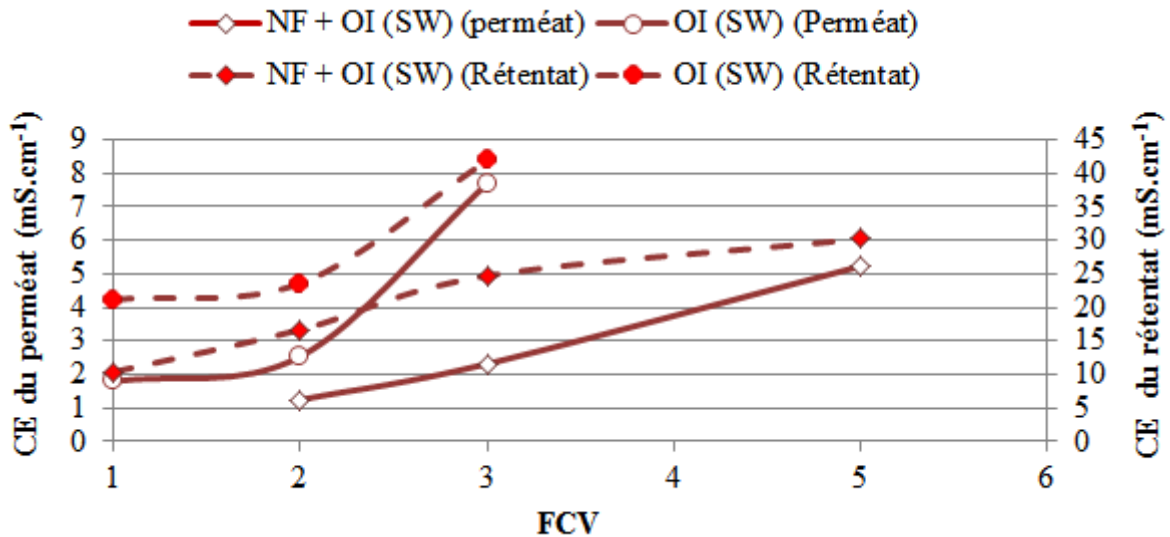


Figure IV.25 : Influence du FCV sur la répartition de la conductivité dans le perméat et le rétentat lors des étapes de UF+OIHP et de NF+OIHP (ultrafiltrat 300 kDa AGRI 2 T3).

Le suivi de la conductivité des solutions montre une évolution croissante de CE avec le FCV, que ce soit dans le rétentat et le perméat. En OIHP directe, cette conductivité passe, pour une augmentation du FCV_{OIHP} de 1 à 3, respectivement de 20 à 40 $mS.cm^{-1}$ pour le rétentat et de 2 à 8 $mS.cm^{-1}$ pour le perméat. En présence de l'étape intermédiaire de NF, les valeurs de CE passent, pour une augmentation du FCV_{OIHP} de 1 à 5, respectivement de 10 à 30 $mS.cm^{-1}$ pour le rétentat et de 1 à 5 $mS.cm^{-1}$ pour le perméat d'osmose inverse.

L'étape intermédiaire de NF permet donc globalement de diviser par 2 la conductivité du perméat mais aussi, surtout d'atteindre un FCV de 5 soit une récupération de 80% du flux d'eau à traiter par l'étape d'osmose inverse.

IV.4.2 Perméabilité des membranes en fonction du FCV

La Figure IV.26 montre l'évolution des perméabilités membranaires en fonction des digestats clarifiés 300 kDa choisis (BIOD T2 et AGRI 2 T3) et du type de séparation choisi (NF, OIHP et NF+OIHP). Dans tous les cas, la perméabilité des membranes chute avec l'augmentation du FCV.

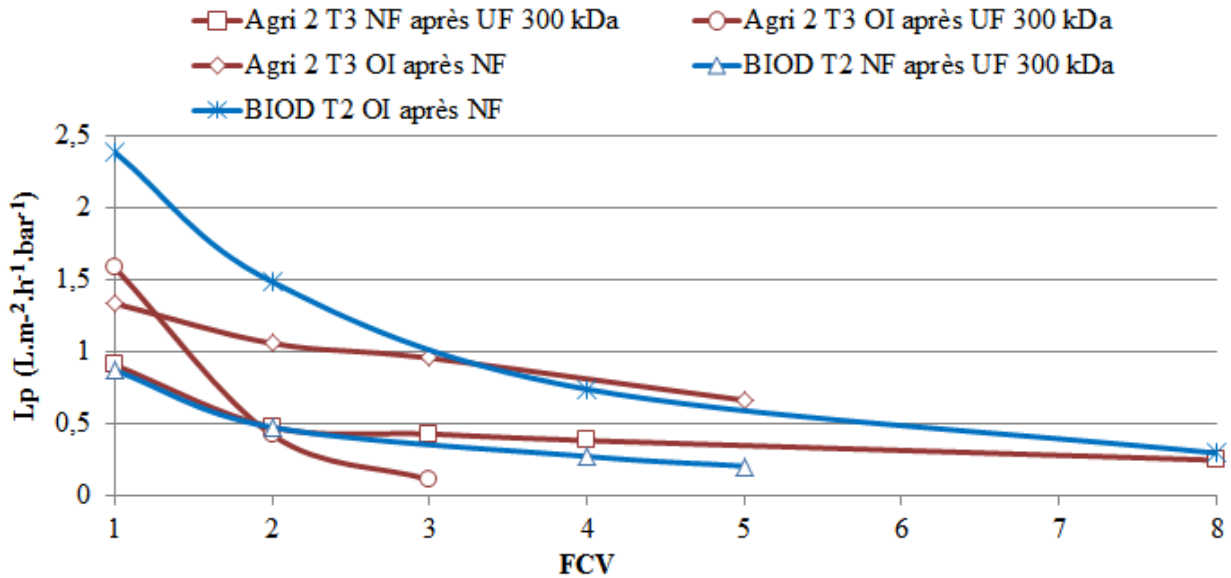


Figure IV.26 : Influence du FCV sur l'évolution de perméabilité des membranes de NF et d'OIHP lors de filtration des solutions clarifiées (300 kDa) et nanofiltrées (200 Da) BIOD T2 et AGRI 2 T3.

Les résultats de la Figure IV.26 montrent que :

- La chute de la perméabilité en fonction du FCV est plus importante avec la solution BIOD T2.
- Pour des valeurs de FCV de 4 et 5, la perméabilité est de 2 à 4 fois plus faible qu'à FCV de 1, de telles baisses de perméabilité obligeront alors à augmenter soit la taille des surfaces filtrantes, soit le temps de filtration. Elle est plus rapide sur OIHP seule, elle chute déjà de moitié, voire plus, pour un FCV de 2.
- Le couplage (NF+OIHP) apparaît très favorable, permettant d'atteindre des perméabilités encore significatives pour des FCV de 4 et 5. A FCV de 8, la perméabilité de la membrane d'OIHP est toutefois réduite environ 10 fois par rapport à celle observée à FCV de 1.

D'autres auteurs ont mis en avant la possibilité d'atteindre ou non des valeurs de FCV de 4 ou plus en traitant des lisiers par OIHP, d'autant plus facilement que le prétraitement avait été poussé soit en terme de clarification, soit en terme de dessalement intermédiaire (Pieters *et al.*, 1999 ; Konieczny *et al.*, 2011).

En fait, il a été montré précédemment (§IV.2.2.1) que la conductivité des solutions pouvait être le facteur dominant. Dans les résultats illustrant le rôle du FCV sur l'évolution de la perméabilité des membranes, Figure IV.26, la valeur de CE dans le rétentat n'est pas identique pour tous les FCV imposés.

Il nous a donc paru intéressant de comparer les évolutions de perméabilité des membranes en fonction de la valeur de CE dans le rétentat. Ces résultats sont présentés aux Figure IV.27 et Figure IV.28.

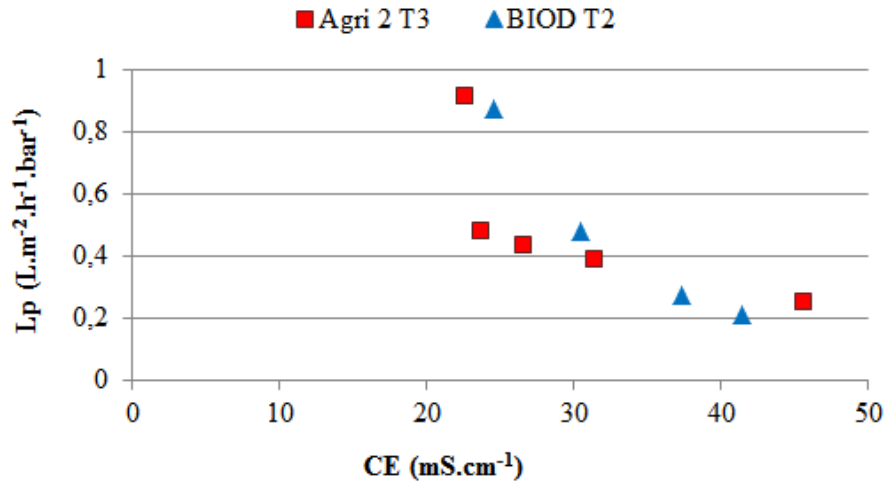


Figure IV.27 : Evolution de la perméabilité de la membrane NF en fonction de la conductivité du rétentat lors du traitement des digestats clarifiés (300 kDa) de AGRI 2 T3 et BIOD T2 à différents FCV.

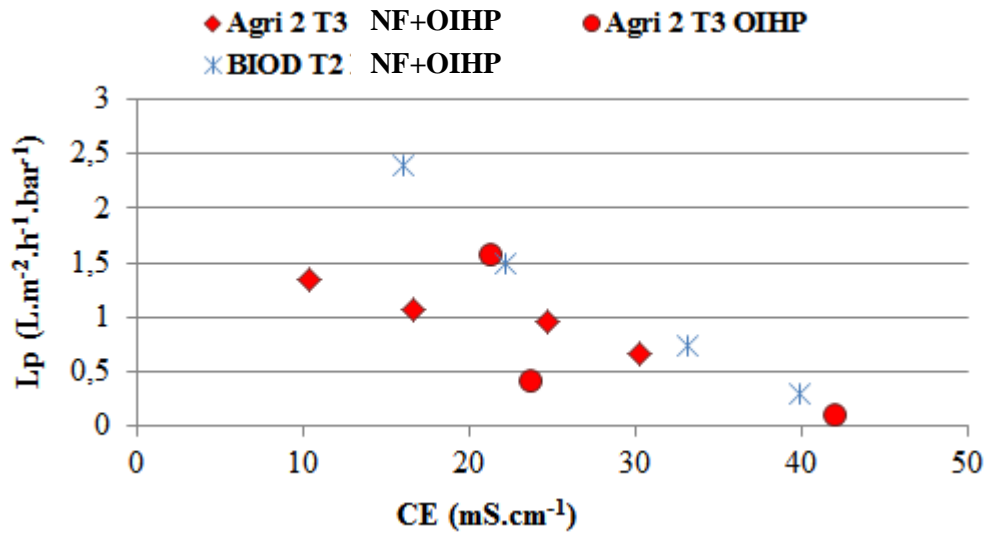


Figure IV.28 : Evolution de la perméabilité de la membrane d'OIHP en fonction de la conductivité du rétentat lors du traitement des digestats clarifiés (300 kDa) et nanofiltrés (200 Da) de AGRI 2 T3 et BIOD T2 à différents FCV.

Des évolutions décroissantes de la perméabilité avec la conductivité sont observées pour les deux membranes, confirmant le rôle déterminant de la valeur de CE, dans le rétentat, sur la surface membranaire à mettre en œuvre pour garantir la séparation.

Bien entendu, à conductivité égale, l'étape préliminaire de nanofiltration joue sur cette valeur de perméabilité, expliquant ainsi les écarts observés sur ces courbes entre (i) les deux digestats, et, (ii) pour le même digestat AGRI 2, entre l'OIHP directe et la NF+OIHP.

IV.4.3 Analyse du colmatage

La Figure IV.29 montre l'évolution de la résistance globale de colmatage au cours du temps. Cette résistance est calculée par rapport à la relation de Darcy en utilisant la pression effective. Elle apparaît augmenter continûment au cours du temps et est significativement plus importante lors d'une séparation par NF sur la solution seulement clarifiée par UF 300 kDa que lors de la séparation par OIHP après une étape intermédiaire de NF. L'étape de nanofiltration en prétraitement à l'OIHP est primordiale car le colmatage devient rapidement conséquent (dès un FCV compris entre 2 et 3) lors de la séparation par OIHP de l'ultrafiltrat 300 kDa d'AGRI 2 T3.

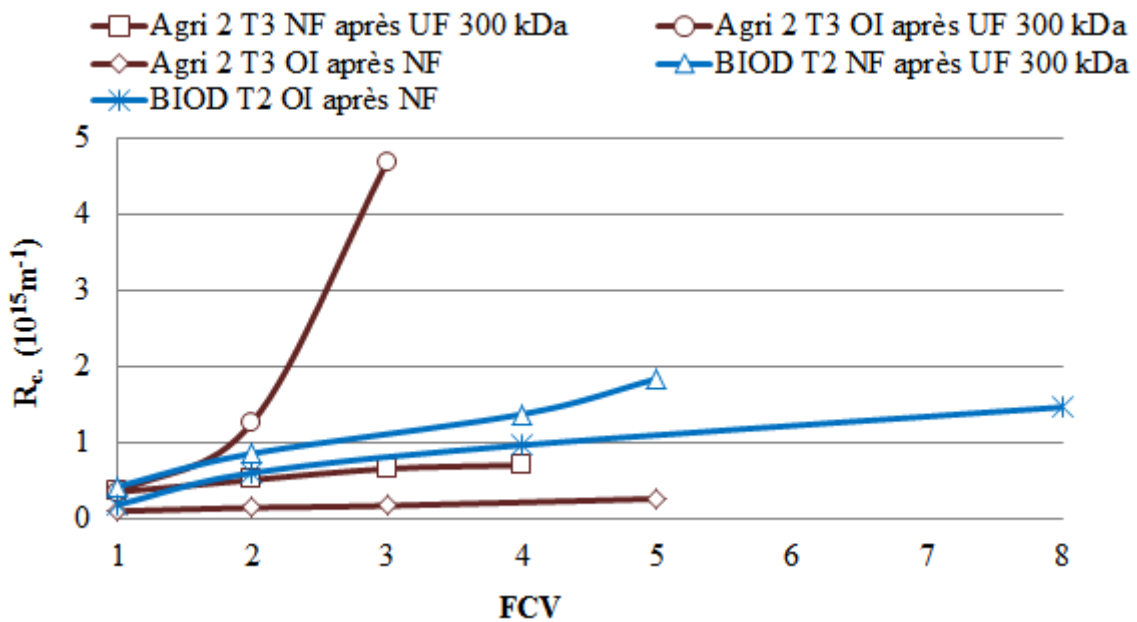


Figure IV.29 : Evolution de la résistance de colmatage lors de séparation par NF et OIHP après NF des solutions clarifiées 300 kDa AGRI 2 T3 et BIOD T2 (20°C).

La Figure IV.30 montre des photographies des membranes de NF et OIHP propre et en fin d'opération (a, b). Les photos sont alors d'apparence identique pour les deux membranes, puis après rinçage pour NF (c) et OIHP (d).

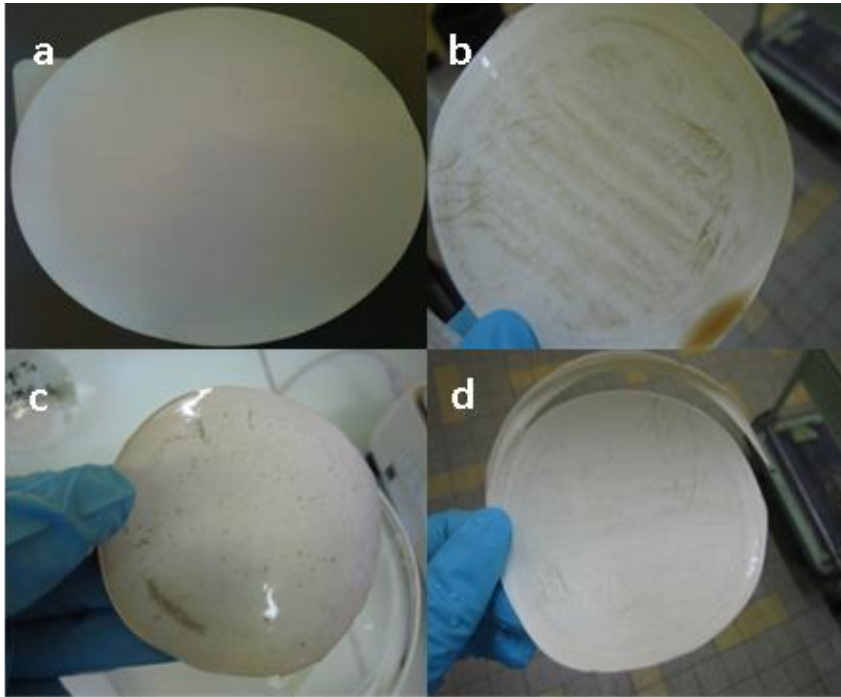


Figure IV.30 : Photographies des membranes de NF (200 Da) et d'OIHP (SW)

(a) propres, (b) en fin d'opération pour un FCV respectivement égal à 8 pour NF et 5 pour OI, et (c) et (d) respectivement après rinçage sous filet d'eau pour les membranes NF et OIHP.

L'accumulation de composés en surface membranaire en fin d'opération est nettement visible et suit le cheminement de la solution dans les canaux dessinés par la face supérieure de la cellule (Figure II.9 a). Le rinçage permet une élimination importante de ce dépôt sur les deux membranes mais il est aussi visible que cette élimination n'est pas totale.

La même nature de colmatage a été identifiée pour Konieczny *et al.*, (2011) lors d'une nanofiltration sur NF (200 Da) sous 3 bars d'ultrafiltrats (5 et 10 kDa) de lisier de porcs.

Par contre, le colmatage observé pour des opérations de séparation de digestats par OI, mais à des PTM supérieures à celles exercées dans notre étude (limitée à 30 bars) serait de type irréversible et d'origine aussi bien organique qu'inorganique (Gong *et al.*, 2013).

Pour mieux observer ce dépôt, des observations par microscopie électronique à balayage ont été faites sur une membrane de NF en fin d'opération (filtration d'un ultrafiltrat 300 kDa de

BIOD T4, après atteinte d'un FCV de 8) (Figure IV.31). Les photographies prises sont données à la Figure IV.32.

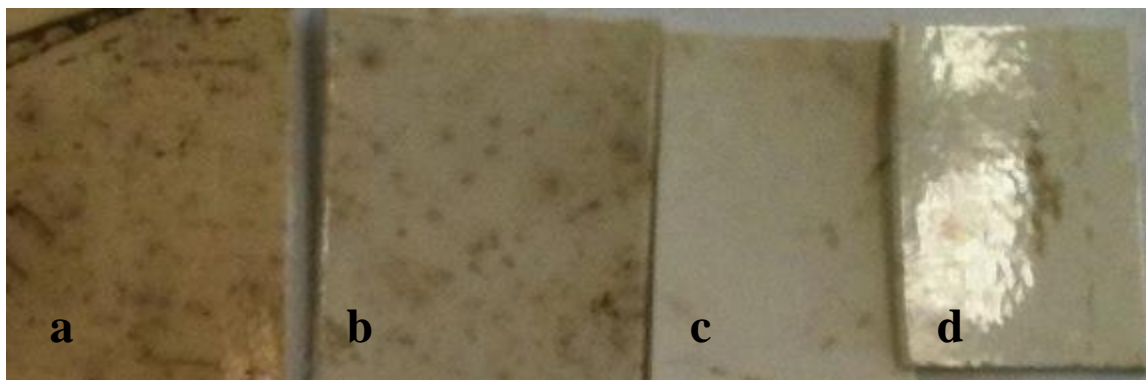


Figure IV.31 : Photographies des membranes de NF (200 Da)

(a) en fin d'opération pour un FCV respectivement égal à 8, (b) après rinçage sous filet d'eau, (c) après lavage basique, (d) après lavage acide.

Ces photos confirment l'accumulation de composés en surface membranaire en fin d'opération (a), leur élimination notable par rinçage (b) et l'efficacité indéniable des lavages chimiques même si certains échantillons choisis spécifiquement, montrent des taches apparentes en surface membranaire (c et d). Les observations MEB ont été faites à des grossissements plus importants (Figure IV.32, Figure IV.33, Figure IV.34). Il est alors possible d'observer (Figure IV.32) le dépôt en surface membranaire (b), il apparaît présent sur toute la surface observée, son épaisseur varie entre 0,3 et 1,5 μm , soit du même ordre de grandeur que la couche active superficielle de la membrane NF (a). Une grande part de ce dépôt paraît effectivement éliminée après rinçage (c) et les lavages chimiques semblent redonner à la membrane un état de surface (d, e) proche de celui de la membrane neuve (a). Ces observations corroborent les mesures de perméabilité.

Des photos présentées à la Figure IV.33, vues de dessus de la membrane, montrent aussi un état de surface des membranes, propres (a), en fin d'opération (b) avec une présence importante de cellules vivantes couvrant un dépôt fissuré, après rinçage (c) avec l'absence de germes mais une présence résiduelle du dépôt avec les traces de fissures, après régénération chimique (d) et (e) qui permet de retrouver l'état initial de la membrane (a).

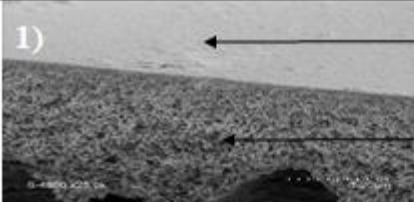
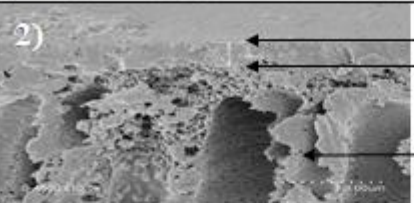
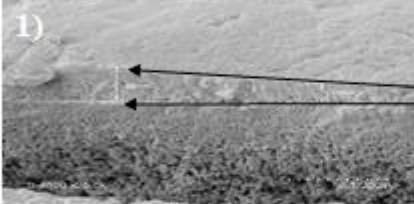
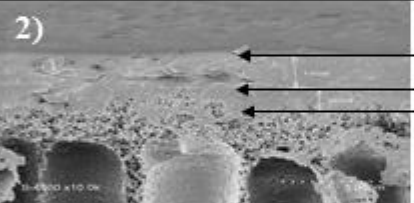
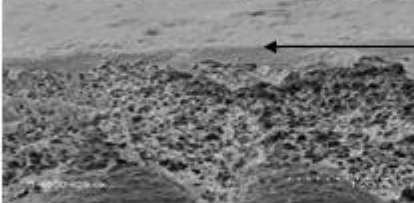
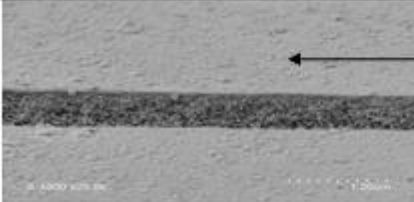
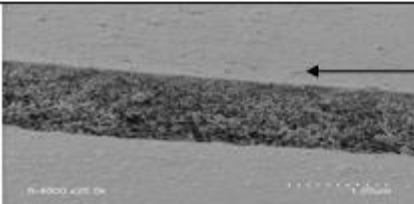
a)	1)		<p>Aspérités en surface du média filtrant</p> <p>Premier support média filtrant poreux</p>
	2)		<p>Epaisseur du média filtrant : 1,09 μm</p> <p>Premier support média filtrant dit en doigt de gant</p>
b)	1)		<p>Couche de dépôt répartie sur toute la membrane et d'épaisseur irrégulière (627 nm et 349 nm)</p>
	2)		<p>Dépôt (1,51 μm)</p> <p>Couche active (1,07 μm)</p>
c)			<p>Dépôt érodé confondu avec la couche</p>
d)			<p>Absence de dépôt, aspérités plus importantes que la membrane neuve</p>
e)			<p>Absence de dépôt, image identique à la a 1)</p>

Figure IV.32 : Photographies MEB en coupe de la membrane NF (a) neuve, (b) en fin d'opération de filtration de BIOD T4 300 kDa avec un FCV de 8, (c) après rinçage sous filet d'eau, (d) après lavage NaOH, et acide citrique (e) (a1, b1, c, d et e : Grossissement x25 ; a2, b2 : Grossissement x10)

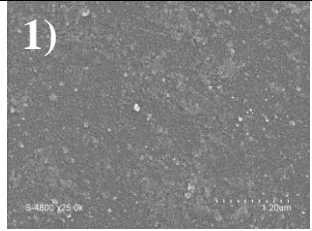
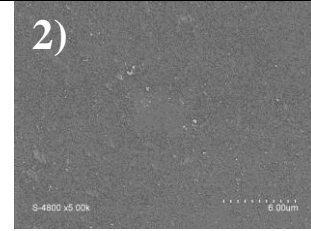
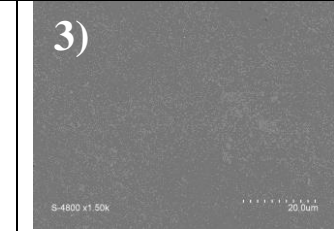
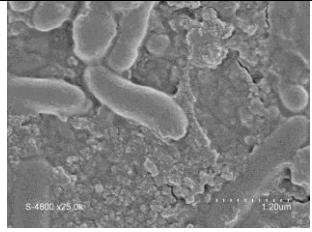
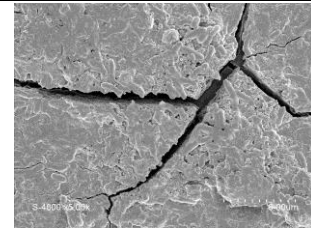
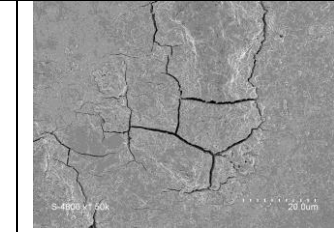
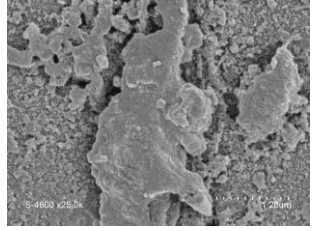

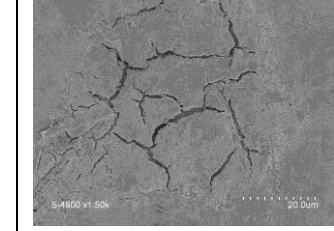
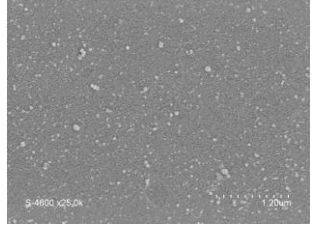
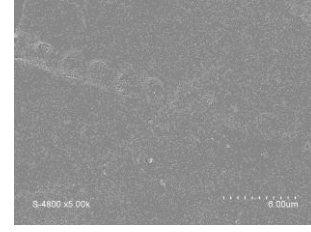
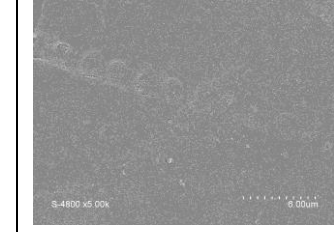
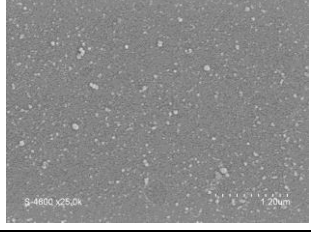


a				1 : Aspérités chimiques de la membrane neuve
b				1 : Présence de bactéries 2 ; 3 : Dépôt épais formé, craquelé (séchage à l'air libre pour l'analyse au MEB)
c				1 : Agglomérat de matière organique 2 : Précipité cristallin 3 : Dépôt avec fissures plus écartées que celui en 3 b)
d				1 : Aspérités chimiques identiques à celles de la membrane neuve
e				1 : Aspérités chimiques identiques à celles de la membrane neuve

Figure IV.33 : Photographies MEB de surface vue de dessus de la membrane de NF (a) neuve, (b) après filtration de l'ultrafiltrat 300 kDa BIOD, (c) après rinçage filet d'eau, après lavage (d) NaOH, et (e) acide citrique (filtration BIOD T4) (colonnes 1 : Grossissement x25 ; 2 : Grossissement x5 ; 3 : Grossissement x1,5).

La Figure IV.34 montre des photographies MEB de la structure interne des couches support des membranes en fin d'opération. Aucune accumulation de matière ne peut être observée confirmant l'idée que le colmatage est essentiellement en surface de la couche active, le dépôt réversible en surface pouvant jouer le rôle de membrane dynamique en empêchant les composés colmatant d'accéder à la structure interne de la membrane.

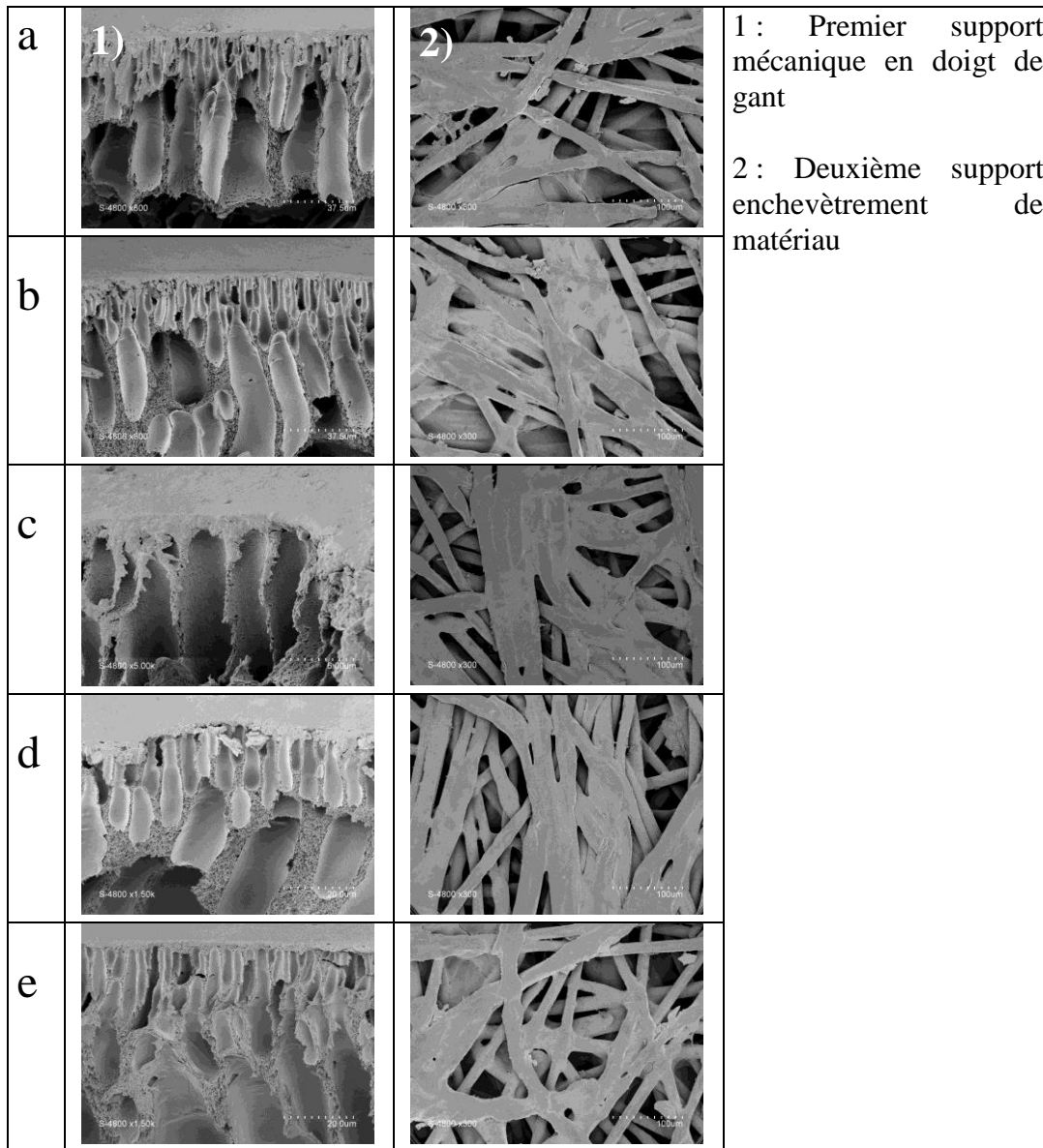


Figure IV.34 : Photographies MEB en coupe du premier support (1^{ère} colonne) et de surface vue de dessous du deuxième support (2^{ème} colonne) de de la membrane de NF (a) neuve, (b) après filtration de l'ultrafiltrat 300 kDa BIOD T4, (c) après rinçage filet d'eau, après lavage (d) NaOH, et (e) acide citrique (filtration BIOD T4)

(colonnes 1 : a) b) Grossissement x600, c) x5000, d) e) x1500; 2 : Grossissement x300).

IV.3.4.2.3 Analyse du colmatage par couplage microscope électronique à balayage avec spectrométrie de dispersion d'énergie (MEB-EDX).

Les analyses de surface de la membrane (réalisées à la fin de l'opération) par couplage de la microscopie à balayage électronique avec la spectrométrie de dispersion d'énergie EDX viennent appuyer les observations MEB. Le Tableau IV.7 montre les valeurs relatives moyennes des éléments trouvés sur la surface de la membrane de NF après filtration de l'ultrafiltrat 300 kDa de BIOD T4 (les résultats bruts figurent dans l'Annexe IV.2). Ces valeurs peuvent être comparées à la composition brute de la membrane (Tableau II.6).

Tableau IV.7 : Analyses de spectrogramme MEB-EDX après filtration de l'ultrafiltrat 300 kDa de BIOD T4 avec la membrane de NF neuve et après les différents lavages (moyenne % masse).

	Membrane neuve NF	Après filtration digestat	Après rinçage filet d'H₂O	Après lavage NaOH	Après lavage acide citrique
C	66,64 (± 0,45)	55,97 (± 2,61)	66,28 (± 0,93)	67,78 (± 2,32)	65,56 (± 0,6)
N	4,80 (± 0,18)	5,19 (± 0,12)	7,62 (± 0,64)	4,09 (± 1,51)	6,03 (± 2,18)
O	17,46 (± 0,24)	23,99 (± 1,84)	16,60 (± 0,32)	17,96 (± 0,15)	19,13 (± 0,27)
Na	-	2,41 (± 0,07)	0,08 (± 0,04)	-	0,11 (± 0,05)
Mg	-	0,07 (± 0,04)	0,03 (± 0,02)	-	-
Al	0,15 (± 0,12)	0,13 (± 0,01)	0,03 (± 0,02)	0,08 (± 0,03)	-
Si	-	0,18 (± 0,08)	0,07 (± 0,01)	-	0,14 (± 0,14)
P	-	1,42 (± 0,39)	0,23 (± 0,12)	-	-
S	10,94 (± 0,19)	2,10 (± 0,83)	7,96 (± 0,29)	10,09 (± 0,99)	8,74 (± 2,53)
Cl	-	0,42 (± 0,06)	0,14 (± 0,04)	-	-
K	-	6,12 (± 0,64)	0,03 (± 0,02)	-	-
Ca	-	1,70 (± 0,63)	0,89 (± 0,33)	-	-
Fe	-	0,31 (± 0,02)	0,06 (± 0,08)	-	-

Il est ainsi possible d'identifier les nouvelles espèces minérales apportées par l'opération de traitement, notamment Na, Mg, Si, P, Cl, K, Ca et Fe, majoritairement présents dans le digestat liquide sous forme ionique. Les niveaux de N et Al suggèrent que certains composés étaient probablement sous forme d'aluminosilicate (comme la clintonite, $\text{CaMg}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, et la cordiérite, $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$), et des dépôts de silicate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SiO}_3$, du fait de la forte teneur en ammonium dans le liquide. D'autres dépôts complexes comme le Paragonite ($\text{NaAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), Glauconite $(\text{K,Na})(\text{Fe,Al,Mg})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, Ferrocéladonite

$K_2FeFeSi_8O_{20}(OH)_4$, Ferroaluminoceladonite $K_2Fe_2Al_2Si_8O_{20}(OH)_4$, Aluminoceladonite $KAl(Mg,Fe)_2Si_4O_{10}(OH)_2$, Tobelite $(NH_4,K)Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ pourraient aussi se former, justifiant la présence d'un colmatage agglomérant des composés inorganiques et organiques.

IV.5. APPROCHE INDUSTRIELLE

Comme pour l'étape de clarification, les résultats obtenus peuvent être exploités directement et d'une façon très sommaire pour identifier :

- La filière de traitement qui permet un rejet en milieu naturel
- Les coûts de fonctionnement relatifs à la dépense énergétique liée à l'opération de dessalement placée en aval d'une clarification par UF, soit unitaire (NF et OIHP séparées), soit couplée (NF associée à l'OIHP).
- Les coûts d'investissement : les surfaces membranaires à mettre en place.

IV.5.1 Approche rejet/environnement

Dans le domaine agronomique, la salinité et la sodicité constituent des problèmes majeurs pour la gestion des sols et des systèmes cultivés. Afin de définir les bases d'une bonne gestion de l'irrigation avec des eaux non conventionnelles (réutilisation d'eaux « salées » sur les parcelles agricoles), il serait nécessaire de définir des qualités standards. Aujourd'hui, ces standards n'existent pas (au-delà des normes de rejets d'effluents urbains ($DCO < 125 \text{ mg.L}^{-1}$, ...)). Ainsi, afin de mettre un curseur sur le niveau de traitement, les tableaux ont été utilisés comme référentiel sur la toxicité (Tableau IV.8) et sur la capacité du sol à ne pas se déstructurer (Tableau IV.11).

Tableau IV.8 : Seuil de Toxicité. “Sampling and interpretation of landscape irrigation water”, Robert Morris and Dr. Dale Devitt, University of Nevada.

Niveau de toxicité	Chlorure	Sodium	Conductivité
	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mS.cm ⁻¹
Aucun	<140	<69	< 0,75
Faible à Modéré	140 - 350	69-207	0,75 – 3,00
Sévère	> 350	> 207	> 3

Tableau IV.9 : Valeurs guides pour l'utilisation d'une eau en irrigation vis-à-vis de la structure du sol.

SAR	Restriction pour l'utilisation en irrigation CE (mS.cm ⁻¹)		
	Nul	Faible à modéré	Fort
0 - 3	> 0,7	0,7 – 0,2	< 0,2
3 - 6	> 1,2	1,2 – 0,3	< 0,3
6 - 12	> 1,9	1,9 – 0,5	< 0,5
12 - 20	> 2,9	2,9 – 1,3	< 1,3
20 - 40	> 5,0	5,0 – 2,9	< 2,9

*SAR : Degré d'adsorption du Sodium

Tableau IV.10 : Teneurs en nutriments et en composés indésirables en fonction du post-traitement.

		DCO mg.L ⁻¹	PO ₄ ³⁻ mg.L ⁻¹	NH ₄ ⁺ mg.L ⁻¹	Cl ⁻ mg.L ⁻¹	Na ⁺ mg.L ⁻¹	Conductivité mS.cm ⁻¹	Structure Sol (SAR)
TERR	Perméat UF	3833	480,6	5439,6	1222,1	874,6	31,3	112,5
BIOD		2070	19	1870	1067	721	16	68,8
AGRI 2		1900	4,7	3037	906	453	22	36,2
TERR	UF + NF	191,7	20,9	4723	1137,7	611	25,4	73,7
BIOD		69,14	1,39	624	817	336	6,8	68,4
AGRI 2		76	0,8	2200	964	335	17,2	47,6
TERR	UF + OIHP	76,7	5,42	420	16	14	1,9	5,2
BIOD		24,22	0,12	171	12	11	0,7	4,3
AGRI 2		54,7	0,1	392	20,4	9,6	1,8	3,7
TERR	UF + OIBP	229,98	6	373	89	60	1,9	19,0
BIOD		191,3	1,9	868	935	430	8,4	66,0
AGRI 2		275,9	2,4	2132	965	323	16,9	39,5
TERR	UF + NF + OIHP	76	0,84	745	14,92	14,6	2,95	3,1

Aucun risque
Risque faible à modéré
Risque fort

Les résultats sont présentés dans le

Tableau IV.10. Ils montrent qu'aucune des solutions testées n'est idéale. En effet, la teneur Azote ne permet jamais de sortir du risque fort. Ce qui souligne la nécessité de travailler sur l'impact de la chimie de l'eau sur le consortium sol/plante et sur la croissance végétale. Malheureusement, peu de documents présentent un inventaire complet, des effets engendrés par divers éléments chimiques contenus dans les eaux issues de process industriels comme des teneurs limites en nutriments pour la ferti-irrigation. Cela se traduit par la définition de filières de traitement surdimensionnées (osmose inverse double passe) dans la mesure où la qualité d'usage de l'eau (irrigation, voir ferti-irrigation) est encore mal définie.

IV.5.2 Approche énergétique

Comme indiqué dans le Chapitre II, la dépense d'énergie spécifique E_s , rapportée au m^3 d'eau récupérée, peut être évaluée par la relation suivante (nous n'avons pas pris en compte l'énergie qui peut être récupérée dans le rétentat final toujours sous pression) :

$$E_s = \frac{\Delta P_{long} \times \frac{Q_R}{Q_P}}{\eta_{Recyclage}} + \frac{\left(\frac{FCV}{FCV-1}\right) \times \left(PTM + \frac{\Delta P_{long}}{2}\right)}{\eta_{Pf}} \quad (IV.3)$$

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 (η_{Pf}) et de recyclage ($\eta_{Recyclage}$).

Les Figures IV.35, IV.36, IV.37 donnent respectivement, pour différents FCV et différents rapports Q_R/Q_P , des estimations de besoins énergétiques, liés à la PTM et à la recirculation, pour les opérations de NF (PTM=12 bars) et OIHP (PTM=60 bars) seules d'une part, et l'opération NF+OIHP couplée.

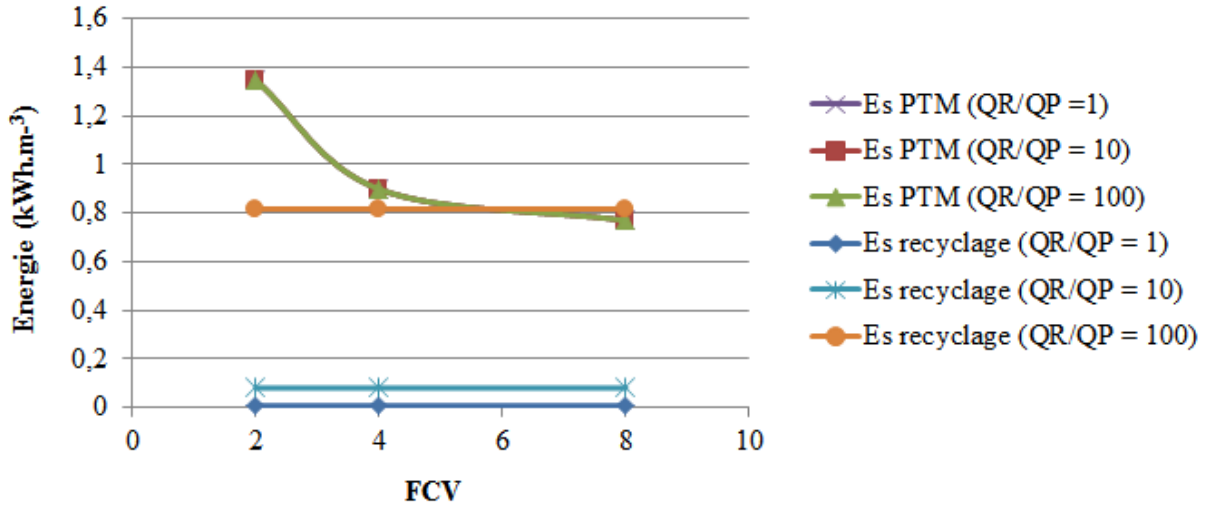


Figure IV.35 : Besoins spécifiques en énergie liés à la PTM (12 bars) et au recyclage pour les étapes de séparation membranaire de l'ultrafiltrat 300 kDa en NF.

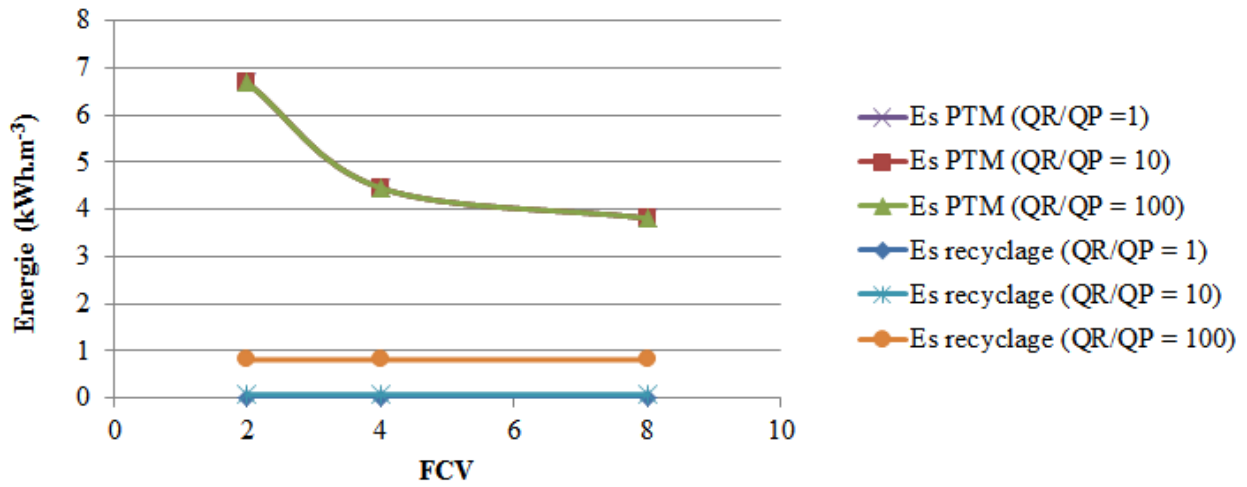


Figure IV.36 : Besoins spécifiques en énergie liés à la PTM (60 bars) et au recyclage pour les étapes de séparation membranaire de l'ultrafiltrat 300 kDa avec l'OIHP.

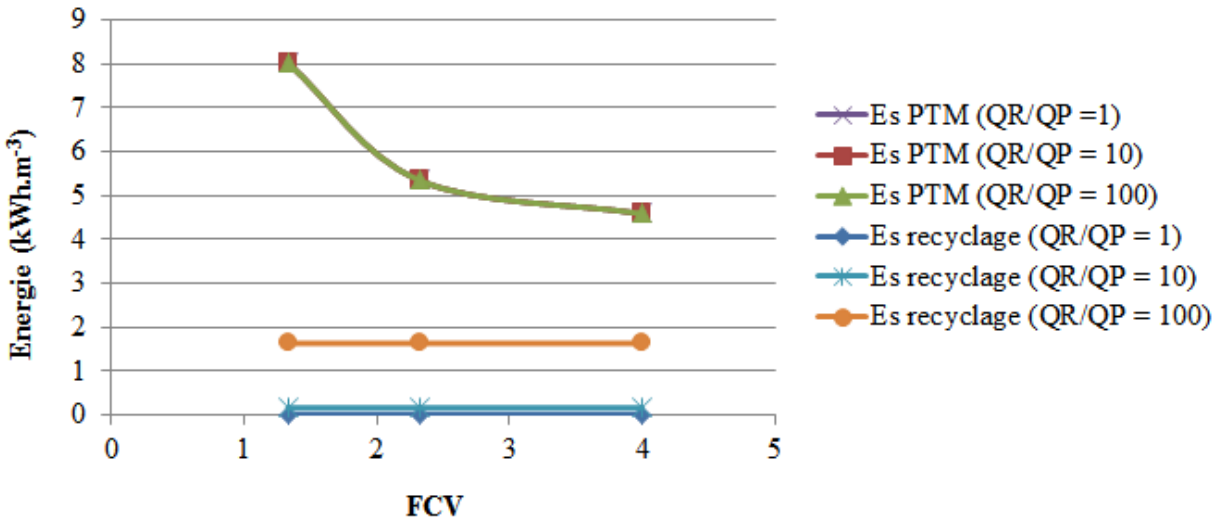


Figure IV.37 : Besoins spécifiques en énergie liés à la PTM et au recyclage pour les étapes de séparation membranaire de l'ultrafiltrat 300 kDa avec l'association de NF+OIHP (cas du traitement de la solution BIOD T4).

Ces courbes montrent le poids respectif des énergies liées à la recirculation, d'une part, et l'énergie liée à l'opération de séparation proprement dite au travers la pression transmembranaire à exercer pour obliger le perméat à traverser la membrane.

Pour la nanofiltration, l'énergie de recyclage et l'énergie liée à la PTM deviennent du même ordre de grandeur dès que le rapport Q_R/Q_P s'approche de 100. Pour les valeurs plus basses de Q_R/Q_P , l'énergie de recyclage devient négligeable. Dans les exemples choisis, les besoins en énergie ne dépassent pas $1,5 \text{ kWh.m}^{-3}$ d'eau récupérée.

Pour l'osmose inverse, l'énergie de recyclage reste nettement inférieure à l'énergie liée à la PTM, pour la PTM choisie, 60 bars et des rapports Q_R/Q_P ne dépassant pas 100. Dans les exemples choisis, les besoins en énergie ne dépassent pas 7 kWh.m^{-3} d'eau récupérée. Des ordres de grandeurs en énergie similaires ont été évalués par Semiat (2008) et Waeger *et al.*, (2010).

Dans le cas du couplage, les besoins en énergie sont simplement additionnés mais les valeurs de FCV correspondantes sur l'axe des abscisses prennent bien entendu en compte le couplage des deux opérations qui réduit le volume d'eau finalement obtenu.

Notons que les besoins en énergie diminuent avec le FCV car ils se rapportent au volume d'eau récupéré dans le perméat final qui augmente avec le FCV.

IV.5.3 Surface membranaire

Le traitement des digestats clarifiés peut se faire en continu avec un montage de type arbre de Noël tel que décrit à la Figure IV.38.

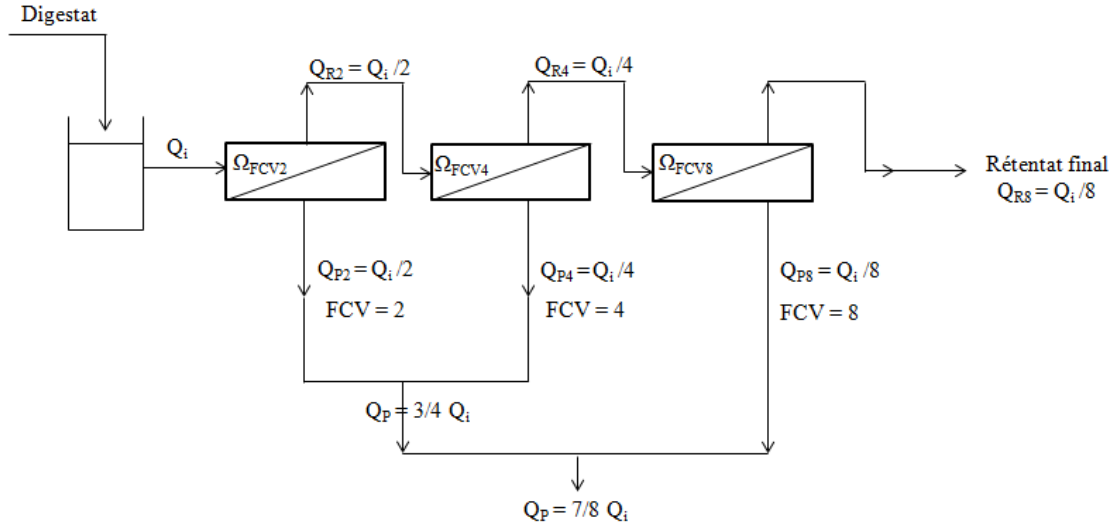


Figure IV.38 : Schéma d'un montage industriel d'opération de séparation par NF

(exemple donné pour 3 étages successifs avec des FCV de 2, 4 et 8 respectivement pour chacun des étages successifs).

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 et le troisième étage à un FCV global de 8.

Pour chaque étage, la perméabilité membranaire L_p est prise égale à celle qui correspond au FCV et à la conductivité CE de la solution sortant de cet étage (ce qui permet une sécurité sur le calcul de la surface membranaire de l'étage qui reçoit une eau moins concentrée), la pression osmotique $\Delta\pi$ est aussi estimée au regard du FCV de l'étage considéré pour le calcul de la pression effective (PTM- $\Delta\pi$).

Prenant en compte les relations entre perméabilité membranaire et conditions de travail (température, pression effective et CE notamment), 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 :

$$\Omega = \frac{Q_p}{L_p \times (PTM - \Delta\pi)} \quad (IV.4)$$

Le Tableau IV.11 donne, pour les trois opérations ciblées (NF, OIHP seule et NF+OIHP couplées), des valeurs de surface des différents étages en fonction de la sélectivité de la membrane et du FCV choisi, le flux volumique de digestat traité Q_i étant supposé égal à $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Ces calculs se rapportent au digestat AGRI 2 clarifié par UF 300 kDa. L'opération de NF est supposée être conduite à 12 bars, celle d'OIHP à 60 bars. Les valeurs se rapportent à un traitement de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de digestat clarifié par UF 300 kDa. Le schéma des différentes configurations est donné en Annexe IV. 3.

Tableau IV.11 : Estimations des surfaces membranaires pour chaque opération de filtration ciblée en fonction du FCV imposé (Digestat clarifié AGRI 2 T3 300 kDa).

		CE	$\Delta\pi$	L_p	Q_p	Ω_{Qp}	Ω^* rapporté au $m^3.h^{-1}$ de perméat $m^2.m^{-3}.h$	FCV global	CE perméat $mS.cm^{-1}$
		$mS.cm^{-1}$	bar	$L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$	$m^3.h^{-1}$	m^2			
NF	1er étage FCV = 2	23,7	46	0,48	0,5	111	222	2	10,4
	2ème étage FCV = 4	34,4	2,6	0,39	0,25	68,7	275	4	11,2
	3ème étage FCV = 8	46,6	2,6	0,26	0,125	51,2	410	8	13,3
	Total	-	-	-	0,875	231	-	-	-
OIHP	1er étage FCV = 2	23,6	11	0,5	0,5	20	40	2	2,5
	2ème étage FCV = 3	42	20	0,1	0,17	42,5	250	3	7,7
	Total	-	-	-	0,67	62,5	-	-	-
NF+OIHP	1er étage FCV = 2	17	4,8	1	0,25	4,5	1	1,33	1,3
	2ème étage FCV = 5	30,2	15,2	0,6	0,15	5,6	40	1,66	5,2
	Total	-	-	-	0,4	10,1	-	-	-

NF => PTM=12 bars, $Q_i = 1 m^3.h^{-1}$

OIHP => PTM=60 bars, $Q_i = 1 m^3.h^{-1}$

NF(FCV=2)+OIHP => PTM=60 bars, $Q_i = 1 m^3.h^{-1}$, $CE_i=10,4 mS.cm^{-1}$,

Ce tableau regroupe les valeurs de CE , $\Delta\pi$, 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.

Dans le cas du couplage OIHP et NF, il a été supposé un FCV de 2 sur le prétraitement par NF puis deux étages successifs de FCV de 3 et 5 sur le traitement du perméat de NF par OIHP. L'opération de NF est supposée être conduite à 12 bars, celle d'OIHP à 60 bars. Les valeurs se rapportent à un traitement de $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de digestat clarifié par UF 300 kDa. Le schéma des différentes configurations est donné en Annexe IV. 3.

Dans le cas d'un traitement par NF du digestat AGRI 2, il est possible d'atteindre un FCV de 8, la surface développée est alors proche de 230 m^2 , avec une conductivité du perméat de 13,3. Dans le cas d'une osmose inverse haute pression directe, le facteur de concentration final est plus faible (3), en raison de l'importante conductivité du rétentat qui se répercute aussi sur la qualité du perméat. Pour atteindre un FCV de 3, la surface à développer pour traiter $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de solution est proche de 60 m^2 , la conductivité du perméat est alors de 7,7.

Dans le cas du couplage (NF+OIHP), si la surface nécessaire pour l'OIHP est plus faible, cela est dû à la rétention partielle des ions par NF. Toutefois, l'étape de NF réduit déjà d'un facteur 2 (pour un FCV de 2 sur NF) le flux de perméat qui entre dans le pilote d'OI. Le flux et la conductivité étant plus faibles, la surface membranaire d'osmose inverse est diminuée. Toutefois, cette configuration obligera à mettre en place la surface nécessaire à l'étape de NF (soit 111 m^2 pour traiter $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, Tableau IV.11) et ne récupérer que 50% du flux en perméat et n'atteindre au global (en incluant l'étape de NF) un FCV de 1,66. La mise en place industrielle de cette configuration couplant NF et OIHP doit donc être justifiée, notamment au travers d'une qualité d'eau finale plus adéquate à une réutilisation.

IV.6 CONCLUSION

Ce chapitre regroupe les éléments essentiels, obtenus dans ce travail, relatifs à l'étude des performances des opérations de NF et OI pour un traitement final de digestats clarifiés par ultrafiltration 300 kDa.

Sur le plan de la sélectivité, il a été montré que ces opérations permettaient d'éliminer une très grande part de la fraction organique de l'eau traitée (supérieure à 90%) avec une élimination quasi totale de la couleur.

Pour l'élimination des composés ioniques minéraux, les performances de la membrane d'osmose inverse haute pression (OIHP) sont significatives (avec plus de 95% d'abattement de la conductivité électrique CE) et une rétention en ions peu dépendante de la nature de l'ion considérée et de l'origine du digestat.

Pour les membranes de nanofiltration NF et d'osmose inverse basse pression OIBP, les performances sur la rétention des ions minéraux sont toutefois dépendantes et de l'ion considéré et de l'origine du digestat, avec des diminutions globales de conductivité variant de 30 à 85% selon la membrane choisie et le digestat considéré.

Une neutralisation des digestats montre une augmentation de la rétention des cations mais une présence qui peut être importante de l'anion associé à l'acide dans les rétentats mais aussi dans les perméats.

Le rôle du facteur de concentration est un paramètre clé. Son augmentation provoque une augmentation quasi linéaire de la conductivité électrique dans le rétentat mais aussi une augmentation sensible de CE dans le perméat selon le type de membrane et l'origine du digestat.

Sur le plan de la perméabilité, il est montré qu'elle dépend directement de la conductivité électrique mais aussi probablement de la nature des ions présents dans la solution à traiter, donc de son origine. Ainsi le facteur FCV imposé aura un rôle direct sur la perméabilité de la membrane considérée et sur la surface à mettre en œuvre pour récupérer un volume souhaité d'eau traité. Un mode tangentiel de séparation montre des perméabilités membranaires significativement plus importantes qu'en mode frontal.

A surface de filtration imposée, le flux de perméat obtenu augmente avec la température et avec la pression effective imposée, différence entre pression transmembranaire (PTM) et pression osmotique ($\Delta\Pi$). Notons que cette dernière augmente avec la CE et qu'ainsi, à PTM imposée, la pression effective diminue avec la CE et avec le FCV.

Dans les conditions de ce travail réalisé avec des unités pilotes de laboratoire, une diminution de la perméabilité a pu être observée (i) par rapport à la perméabilité à l'eau probablement par le fait de la mise en place d'une couche de polarisation en raison de concentrations élevées en ions et matière organique soluble dans les solutions à traiter, mais aussi (ii) par le fait de l'apparition d'un colmatage par dépôt de surface en cours d'opération. Dans tous les cas, ce colmatage est apparu réversible par simple rinçage à l'eau des membranes. L'observation du dépôt de surface par MEB et EDX a montré la présence d'un dépôt très fin en surface, dont l'épaisseur était assez proche de la surface de la couche active de la membrane, pouvant contenir des espèces bactériennes (probablement liées à la durée de stockage longue des échantillons avec de fréquents retours à température ambiante pour des analyses et des essais de séparation) et des dépôts minéraux constitués d'agglomérats divers.

Les estimations de besoins en énergie de ces opérations montrent des valeurs dépendantes directement des pressions transmembranaires exercées, mais ces valeurs peuvent être plus ou moins significativement augmentées par les conditions de recyclage nécessaires à un mode tangentiel de séparation.

La surface membranaire apparaît directement dépendante du flux de suspension à traiter, de la perméabilité membranaire et de la pression effective de travail. Les deux derniers critères sont des fonctions inverses de la conductivité dans le rétentat. La surface membranaire à mettre en place sera donc directement dépendante de la nature du digestat, du FCV imposé et de la sélectivité de la membrane. Selon le FCV à atteindre une OIHP directe sur le digestat clarifié peut se justifier au regard des surfaces à développer, mais les rétentats très chargés en Sodium et Chlorures ne seront pas forcément valorisables sans traitement d'affinage. A l'inverse, une étape préliminaire de séparation par NF permet de mieux équilibrer les termes en ions indésirables. Le perméat de NF gardant une conductivité élevée, il doit alors être associé avec l'OIHP pour permettre un rejet en milieu naturel (deminéralisation significative). Ensuite, il faut, avec le rétentat de NF, concentrer les ions d'intérêt dans une saumure. Il faudra alors analyser avec attention des FCV globaux atteints et les surfaces membranaires à mettre en œuvre.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE

La valorisation des déchets d'élevage apparaît comme un enjeu très important, d'une part, pour maîtriser leur impact environnemental lors du retour vers le sol, d'autre part, pour trouver des solutions pertinentes lors d'excédents structurels azotes. Les principales actions concernent :

1. l'augmentation de la surface épandable
2. les traitements des déjections (nitrification-dénitrification des lisiers principalement)
3. le transfert des effluents d'élevage vers des cantons hors ZES
4. la production d'énergie et de fertilisants normalisés

En effet, si la logique aurait voulu que chaque élevage soit accompagné de surfaces agricoles suffisantes (Solution 1) pour permettre un retour au sol idéal (en fonction de la saisonnalité et des besoins des plantes associés), il faut maintenant trouver des solutions pérennes où un retour sur investissement est attendu (Solution 4).

Au regard du contenu très concentré en matière organique biodégradable de ces déchets, la première étape de traitement plébiscité est la digestion anaérobie qui permet notamment de transformer une part importante de la fraction organique en biogaz d'intérêt. Cette digestion n'est toutefois pas favorable à l'élimination des composés azotés qui repose sur des opérations biologiques de nitrification – dénitrification. Cependant, ce chemin réactionnel est difficile à conduire du fait des concentrations élevées (C, N,...) dans les digestats, et n'est pas intellectuellement satisfaisant dans la mesure où il faut dépenser de l'énergie pour transformer l'azote en azote atmosphérique. Les procédés membranaires apparaissent alors comme une solution à cette problématique. Leur sélectivité est essentiellement liée au seuil de coupure des membranes choisies. Leur fonctionnement est robuste et intensif et la membrane permet d'une part, de rejeter une fraction de l'effluent dans le milieu naturel (faible impact environnemental : le perméat) tout en concentrant, dans l'autre, les composés d'intérêt (Fertilisants : le Rétentat). Deux opérations conduites en série ont ainsi été choisies, la première est une opération de clarification sur membranes d'ultrafiltration (UF) (1, 8, 50 et 300 kDa), la seconde est une opération d'extraction d'eau – concentration des fractions minérales solubles par nanofiltration (NF), et/ou osmose inverse basse pression (OIBP) et haute pression (OIHP).

Les résultats préliminaires de caractérisation soulignent des compositions de digestats très différentes selon leur origine agronomique, que ce soit en termes de concentration en matière organique et minérale mais aussi en termes de comportement rhéologique, voire au regard de la présence de composés grossiers, filaments et autres éléments divers (poils, sable...). La mise en œuvre d'une séparation sur membranes impose alors un prétraitement des effluents après digestion, par séparation mécanique incluant tamisage ou centrifugation selon les caractéristiques du digestat.

D'une façon générale, la viscosité des digestats, augmente avec leur concentration, et impose le choix du mode opératoire pour l'opération de clarification. En effet, les digestats sont apparus comme des suspensions visco-élastiques, propriété favorable à une séparation en mode tangentiel (viscosité diminuant avec le gradient de vitesse local) tout à fait en adéquation avec une clarification de suspensions très concentrées comme le sont les digestats.

L'étude de **l'étape de clarification** a montré une rétention totale de la fraction particulaire (qui peut donc engendrer une désinfection significative du perméat). Une rétention importante de la fraction organique, 80 et 95%, a été obtenue, la valeur dépendant toutefois de l'origine du digestat mais aussi du seuil de coupure choisi de la membrane d'UF même si ce dernier critère n'est pas toujours significatif, sauf au travers de la couleur du perméat (marron foncé avec UF 300 kDa à jaune pour UF 1 kDa). Comme attendu, la rétention des fractions minérales solubles est restée négligeable. Une baisse significative de la perméabilité membranaire est toujours observée dès le début de l'opération, elle est d'autant plus élevée que le seuil de coupure de la membrane est élevé. Le colmatage membranaire est apparu principalement lié à un phénomène externe d'accumulation de composés au voisinage de 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 de leur forte concentration en fraction organique colloïdale. D'une façon générale, la **perméabilité membranaire** obtenue en cours d'opération est apparue comme une **fonction inverse** de la concentration en **DCO dans le rétentat**, cette perméabilité 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 de clarification. Notons que pour la membrane 300 kDa, l'augmentation de la PTM au-

delà de 0,3 bar n'a pas permis d'augmenter le flux de perméation, par ailleurs, un conditionnement physico-chimique ne s'avère positif qu'en présence de doses importantes de réactifs chimiques. Enfin, le coût énergétique pour le fonctionnement de l'opération apparaît très lié à la circulation tangentielle du rétentat au voisinage de la membrane, **le rapport Q_R/Q_P** est ainsi le **critère dominant le bilan énergétique**. Il est important de noter que ce rapport, à vitesse tangentielle imposée, apparaît d'autant plus important que la perméabilité de la membrane est faible (et donc que la DCO dans le rétentat et le FCV sont élevés).

L'étude des **opérations de NF et OI** a été réalisée sur les digestats clarifiés par ultrafiltration 300 kDa. Il a été montré que ces opérations permettaient d'éliminer une très grande part de la fraction organique résiduelle (rétention supérieure à 93%) avec une élimination quasi totale de la couleur. Pour retenir les composés ioniques minéraux, les performances de la membrane d'osmose inverse haute pression sont significatives (avec plus de 95% d'abattement de la conductivité électrique CE) et une rétention en ions peu dépendante de la nature de l'ion considérée et de l'origine du digestat. A l'inverse, pour les membranes de nanofiltration et d'osmose inverse basse pression, les performances sur la rétention des ions minéraux sont toutefois dépendantes de l'ion considéré et de l'origine du digestat. Le mode tangentiel de séparation montre des perméabilités membranaires significativement plus importantes qu'en mode frontal. Sur le plan de la rétention, le facteur de concentration volumique est aussi un paramètre important. Son augmentation provoque une augmentation de l'accumulation de composés ioniques au voisinage de la membrane, une possibilité de précipitation des sels mais aussi une augmentation sensible de la conductivité dans le perméat, selon le type de membrane et l'origine du digestat. La **perméabilité des membranes** est apparue **dépendante de la conductivité** des solutions à traiter mais aussi probablement de la nature des ions présents, donc de l'origine de la solution. Le **FCV** imposé a ainsi un **rôle direct sur la perméabilité** de la membrane considérée, son augmentation provoque aussi une augmentation de la pression osmotique de la solution à traiter et l'accumulation de composés ioniques au voisinage de la membrane est plus intense avec une possibilité de précipitation des sels. La valeur de la conductivité de la solution à traiter, dépendante de l'origine du digestat et du FCV imposé, va donc imposer la valeur de perméabilité de la membrane et donc le dimensionnement de l'unité. Des estimations de besoins en énergie de ces opérations montrent des valeurs dépendant directement des pressions transmembranaires exercées mais ces valeurs

peuvent être plus ou moins significativement augmentées par les conditions de recyclage nécessaires à un mode tangentiel de séparation.

Quelles que soient les opérations membranaires ciblées, la composition initiale du digestat et son comportement rhéologique sont des éléments importants à prendre en considération pour envisager la mise en œuvre de ces opérations. Pour les opérations de concentration des composés ioniques, la **salinité initiale des solutions et le FCV** choisis sont aussi les **critères dominants** pour (i) le choix de la sélectivité membranaire vis-à-vis des ions ciblés et (ii) le **dimensionnement de l'unité**. L'intérêt de l'osmose inverse haute pression apparaît clairement pour la qualité du perméat final, l'intérêt de la NF peut être réel pour récupérer des ions d'intérêt sous faible dépense énergétique. Le couplage NF et OIHP présente aussi une solution originale pour la récupération sélective de formes ioniques d'intérêt et la production d'une eau finale à minéralisation contrôlée.

PERSPECTIVES

Les digestats sont une ressource non conventionnelle d'amendement organique et de fertilisants minéraux. Afin d'améliorer la situation environnementale, de permettre et accompagner le développement économique de ces filières, il est nécessaire :

- D'améliorer les outils de caractérisations : Phase soluble, colloïdale et particulaire des digestats. Afin d'ajuster les filières de traitement au plus près des composés d'intérêt mais aussi afin de prédire les devenir et les risques de précipitations des sels lors des étapes de concentrations des rétentats.

- De définir une qualité d'usage de l'eau en vue de sa restitution dans le milieu récepteur via un système d'irrigation : Toxicité et seuils limites des composés indésirables, valeurs maximales admissibles en nutriments afin d'ajuster la filière de traitement et de rendre au milieu récepteur local une fraction liquide prépondérante.

- De chiffrer les coûts d'investissement et de fonctionnement des unités industrielles afin de construire une filière de traitement qui soit réellement durable, rentable et qui bénéficie de l'homologation de ses co-produits (matière fertilisante, matière amendante, rejet sur place : via irrigation ou cours d'eau).

- Analyser aussi le contenu des rétentats et perméats en termes de micropolluants organiques, voire métaux lourds pour conclure de l'innocuité et de l'intérêt agronomique des telles solutions.

L'étude énergétique a pointé du doigt les besoins d'écoulement tangentiel et d'énergie associée afin de limiter le colmatage. Ainsi, pour l'étape de clarification, il est évident que des opérations de clarification par membranes tournantes (en place d'une circulation de la suspension au voisinage des membranes) pourraient être une solution originale pour travailler sur des suspensions aussi visqueuses et concentrées sans imposer des dépenses énergétiques trop excessives. Dans tous les cas toutefois, la concentration en fraction organique colloïdale au voisinage de la membrane et le FCV ciblé peuvent être les critères déterminants du dimensionnement de l'unité. En ce sens, il est important aussi que ce travail puisse être poursuivi

et interprété en appui avec des résultats obtenus au stade industriel ce qui validerait les performances que nous avons obtenues à l'échelle du laboratoire. De même, il semble important de travailler sur le consortium Eau/Sol/Plante afin de définir une qualité d'eau pour un retour local via un système d'irrigation de la fraction liquide « épurée » des digestats. Cette nouvelle qualité d'eau permettra de fixer les curseurs de la filière de post-traitement des digestats.

Production scientifique

➤ **PUBLICATION**

- **Carretier S.**, Lesage G., Grasmick A., Heran M. (2014). Water and nutrients recovering from livestock manure by membrane processes.

➤ **COMMUNICATIONS ORALES**

➤ **ACTI : Communications avec actes dans un congrès international**

- **Carretier Séverine**, Lesage Geoffroy, Heran Marc, (2013). Nutrient recovery from biogas plant digestate. Can membrane be useful? *Winery 2013, 6th IWA International Specialized Conference on Sustainable Viticulture, Viticulture and winery wastes: environmental impact and management*, Narbonne, France, 26-30 Mai 2013.
- **Carretier Séverine**, Lesage Geoffroy, Heran Marc, (2013). Water and nutrients recovering from livestock manure by membrane processes. *7th IWA Specialised Membrane Technology Conference and Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse*, Toronto, Canada, 25-29 Août 2013.
- **Carretier Séverine**, Lesage Geoffroy, Grasmick Alain, Heran Marc (2013). Water and molecules of interest recovering from anaerobic digestate by membrane-based technology. *Symposium: "Membranes for liquid separation and water treatment: Environmental applications and future perspectives"*, Torino, Italie, 10-11 Octobre 2013.

➤ **COM : Communication orale dans un congrès national**

- **Carretier Séverine**, Lesage Geoffroy, Grasmick Alain, Heran Marc (2013). Influence du facteur de concentration en ultrafiltration. *XIV^{ème} Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP)*, Lyon, France, 8-10 Octobre 2013.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abidi A., Gherraf N., Ladjel S., Rabiller-Baudry M., Bouchami T. *Arabian Journal of Chemistry* 2011

ADEME, "Les déchets en chiffres" 2007

ADEME (rapport final), *Méthanisation agricole et utilisation de cultures énergétiques en codigestion*, décembre 2009

AFNOR NF T 90-101-1988: essais des eaux : détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) : norme française

AFNOR NFT 90.105 : MES

AFNOR NFT 90.029 : MVS

Aimar P., Bacchin P., Maurel A. Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT). Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité. *Techniques de l'ingénieur* 2010, J2790v2, 1-19

Al-Amoudi A., Williams P., Mandale S., Lovitt R. W. Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability. *Separation and purification technology* 2007, 54(2), 234-240

Alexander V. Semenov, Leo van Overbeek, Aad J. Termorshuizen, Ariena H.C. van Bruggen. Influence of aerobic and anaerobic conditions on survival of *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella enterica* serovar Typhimurium in Luria–Bertani broth, farm-yard manure and slurry. *Journal of Environmental Management* 2011, 92 (3) 780-787

Al-Rammah A. The application of acid free antiscalant to mitigate scaling in reverse osmosis membranes. *Desalination* 2000, 132(1), 83-87

Al Seadi T., Lukehurst C. Quality management of digestate from biogas plants used as fertiliser. *IEA Bioenergy*, Task 2012

Al Seadi T., Nielsen B. H. Manure based biogas System-Danisch experience. *Organic Diversion Symp.2002, Ontario* Vol. 1, 1-15

Alvarez V., Alvarez S., Riera F. A., Alvarez R. Permeate flux prediction in apple juice concentration by reverse osmosis. *Journal of Membrane Science* 1997, 127(1), 25–34

Álvarez J. A., Otero L., Lema J. M., Omil F. The effect and fate of antibiotics during the anaerobic digestion of pig manure. *Bioresource technology* 2010, 101(22), 8581-8586

Alvarez S., Riera F. A., Alvarez R., Coca J. Permeation of apple aroma compounds in reverse osmosis. *Separation Purification Technology* 1998, 14(1–3), 209–220

Amin M. M., Zilles J. L., Greiner J., Charbonneau S., Raskin L., Morgenroth E. Influence of the antibiotic erythromycin on anaerobic treatment of a pharmaceutical wastewater. *Environmental science & technology* 2006, 40(12), 3971-3977

Amlinger F., Peyr S., Cuhls C. Green house gas emissions from composting and mechanical biological treatment. *Waste Management & Research* 2008, 26(1), 47-60

Anderson J. L., Malone D. M. Mechanism of osmotic flow in porous membranes. *Biophysical journal* 1974, 14(12), 957-982

Andrade L.H., Mendes F.D.S., Espindola J.C., Amaral M.C.S. Nanofiltration as tertiary treatment for the reuse of dairy wastewater treated by membrane bioreactor. *Separation and Purification Technology* 2014, 126, 21–29

Andriamirado L., Asensi D., Baig S., *et al.*, Memento technique de l'eau. 2005 Degremont SUEZ. Degremont SUEZ Tome 1, 293-296

APHA 1995 Standard Methods of Examination of Water and Waste Water (19th edition). American Public Health Association, Washington, D.C.

Archer D.B., Kirsop B.H. The microbiology and control of anaerobic digestion. *Anaerobic digestion : A waste treatment technology* 1990 Wheatley A. Eds. 31 Elsevier Applied Science p.43-89.

Arikan, O. A. Degradation and metabolization of chlortetracycline during the anaerobic digestion of manure from medicated calves. *Journal of hazardous materials* 2008, 158(2), 485-490

Arikan O., Mulbry W., Ingram D., Millner P. Minimally managed composting of beef manure at the pilot scale. Effect of manure pile construction on pile temperature profiles and on the fate of oxytetracycline and chlortetracycline. *Bioresource Technology* 2009, 100(19), 4447-4453

Arikan O., Mulbry W., Rice C. Management of antibiotic residues from agricultural sources. Use of composting to reduce chlortetracycline residues in beef manure from treated animals. *Journal of Hazardous Materials* 2009, 164(2–3), 483-489

Asatekin A., Menniti A., Kang S., Elimelech M., Morgenroth E., Mayes A. M. Antifouling nanofiltration membranes for membrane bioreactors from self-assembling graft copolymers. *Journal of membrane science* 2006, 285(1), 81-89

Aust M. O., Thiele-Bruhn S., Eckhardt K. U., Leinweber P. Composition of organic matter in particle size fractionated pig slurry. *Bioresource technology* 2009, 100(23), 5736-5743

Balat M., Balat, H. Biogas as a renewable energy source—a review. *Energy Sources* 2009, Part A, 31(14), 1280-1293

Ballay D., Catroux G. Possibilities of reducing nuisances and pollution caused by pig farms. *Agronomic annals* 1974, 25(2-3), 351-381

Bangerth F. Calcium-related physiological disorders of plants. *Annual review of phytopathology* 1979, 17(1), 97-122

Banks C. J., Salter A. M. Potential of anaerobic digestion for mitigation of greenhouse gas emissions and production of renewable energy from agriculture: barriers and incentives to widespread adoption in Europe. *Water Science and Technology* 2007, 55(10), 165-173

Béline F., Boursier H., Daumer M.L., Guiziou F., Paul E., *Bioresource Technology* 2007, 98(17), 3298-3308

Béline F; Martinez J. Nitrogen transformations during biological aerobic treatment of pig slurry: effect of intermittent aeration on nitrous oxide emissions. *Bioresource Technology* 2002, 83, 225–228

Bellona C., Drewes J. E., Xu P., Amy G. Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—a literature review. *Water Research* 2004, 38(12), 2795-2809

Bellona C., Drewes J. E. Viability of a low-pressure nanofilter in treating recycled water for water reuse applications: a pilot-scale study. *Water Research* 2007, 41(17), 3948-3958

Bellona C., Marts M., Drewes J. E. The effect of organic membrane fouling on the properties and rejection characteristics of nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* 2010, 74(1), 44-54

Bendick J., Reed B., Morrow P., Carole T. Using a high shear rotary membrane system to treat shipboard wastewaters: Experimental disc diameter, rotation and flux relationships. *Journal of Membrane Science* 2014, 462, 178-184

Boldrin A., Andersen J. K., Møller J., Favoino E., Christensen T. H. Composting and compost utilization: accounting of greenhouse gases and global warming contributions. *Waste Management & Research* 2009

Bourgeois K.N., Darby J.L., Tchobanoglous G., Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness, *Water Res.* 2001 34(1) 77–90

Bouwman A. F., Booij, H. Global use and trade of feedstuffs and consequences for the nitrogen cycle. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 1998, 52(2-3), 261-267

Bradford S. A., Torkzaban S., Walker S. L. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media. *Water Research* 2007, 41(13), 3012-3024

Bretagne environnement 2006, Chiffres clés de l'environnement en Bretagne (2005). Tech. Rep. Bretagne environnement

Burton C.H., *Livestock science* 2007, 112(3), 208-216

Burton C.H., Turner C. Manure management. Treatment strategies for sustainable agriculture. Silsoe Research Institute, Bedford, UK, 2003

Chadwick V. S., Chen W., Shu D., Paulus B., Bethwaite P., Tie A., Wilson I. Activation of the mucosal immune system in irritable bowel syndrome. *Gastroenterology* 2002, 122(7), 1778-1783

Chantigny M. H., Rochette P., Angers D. A., Bittman S., Buckley K., Massé D., Gasser M. O. Soil nitrous oxide emissions following band-incorporation of fertilizer nitrogen and swine manure. *Journal of environmental quality* 2010, 39(5), 1545-1553

Charrada R.B. Le lac de Tunis après les aménagements. Paramètres physico-chimiques en relation avec la croissance des macroalgues. 1992 *Marine Life* 1, 29-44

Chau L. H. Biodigester effluent versus manure from pigs or cattle as fertilizer for production of cassava foliage (*Manihot esculenta*). *Livestock Research for Rural Development* 1998, 10(3)

Chelme-Ayala P., El-Din M. G., Smith R., Code K. R., Leonard J. Advanced treatment of liquid swine manure using physico-chemical treatment. *Journal of hazardous materials* 2011, 186(2), 1632-1638

Choi J. H., Fukushi K., Yamamoto K. A study on the removal of organic acids from wastewaters using nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* 2008, 59(1), 17-25

Chon K., Cho J., Shon H. K., Chon K. Advanced characterization of organic foulants of ultrafiltration and reverse osmosis from water reclamation. *Desalination* 2012, 301, 59-66

Chon K., Cho J., Shon H.K. A pilot-scale hybrid municipal wastewater reclamation system using combined coagulation and disk filtration, ultrafiltration, and reverse osmosis: Removal of nutrients and micropollutants, and characterization of membrane foulants. *Bioresource Technology* 2013, 141, 109-116

Cicek, N. A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. *Canadian Biosystems Engineering* 2003, 45, 6-37

Club Biogaz, *Guide de bonnes pratiques pour les projets de méthanisation*, décembre 2011

CORPEN., 1998. Programme d'action pour la maîtrise des rejets de phosphore provenant des activités agricoles 85p

CORPEN, 2003. Estimation des rejets d'azote - phosphore - potassium - cuivre et zinc des porcs. Influence de la conduite alimentaire et du mode de logement des animaux sur la nature et la gestion des déjections produites. Comité d'orientation pour des pratiques agricoles respectueuses de l'environnement, France

Côté P., Buisson H., Praderie M. Immersed membranes activated sludge process applied to the treatment of municipal wastewater. *Water Science and Technology* 1998, 38(4), 437-442

Côté D., Grenier M., Gasser M. O. Caractérisation des volumes et des concentrations en éléments fertilisants des effluents d'élevages de poulettes et de poules pondeuses: rapport de recherche à l'attention du Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec 2006, CRAAQ. [Québec]: Institut de recherche et de développement en agroenvironnement

Dach H. Thèse : « Comparaison des opérations de naofiltration et d'osmose inverse pour le dessalement sélectif des eaux saumâtres » : de l'échelle du laboratoire au pilote industriel 2008

Da Silva-Deronzier Da Silva, G. Eléments d'optimisation du transfert d'oxygène par aération en fines bulles et agitation séparée en chenal d'épuration 1994 (Doctoral dissertation)

De Baere L., Mattheeuws B. State-of-the-art 2008—anaerobic digestion of solid waste. *Waste management world* 2008, 9(4), 1-8

Delphos P. J., Wesner, G. M. Mixing, coagulation, and flocculation. *Water treatment plant design* 2005

Dolliver H., Gupta S., Noll S. Antibiotic degradation during manure composting. *Journal of environmental quality* 2008, 37(3), 1245-1253

Dreywood R. Analysis of sugar. *Ind. Eng. Chem. Anal.* 1946, 18, 499-503

Duan J., Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science* 2003, 100, 475-502

Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J.K., Rebers P.A., Smith F., Colorimetric method for determination of sugars and related substances, *Analytical Chemistry* 1956, 28, 350-356

Du Preez J., Norddahl B., Christensen, K. The BIOREK® concept: a hybrid membrane bioreactor concept for very strong wastewater. *Desalination* 2005, 183(1), 407-415

Duxbury J.M. The significance of agricultural sources of greenhouse gases. *Fertilizer Research* 1994, 38, 151-163

Edeline F. L'épuration biologique des eaux. *Théorie et technologie des réacteurs*. CEDEBOC 1997 Editeur, Paris.

Edelmann W., Schleiss K. *Ökologischer, energetischer und ökonomischer Vergleich von Vergärung, Kompostierung und Verbrennung fester biogener Abfallstoffe*. Bundesamt für Energie 2001

EEA, E. E. A. (2008). "Better management of municipal waste will reduce greenhouse gas emissions." Support document to EEA Briefing 2008/01

Elmaleh S., Abdelmoumni L. Cross-flow filtration of an anaerobic methanogenic suspension. *Journal of membrane science* 1997, 131(1), 261-274

El-Mashad H. M., Van Loon W. K., Zeeman G., Bot G. Rheological properties of dairy cattle manure. *Bioresource technology* 2005, 96(5), 531-535

Fablet C., Madec F. Proteines de la phase aigue de l'inflammation chez le porc: Intérêt en santé animale et en sante publique vétérinaire. *Revue de Médecine Vétérinaire* 2009, 160(1), 28

Fardeau J. C. Le phosphore assimilable des sols : sa représentation par un modèle fonctionnel à plusieurs compartiments. *Agronomie* 1993, 13(4), 317-331

Fardeau J. C., Martinez J. Épandages de lisiers: conséquences sur le phosphore biodisponible et sur la concentration de quelques cations dans la solution du sol. *Agronomie* 1996, 16(3), 153-166

Favoino E. Strategies for the management of biowaste in the EU - optimising the C-cycle 2008. Communication at the ECN/Orbit Workshop 2008 The future for Anaerobic Digestion of Organic Waste in Europe

Flotats X., Bonmatí A., Fernández B., Magrí A. Manure treatment technologies: On-farm versus centralized strategies. NE Spain as case study. *Bioresource Technology* 2009

Frolund B., Griebe T., Nielsen P. H., *Applied Microbiology Biotechnology* 1995, 43(755-761)

Frølund B., Palmgren R., Keiding K., Nielsen P. H. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin. *Water Research* 1996, 30(8), 1749-1758

Fugère R., Investigation of the methanol biological phosphorus removal phenomén. Thèse 2007, Université Colombie-Britannique

Fugère R., Mameri N., Gallot J.E., Comeau Y. Treatment of pig farm effluents by ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 2005, 255, 225-231

Fukutani K., Ogawa H. Comparison of membrane's suitability and effect of operating pressure for juice concentration by reverse osmosis. Nippon Shokuhin Kogyo Gakkai shi. *Journal of Japanese Society of Food Science and Technology* 1983

Fukutani K., Ogawa H. Juice concentration by reverse osmosis and membrane properties relating to permeability of juice components [satsuma mandarine juice]. *Journal of Japanese Society of Food Science and Technology* 1983

Gagnon, A. N., Dulac, G. C., Marsolais, G., Lussier, G., & Marois, P. Maladies porcines à étiologie virale dans la province de Québec. II. Gastro-entérite transmissible. *The Canadian Veterinary Journal* 1974, 15(11), 316

Gagné C. Organisation des filières animales et environnement. Vingt ans après la directive nitrates. *Productions Animales* 2012, 25(4), 375

Ganière J. P. Importance et hiérarchisation des zoonoses en France: le point de vue vétérinaire. *Epidémiol et santé anim* 2004, 46, 27-32

Garcia A., Yang R., Jin Y., Walker B., Nguyen T. Q. Structure-function relationships of conjugated polyelectrolyte electron injection layers in polymer light emitting diodes. *Applied Physics Letters* 2007, 91(15), 153502

Garcia M. C., Szogi A. A., Vanotti M. B., Chastain J. P., Millner P. D. Enhanced solid-liquid separation of dairy manure with natural flocculants. *Bioresource technology* 2009, 100(22), 5417-5423

Gartiser S., Urich E., Alexy R., Kümmerer K. Anaerobic inhibition and biodegradation of antibiotics in ISO test schemes. *Chemosphere* 2007, 66 (10) 1839-1848

Gerardo M. L., Zacharof M. P., Lovitt R. W. Strategies for the recovery of nutrients and metals from anaerobically digested dairy farm sludge using cross-flow microfiltration. *Water research* 2013

Giesen A. Crystallisation process enables environmental friendly phosphate removal at low costs. *Environmental Technology* 1999, 20(7), 769-775

Gigliotti G., Kaiser K., Guggenberger G., Haumaier L. Differences in the chemical composition of dissolved organic matter from waste material of different sources. *Biology and Fertility of Soils* 2002, 36(5), 321-329

Giovanni R. : Azote et phosphore d'origine animale en Bretagne et nouvelles références CORPEN des bovins, Rapport au Conseil scientifique de l'Environnement de Bretagne du 7 avril 2000, Laboratoire d'Ecobiologie et de Qualité des Hydrosystèmes Continentaux, INRA, 65, rue de Saint-Brieuc, F-35042 Rennes cedex

Giovanni R. Estimation de la production annuelle de phosphore d'origine animale en Bretagne en 2000 dont le total représente près de 62 700 tonnes de P 2002, 170, 123-140

Giusquiani P. L., Concezzi L., Businelli M., Macchioni A. Fate of pig sludge liquid fraction in calcareous soil: agricultural and environmental implications. *Journal of Environmental quality* 1998, 27(2), 364-371

Glucina K., Alvarez A., Laine J. M. Assessment of an integrated membrane system for surface water treatment. *Desalination* 2000, 132(1), 73-82

Gong H., Yan Z., Liang K.Q., Jin Z.Y., Wang K.J., *Desalination* 2013, 326, 30-36

Grasmick A., Diaz J.F., Lasserre J.C., Bouisson X. Essais de nanofiltration dans le traitement des effluents vinicoles. *Revue Française d'oenologie* 1995, 35(152), 53-55

Hamscher, G. (2009, August). Veterinary drugs in the environment: current knowledge and challenges for the future. In *Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics* (Vol. 32, pp. 24-25). COMMERCE PLACE, 350 MAIN ST, MALDEN 02148, MA USA: WILEY-BLACKWELL PUBLISHING, INC

Hao X., Benke M. B., Li C., Larney F. J., Beauchemin K. A., McAllister T. A. Nitrogen transformations and greenhouse gas emissions during composting of manure from cattle fed diets containing corn dried distillers grains with solubles and condensed tannins. *Animal Feed Science and Technology* 2011, 166, 539-549

Hao X., Chang C., Larney F. J., Travis G. R. Greenhouse gas emissions during cattle feedlot manure composting. *Journal of Environmental Quality* 2001, 30(2), 376-386

Hasar H., Kınacı C., Ünlü A. Production of non-biodegradable compounds based on biomass activity in a submerged ultrafiltration hollow fibre membrane bioreactor treating raw whey. *Process biochemistry* 2004, 39(11), 1631-1638

Her N., Amy G., Plottu-Pecheux A., Yoon Y., Identification of nanofiltration membrane foulants. *Water Res.* 2007, 41, 3936–3947

Hermia, J. Constant pressure blocking filtration law application to powder-law non-Newtonian fluid. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1982, 60, 183-187

Hersener J. L., Meier U., Dinkel F. Ammonia from manure slurry and measures for its reduction-in particular in connection with fermentation. Arge Bamin c/o Ingenieurbuero Hersener, Wiesendangen (Switzerland) 2002. Funding organisation: Swiss Federal Office of Energy, Berne (Switzerland).

Heuer H., Schmitt H., Smalla K. Antibiotic resistance gene spread due to manure application on agricultural fields. *Current opinion in microbiology* 2011, 14(3), 236-243

Heuer H., Solehati Q., Zimmerling U., Kleinedam K., Schloter M., Müller T., Smalla K. Accumulation of sulfonamide resistance genes in arable soils due to repeated application of manure containing sulfadiazine. *Applied and environmental microbiology* 2011, 77(7), 2527-2530

Hills D. J., Kemmerle R. L. Dewatering considerations for effluent from dairy manure anaerobic digesters. *Agricultural Wastes* 1981, 3(4), 297-310

Hjorth M., Lykkegaard Christensen M., Vittrup Christensen P., *Bioresource Technology* 2008, 99(18), 8598-8604

Hjort-Gregersen K., Christensen J., Seadi T. A., Møller H. B., Sommer S. G., Birkmose T. S., Couturier, C. Promotion of Biogas for Electricity and Heat Production in EU Countries (PROBIOGAS) 2007. The Future of Biogas in Europe III, 20

Ho J., Sung S., Effects of solid concentrations and cross-flow hydrodynamics on microfiltration of anaerobic sludge, *J. Membr. Sci.* 2009, 345, 142–147

Hoek E. M., Kim A. S., Elimelech M. Influence of crossflow membrane filter geometry and shear rate on colloidal fouling in reverse osmosis and nanofiltration separations. *Environmental Engineering Science* 2002, 19(6), 357-372

Holm-Nielsen J. B., Al Seadi T., Oleskowicz-Popiel P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource technology* 2009, 100(22), 5478-5484

Hong S. U., Miller M. D., Bruening M. L. Removal of dyes, sugars, and amino acids from NaCl solutions using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes. *Industrial & engineering chemistry research* 2006, 45(18), 6284-6288

Jaffer Y., Clark T. A., Pearce P., Parsons S. A. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research* 2002, 36(7), 1834-1842

Jiao B., Cassano A., Drioli E. Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *Journal of Food Engineering* 2004, 63(3), 303-324

Johir M.A.H., Aryal R., Vigneswaran S., Kandasamy J., Grasmick A., *Journal of Membrane Science* 2011, 374(1-2), 121–128

Jondreville C., Revy P., Dourmad J., Nys Y., Hillion S., Pontrucher F., ... Tibau J. Influence du sexe et du genotype sur la retention corporelle de calcium, phosphore, potassium, sodium, magnésium, fer, zinc et cuivre chez le porc de 25 à 135 kg de poids vif. *JOURNEES DE LA RECHERCHE PORCINE EN France* 2004, 36, 17

Jorgensen K., Jensen L. S. Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *Bioresource technology* 2009, 100, 3088-3096

Käck M. Ammoniakemissionen bei der Kompostierung separierter Feststoffe aus Flüssigmist in belüfteten Rottereaktoren 1996. Univ. Hohenheim, Inst. für Agrartechnik

Kaye C.W.C., Laby TH., Tables of Physical and Chemical Constants and Some Mathematical Functions, 14th Ed, Longman Inc., NY, USA, 1973

- Karakashev D., Schmidt J.E., Angelidaki I., *Water Research* 2008, 42(15), 4083-4090
- Kimura K., Iwase T., Kita S., Watanabe Y. Influence of residual organic macromolecules produced in biological wastewater treatment processes on removal of pharmaceuticals by NF/RO membranes. *Water research* 2009, 43(15), 3751-3758
- Kiso Y., Jung Y. J., Ichinari T., Park M., Kitao T., Nishimura K., Min K. S. Wastewater treatment performance of a filtration bio-reactor equipped with a mesh as a filter material. *Water Research* 2000, 34(17), 4143-4150
- Knapp C. W., Dolfing J., Ehlert P. A., Graham D. W. Evidence of increasing antibiotic resistance gene abundances in archived soils since 1940. *Environmental science & technology* 2009, 44(2), 580-587
- Konieczny K., Kwiecińska A., Gworek B. The recovery of water from slurry produced in high density livestock farming with the use of membrane processes. *Separation and Purification Technology* 2011, 80(3), 490-498
- Krieg H. M., Modise S. J., Keizer K., Neomagus H.W.J.P. Salt rejection in nanofiltration for single and binary salt mixtures in view of sulphate removal. *Desalination* 2005, 171(2), 205-215
- Kunz A., Steinmtz R., Ramme M., Coldebella A.; Effect of storage time on swine manure solid separation efficiency by screening. *Bioresource Technology* 2009, 100, 1815–1818
- Kupper T., Fuchs J. Compost et digestat en Suisse 2007
- Kwon O., Lee Y., Noh S. Performance of the NF-RDM (Rotary Disk Membrane) module for the treatment of landfill leachate. *Desalination* 2008, 234(1), 378-385
- Lebeau T., Lelièvre C., Buisson H., Cléret D., Van de Venter L. W., Côté, P. Immersed membrane filtration for the production of drinking water: combination with PAC for NOM and SOCs removal. *Desalination* 1998, 117(1), 219-231
- Lebègue. J. Aération et dynamique de colmatage en bioréacteur à membranes immergées: identification de grandeurs et phénomènes déterminants. Thèse Université Montpellier II, 2008
- Ledda C., Schievano A., Salati S., Adani, F. Nitrogen and water recovery from animal slurries by a new integrated ultrafiltration, reverse osmosis and cold stripping process: A case study. *Water research* 2013, 47(16), 6157-6166
- Leenheer J. A., Rostad C. E. Fractionation and characterization of organic matter in wastewater from a Swine waste-retention basin 2004. US Department of the Interior, US Geological Survey.
- Lessirard J., Quevremont P. La filière porcine française et le développement durable. *Rapport de mission pour les Ministères de l'écologie et de l'agriculture* 2008, Paris, France, 74p.+ annexes

Letterman, R. D., Amirtharajah, A., & O'Melia, C. R. (1999). Coagulation and flocculation in water quality and treatment. *McGraw-Hill, New York*

Levasseur, P. Composition et volume de lisier produit par le porc. *Données bibliographiques. Techni-Porc* 1998, 21(4), 17-24

Liu Y., Li X., Wang B., Liu S. Performance of landfill leachate treatment system with disc-tube reverse osmosis units, *Front. Environ. Sci. Eng. China* 2008 2, 24–31

Liu C., Wu X. Optimization of operation parameters in ultrafiltration process. *Journal of biotechnology* 1998, 66(2), 195-202

Loftin K. A., Adams C. D., Meyer M. T., Surampalli R. Effects of ionic strength, temperature, and pH on degradation of selected antibiotics. *Journal of environmental quality* 2008, 37(2), 378-386

Loftin K. A., Henny C., Adams C. D., Surampali R., Mormile M. R. Inhibition of microbial metabolism in anaerobic lagoons by selected sulfonamides, tetracyclines, lincomycin, and tylosin tartrate. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2005, 24(4), 782-788

López-Fernández R., Aristizábal C., Irusta R. Ultrafiltration as an advanced tertiary treatment of anaerobically digested swine manure liquid fraction: A practical and theoretical study. *Journal of Membrane Science* 2011, 375(1), 268-275

Marino P., De Ferrari G., Bechini L. Description of a sample of liquid dairy manures and relationships between analytical variables. *Biosyst. Eng.* 2008, 100, 256–265

Martinez J., Le Bozec G. Déjections porcines et problèmes environnementaux en Europe. *Cahiers Agricultures* 2000, 9(3), 181-90

Masse L., Massé D. I., Beaudette V., Muir M. Size distribution and composition of particles in raw and anaerobically digested swine manure. *Transactions-American society of agricultural engineers* 2005,48(5), 1943

Masse L., Massé D.I., Pellerin Y., The effect of pH on the separation of manure nutrients with reverse osmosis membranes. *Journal of membrane Science* 2008, 325(2), 914-919

Masse, L., Massé, D. I., Pellerin, Y., Dubreuil, J. Osmotic pressure and substrate resistance during the concentration of manure nutrients by reverse osmosis membranes. *Journal of membrane Science*, 348(1) 2010, 28-33

Mata-Alvarez J., Mace S. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* 2000, 74(1), 3-16

Maurer M., Pronk W., Larsen T. A. Treatment processes for source-separated urine. *Water research* 2006, 40(17), 3151-3166

Mbengue M., Diallo A. A., Lo F. T., Lo M. M., Diop M., Seck P. S., Thiongane Y. Réémergence de la péripneumonie contagieuse bovine au Sénégal. *Bulletin de la Société de pathologie exotique* 2013, 106(3), 212-215

Melse R W., Verdoes N. Evaluation of four farm-scale systems for the treatment of liquid pig manure. *Biosystems Engineering* 2005, 92, 47–57

Ménesguen A. Les "marées vertes" en Bretagne, la responsabilité du nitrate 2003 *Tech. Rep.* Ifremer

Merceron M. Marées vertes en Bretagne : état actuel des connaissances. In *Pollutions diffuses : du bassin versant au littoral*, Saint-Brieuc, Ploufragan (France), 23-24 Sep 1999

Michel V., Huonnic D., Maurice R., Lenotre Y., Guillam M. T., Segala C. Qualité de l'air en élevage expérimental de poules pondeuses: caractérisation des composants aériens et conséquences sur la santé humaine. *Institut National de Médecine Agricole* 2007, 63

Migliorini G., Luzzo E. Seawater reverse osmosis plant using the pressure exchanger for energy recovery: a calculation model. *Desalination* 2004, 165, 289-298

Mikkelsen L. H. The shear sensitivity of activated sludge: relations to filterability, rheology and surface chemistry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2001, 182(1), 1-14

Mikkelsen L. H., Keiding K. Physico-chemical characteristics of full scale sewage sludges with implications to dewatering. *Water research* 2002, 36(10), 2451-2462

Mohammad A.W., Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N.A., Prediction of permeate fluxes and rejections of highly concentrated salts in nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 2007, 289, 40-50

Moletta R. La digestion anaérobie: du plus petit au plus grand. *Biofutur* 1993, (119), 16-25

Moletta R. Procédés biologiques anaérobies, dans gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires *Technique et documentation* 2002-Éditions Lavoisier, Paris

Moletta R. Technologies de la méthanisation de la biomasse–Déchets ménagers et agricoles. *La méthanisation* 2008, 181-204

Moletta R., Cansell F. 2003. *Méthanisation des déchets organiques : Étude bibliographique*. Coll. « Traitement et valorisation des déchets et des sols pollués » 2003, 01-0408/1A. France, 104

Montemurro F., Ferri D., Vitti C., Tittarelli F., Sequi P. Organic amendments and mineral fertilizer in fodder crops: Effects on yield, nitrogen, phosphorus concentration and uptake. In S.

De Neve, A. Van Den Bossche, S. Heneklaus, O. Van Cleemput, G. Hoffman, & E. Schung (Eds.), *Proceedings of the 16th International Symposium of the International Scientific Centre of Fertilizer (CIEC)* (pp. 355-361) 2007. Ghent: 16–19 September, at Ghent, Belgium, Ghent University

Mrayed S. M., Sanciolo P., Zou L., Leslie, G. An alternative membrane treatment process to produce low-salt and high-nutrient recycled water suitable for irrigation purposes. *Desalination* 2011, 274(1), 144-149

Münch E. V., Barr K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water research* 2001, 35(1), 151-159

Nielsen P. H., Jahn A., Palmgren, R. Conceptual model for production and composition of exopolymers in biofilms. *Water Science and Technology* 1997, 36(1), 11-19

Nielsen V. C., Voorburg J. H. Odour prevention and control of organic sludge and livestock farming 2003. CRC Press

Nightingale E.R., Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions, *J. Phys. Chem.* 1959, 9, 1381-1387

Ognier S., Wisniewski C., Grasmick A., Characterization and modelling of fouling in membrane bioreactors, *Desalination*, 2002, 146, 141-147

Paillat J. M., Lopez-Ridaura S., Guerrin F., Van Der Werf H., Morvan T., Leterme P. Simulation de la faisabilité d'un plan d'épandage de lisier de porc et conséquences sur les émissions gazeuses au stockage et à l'épandage, 2009. In *41èmes Journées de la Recherche Porcine*

Panwar N. L., Kaushik S. C., Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011, 15(3), 1513-1524

Paugam L., Taha S., Dorange G., Jaouen P., Quéméneur F. Mechanism of nitrate ions transfer in nanofiltration depending on pressure, pH, concentration and medium composition. *Journal of membrane science* 2004, 231(1), 37-46

Paz Pérez-Sangrador M., Cristina León-Cófreces M., Acitores-Benavente M., Cruz García-González, M. Solids and nutrient removal from flushed swine manure using polyacrylamides. *Journal of environmental management* 2012, 93(1), 67-70

Peeters J. M. M., Boom J. P., Mulder M. H. V., Strathmann H. Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions. *Journal of Membrane Science* 1998, 145(2), 199-209

Pieters J.G., Neukermans G. G. J., Colanbeen M. B. A. Farm-scale membrane filtration of sow slurry. *J. Agric. Engng Res.* 1999, 73, 403-409

Pocquet M., Queinnec I., Spérandio M., Adaptation and identification of models for nitrous oxide (N₂O) production by autotrophic nitrite reduction, Proceedings 11th IWA Conference on Instrumentation, Control and Automation (ICA2013) 2013. Narbonne, France

Radjenović J., Petrović M., Ventura F., Barceló D. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. *Water Research* 2008, 42(14), 3601-3610

Reddy M. P., Shah M. T., Patolia J. S. *Salvadora persica*, a potential species for industrial oil production in semiarid saline and alkali soils. *Industrial crops and products* 2008, 28(3), 273-278

Rockström J., Kaumbutho P., Mwalley J., Nzabi A.W., Temesgen M., Mawenya L., Barron J., Mutua J., *Soil and Tillage Research* 2009, 103(1), 23-32

Rodriguez Andara A., Lomas Esteban J. M. Transition of particle size fractions in anaerobic digestion of the solid fraction of piggery manure. *Biomass and Bioenergy* 2002, 23(3), 229-235

Rodriguez-Estrada M.T., Chung S., Chinachoti P., Solids extraction of cod frame and effects on ultrafiltration of the aqueous extract, *J.Food Sci.* 1994 59(4) 799–803

Rosenberger S., Gienau T., BrüB U., Nutrient recovery from biogas digestate, 5th International Workshop, MBR for the Next Generation, 25-26 Juin 2014, Manor Ulrichshusen

Salminen E., Rintala J., Härkönen J., Kuitunen M., Högmander H., Oikari A. Anaerobically digested poultry slaughterhouse wastes as fertiliser in agriculture. *Bioresource Technology* 2001, 78(1), 81-88

Sarmah A. K., Meyer M. T., Boxall A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere* 2006, 65(5), 725-759

SCEES 1999, Statistiques agricoles annuelles, résultats de 1998, ministère de l'Agriculture et de la Pêche, Agreste, N°117

Schaep J., Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Wilms D., *Separation and Purification Technology* 1998, 14(1–3), 155-162

Schaep J., Vandecasteele C., Evaluating the charge of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 2001, 188(1), 129-136

Schmidt E., Meissl K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. *Waste Management* 2007, 27(2), 268-276

Semiat, R. Energy issues in desalination processes. *Environmental science & technology* 2008, 42(22), 8193-8201

Sfriso A., Pavoni B., Marcomini A. Macroalgae and phytoplankton standing crops in the central Venice lagoon: primary production and nutrient balance. *Science of the Total Environment* 1989, 80(2), 139-159

Sheu M. J., Wiley R. C. Preconcentration of apple juice by reverse osmosis. *Journal of Food Science* 1983, 48(2), 422-429

Shu L., Schneider P., Jegatheesan V., Johnson, J. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology* 2006, 97(17), 2211-2216

SOLAGRO. « La qualité agronomique des digestats – Synthèse » 2004

Song Y., Xu J., Xu Y., Gao X., Gao C. Performance of UF–NF integrated membrane process for seawater softening. *Desalination* 2011, 276(1), 109-116

Soudi B., Chiang C., Badraoui M., Agbani M., Marcoen J. M. Etude de l'impact de l'intensification agricole sur la qualité des sols et des eaux dans le périmètre irrigué des Doukkala (Maroc) 1995

Strauch D., Strauch D. Hygiene of animal waste management. *Animal production and environmental health* 1987, 155-202

Tang C. Y., Chong T. H., Fane A. G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: a review. *Advances in colloid and interface science* 2011, 164(1), 126-143

Tay J.-H., Jeyaseelan S., 1995. Membrane filtration for reuse of wastewater from beverage industry. *Resources, Conservation and Recycling* 15, 33-40

Teffene O. and Texier C. Les stations de traitement des effluents porcins : estimation des coûts et conséquences économiques. Pig slurry treatment plants: estimate of economic costs and consequences, Study Report ITP, *Techniporc* 2002 25(4)

Teglia C., Tremier A., Martel J. L. Characterization of solid digestates: part 1, review of existing indicators to assess solid digestates agricultural use. *Waste and Biomass Valorization* 2011, 2(1), 43-58

Thien Thu C. T., Cuong P. H., Hang L. T., Chao N. V., Anh L. X., Trach N. X., Sommer S. G. Manure management practices on biogas and non-biogas pig farms in developing countries—using livestock farms in Vietnam as an example. *Journal of Cleaner Production* 2012, 27, 64-71

Thorneby L., Persson K., Tragardh G. Treatment of liquid effluents from dairy cattle and pigs using reverse osmosis. *J. Agric. Engng Res.* 1999, 73, 159-170

Trably E. Etude et optimisation de la biodégradation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques 5HAPs) et de Polychlorobiphényles(PCBs) au cours de la digestion anaérobie et aérobie des boues urbaines contaminées 2002, *Génies des procédés*, Université Montpellier II, Montpellier, 280

Tregaro, Y. et Lossouarn, J. Dynamique de la production porcine mondiale et européenne : enjeux de localisation et de relations au territoire 2004. In Séminaire Porcherie Verte, 7-8 Décembre, La Rochelle

Tsuru T., Wada S. I., Izumi S., Asaeda M. Silica-zirconia membranes for nanofiltration. *Journal of membrane science* 1998, 149(1), 127-135

Udert K. M., Larsen T. A., Biebow M., Gujer W. Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine-collecting system. *Water Research* 2003, 37(11), 2571-2582

Ueno Y., Fujii M. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environmental Technology* 2001, 22(11), 1373-1381

Van der Bruggen B., Koninckx A., Vandecasteele C. Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solution by electrodialysis and nanofiltration. *Water Research* 2004, 38, 1347-1353

Van der Bruggen B., Vandecasteele C. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environmental pollution* 2003, 122(3), 435-445

Vanotti M. B., Hunt P. G. Solids and nutrient removal from flushed swine manure using polyacrylamides. *Transactions of the ASAE* 1999, 42(6), 1833-1840

Verdin E., Kobisch M., Labbe A., Pommier P., Theau-Audin S., Bove J. M., Saillard C. Detection de Mycoplasma Hyopneumoniae par PCR dans les conditions de la pratique? *Journées de la recherche porcine en France* 1998, 30, 405-410

Viau J. M., Normandin Y. Etude sur le traitement de polissage par osmose inverse de l'effluent de la station pilote de Saint-Elzéar pour le traitement du lisier de porc (Study on tertiary treatment by reverse osmosis of the effluent from the pilot station of St-Elzéar for swine manure treatment) 1990. Ministre de l'Environnement et de la Faune du Québec, Canada

Vu T.K.V., Tran M.T., Dang T.T.S. A survey of manure management on pig farms in Northern Vietnam. *Livestock Science* 2007, 112, 288-297

Waeger F., Delhaye T., Fuchs W. The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents. *Separation and Purification Technology* 2010, 73, 271-278

Wallace J. M., Safferman S. I. Anaerobic membrane bioreactors and the influence of space velocity and biomass concentration on methane production for liquid dairy manure. *Biomass and Bioenergy* 2014, 66, 143-150

Wang Y. J., Sun R. J., Xiao A. Y., Wang S. Q., Zhou D. M. Phosphate affects the adsorption of tetracycline on two soils with different characteristics. *Geoderma* 2010, 156(3), 237-242

Wilsenach J. A., Schuurbijs C. A. H., Van Loosdrecht M. C. M. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Water research* 2007, 41(2), 458-466

Wilsenach J. A., Van Loosdrecht M. C. Integration of processes to treat wastewater and source-separated urine. *Journal of Environmental Engineering* 2006, 132(3), 331-341

Wu M., Delai Sun D., Hwa Tay J. Effect of operating variables on rejection of indium using nanofiltration membranes. *Journal of membrane science* 2004, 240(1), 105-111

Xia M., Tao W., Shayya W., Lu Z. Passive solid-liquid separation of anaerobically digested dairy manure using two-stage filtration. *Biosystems Engineering* 2012, 111(4), 392-397

Xu H., He P., Gu W., Wang G., Shao L., 2012. Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. *Journal of Environmental Sciences* 2012, 24, 1533-1538

Xu Y. Z., Lebrun R. E. Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type. *Journal of Membrane Science* 1999, 158(1-2), 93-104

Yamagishi T., Leite J., Ueda S., Yamaguchi F., Suwa Y. Simultaneous removal of phenol and ammonia by an activated sludge process with cross-flow filtration. *Water Research* 2001, 35, 3089-3096

Yang Y. Elimination de l'azote en bioréacteur à membranes sous faible rapport DCO/N : cinétique et modélisation. Thèse IEM, *Génie des Procédés* 2014

Yang Z., Shang Y., Huang X., Chen Y., Lu Y., Chen A., Cheng R. Cationic content effects of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants on the flocculation properties. *Journal of Environmental Sciences* 2012, 24(8), 1378-1385

Yangali-Quintanilla V., Sadmani A., McConville M., Kennedy M., Amy G. Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. *Water research* 2009, 43(9), 2349-2362

Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S.A., Wert E.C., Yoon J. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination* 2007 202, 16–23

Zeikus J.G. Microbial intermediary metabolism in anaerobic digestion. *1st International symposium on anaerobic digestion* 1982. Travemünde, p. 23-35

Zhang Y., Yan L., Chi L., Long X., Mei Z., Zhang Z. Startup and operation of anaerobic EGSB reactor treating palm oil mill effluent. *Journal of Environmental Sciences* 2008, 20(6), 658-663

Zoller U., Goldenberg L. C., Melloul A. J. The “short-cut” enhanced contamination of the Gaza Strip coastal aquifer. *Water Research* 1998, 32(6), 1779-1788

ANNEXES

Annexe II.1 : Digestats liquides étudiés

Tableau A.II. 1 : Compositions des différents prélèvements de digestats liquides

Date de prélèvement		Intrants dans la période précédant le prélèvement			Quantité journalière d'alimentation	Temps de séjour moyen	Production de biogaz
AGRI 1	nov-11	Fumier (robotages engraissement taurillons) 15 T	Issue de céréales 2 T	Eau/lisier 2 T		60 j	62 à 68 m ³ .h ⁻¹
	févr-12	15 T	2 T	2 T	19 T.j ⁻¹	60 j	
	avr-12	15 T	2 T	2 T	19 T.j ⁻¹	60 j	
AGRI 2	mai-12	Solides divers (ensilage, fumier suite, issues de céréales, déchets de supermarché, fumier de cheval, oignon) 8 à 13 T.j ⁻¹ (fumier bovin 4,5, ensilage sorgho + fleur d'oignons 1,8, carottes, fruits et légumes GMS 0,5, pâte à papier (0,8 à 5), issues de céréales (0,25))	Lisier de porc 13,2 m ³ .j ⁻¹	Lisier bovin 19 m ³ .j ⁻¹	Liquides extérieurs IAA 5 m ³ .j ⁻¹	8 à 13 T.j-1 solide + 37 m ³ liquide	30 j
	juil-12	9,2 T.j ⁻¹ (fumier bovin 3, pâte à papier 5, ensilage 0,2, issue de blé 0,5, carottes 0,5)		54 m ³ .j ⁻¹	13,2 m ³ .j ⁻¹	9,2 T.j-1 solide + 67 m ³ liquide	30 j
TERR	mars-12	Lisier de porc 47%	Boues physico-chimique (abattoir) 27%	Boues grasses (IAA) 14%	Matières stercoraires 12%	100 T.j-1	48300 kWh.j ⁻¹
BIOD	nov-11	FFOM /	Déchets verts /	Déchets IAA x (yahourts, patés animaux)	Graisses alimentaire 0%	85 T.j ⁻¹	20 j
	févr-12	/	/	x (yahourts, patés animaux)	0%	45 T.j ⁻¹	26 j
	mai-12	64,10%	15,50%	16,10%	4,30%	70 T.j ⁻¹	20 j
	juil-12	45%	39,40%	12,10%	3,30%	80 T.j ⁻¹	20 j

Annexe III.1 : Comportement rhéologique des digestats traités

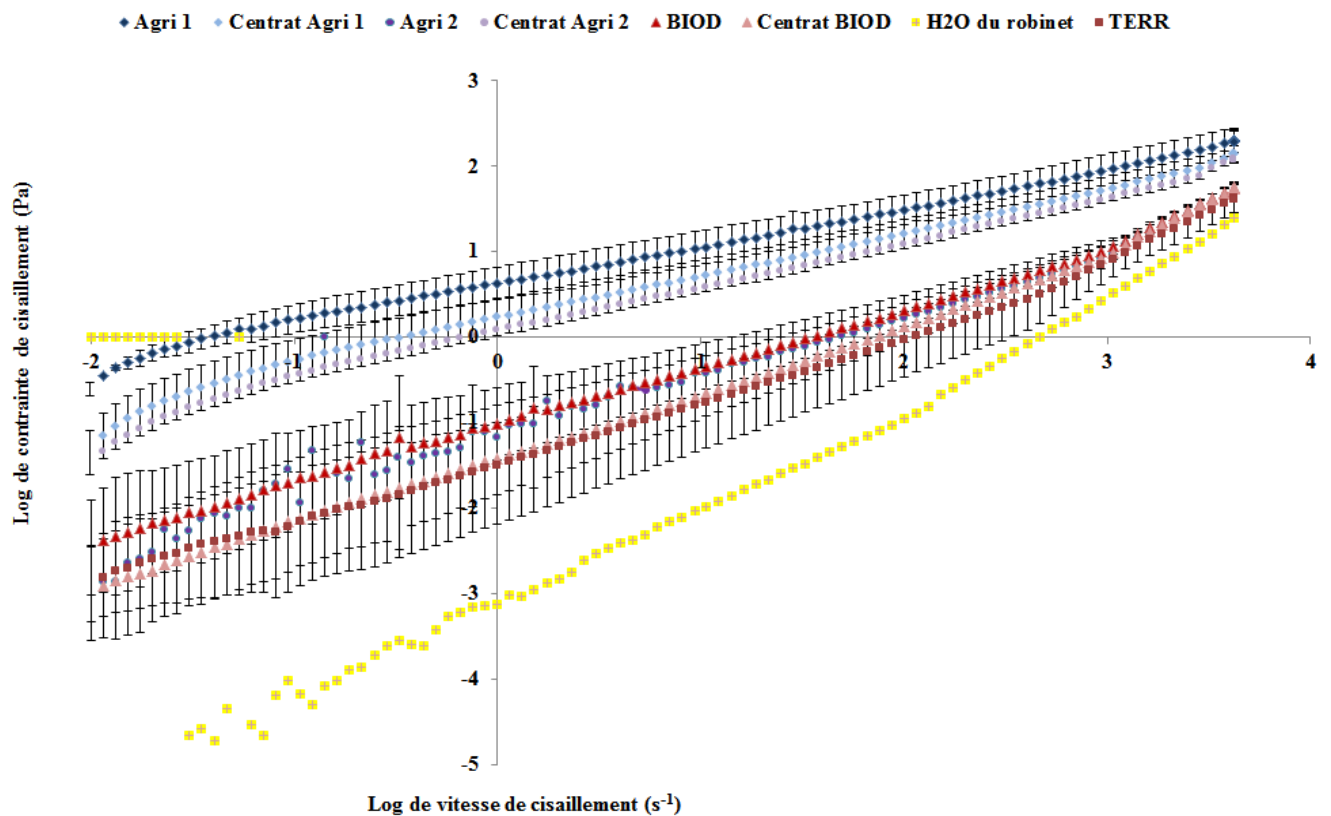


Figure A.III.1. 1 : Evolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse.

Annexe III.2 : Conditionnement des digestats BIOD et TERR

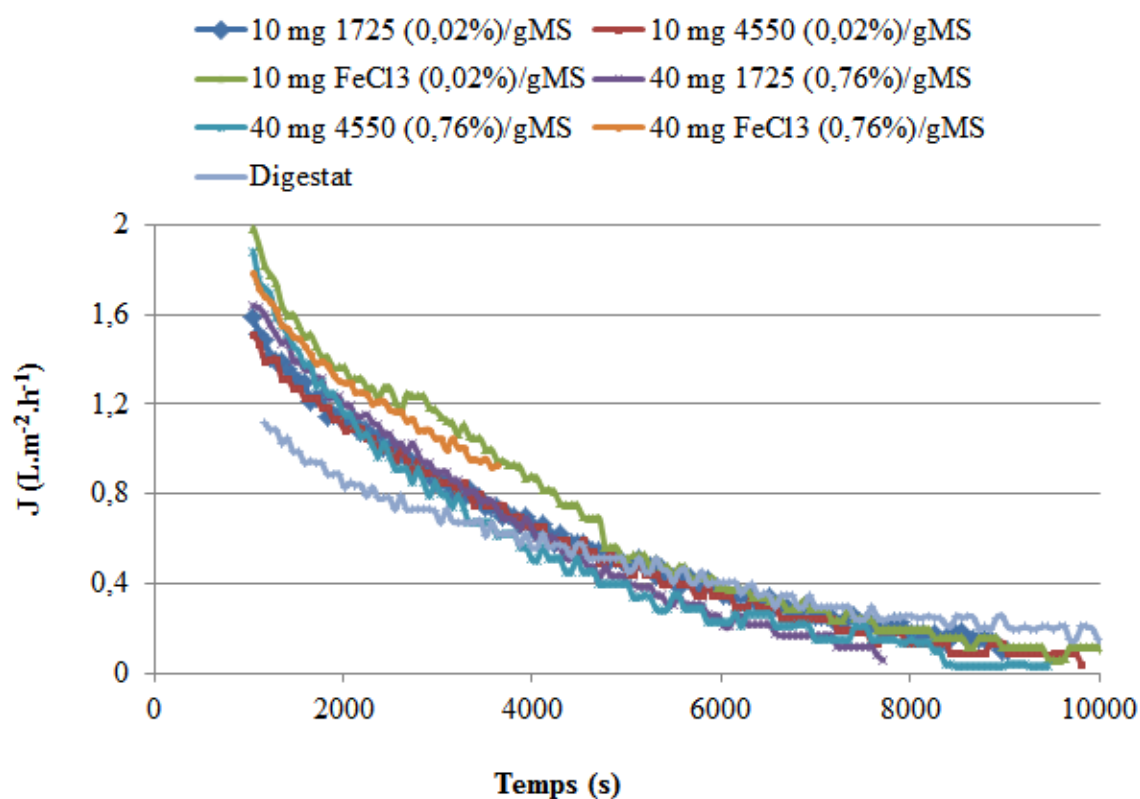


Figure A.III.2. 1 : Influence d'un conditionnement chimique sur la filtrabilité du digestat BIOD T3 brut (filtration frontale, à 20°C et 1 bar).

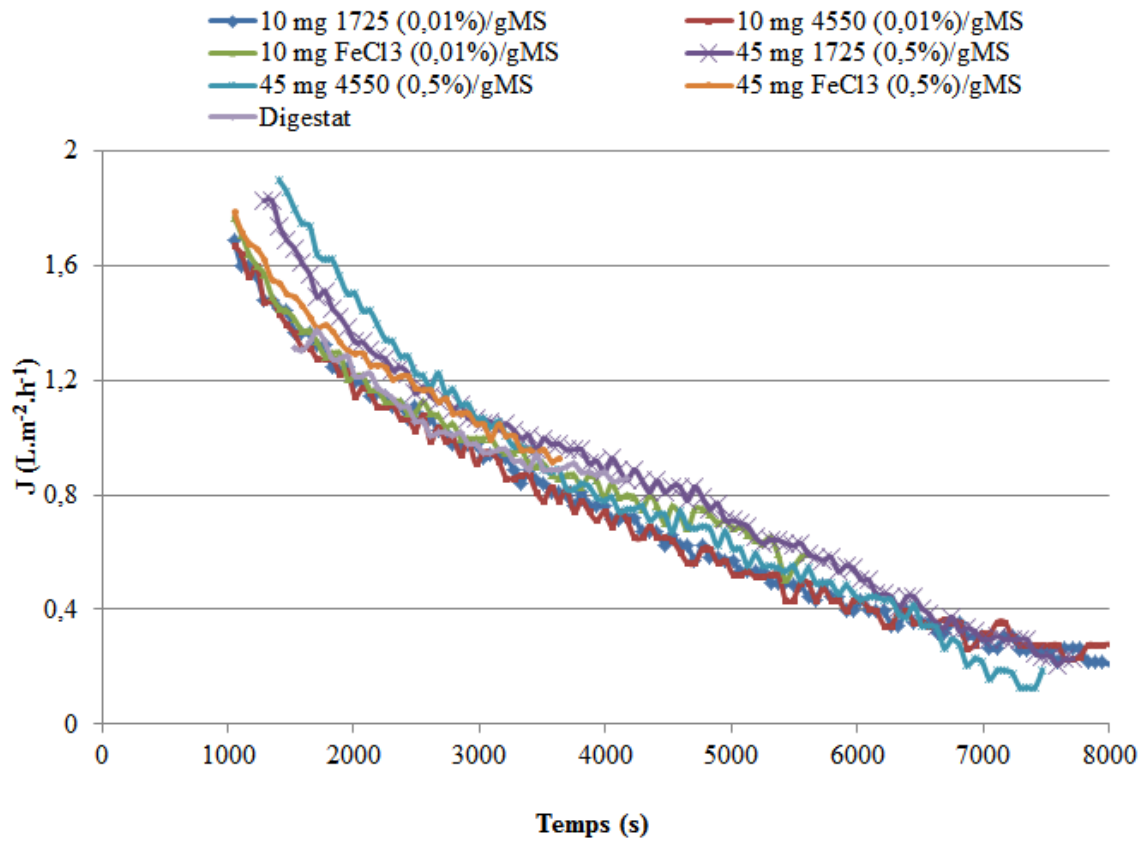


Figure A.III.2. 2 : Influence d'un conditionnement chimique sur la filtrabilité du digestat TERR T2 brut (filtration frontale, à 20°C et 1 bar).

Annexe IV.1 : Comparaison perméabilités en OI frontal/tangentiel

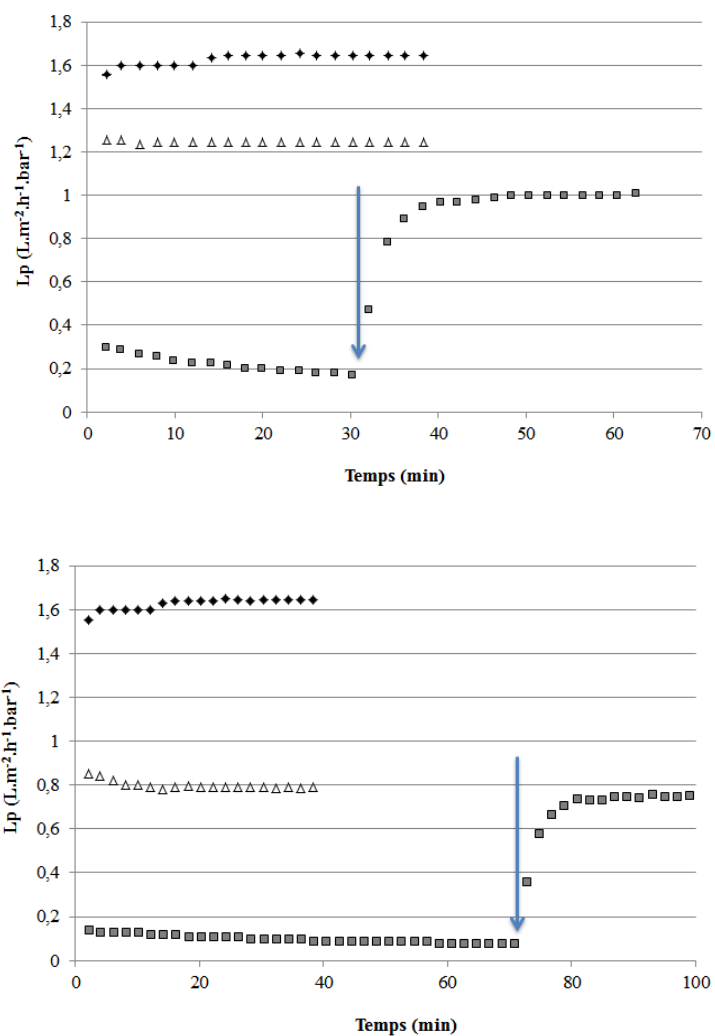


Figure A.IV.1. 1 : Influence des modes tangentiel et frontal

(séparation sur membrane OIHP des perméats 300 kDa de a) TERR T2, de b) BIOD T3, et de c) AGRI 2 T4, la flèche correspond au passage du mode frontal au mode tangentiel).

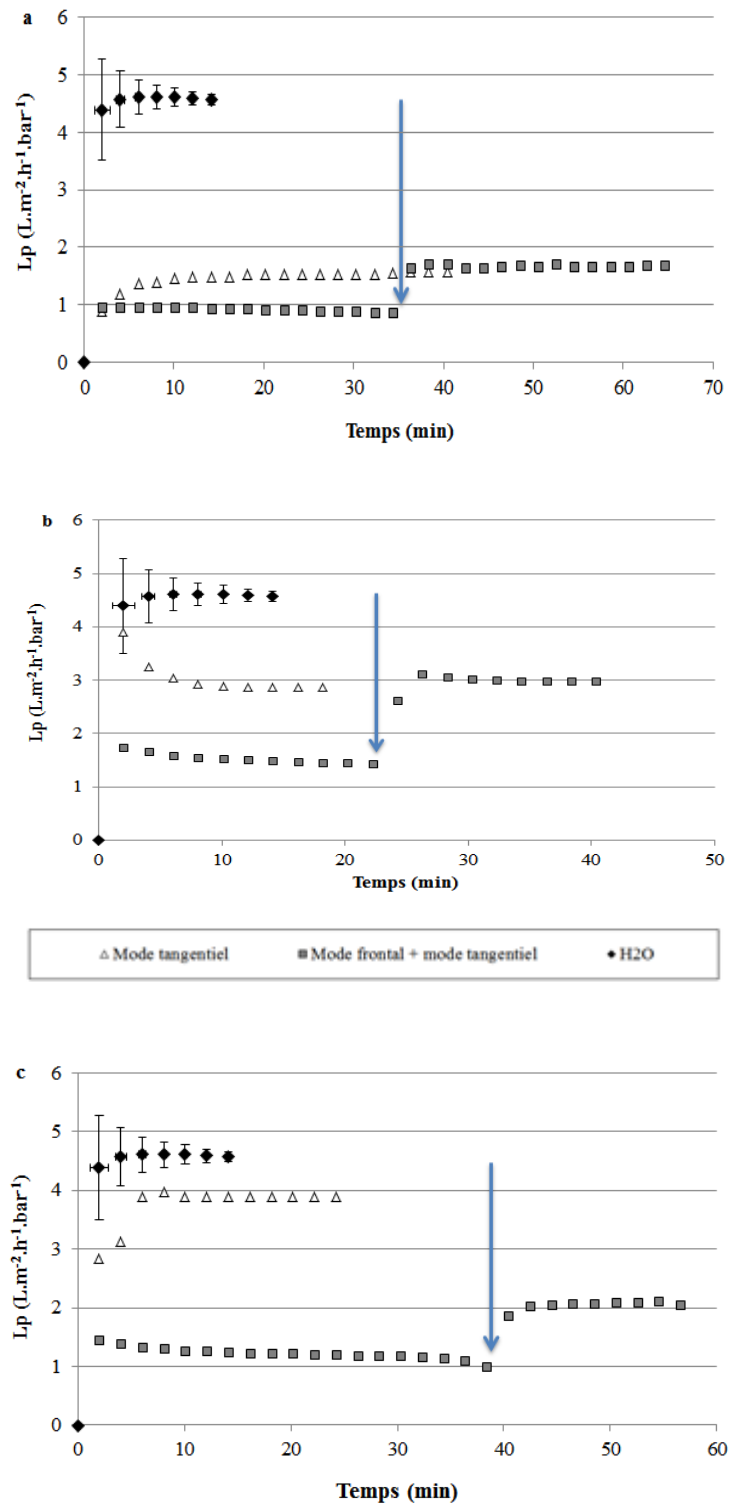
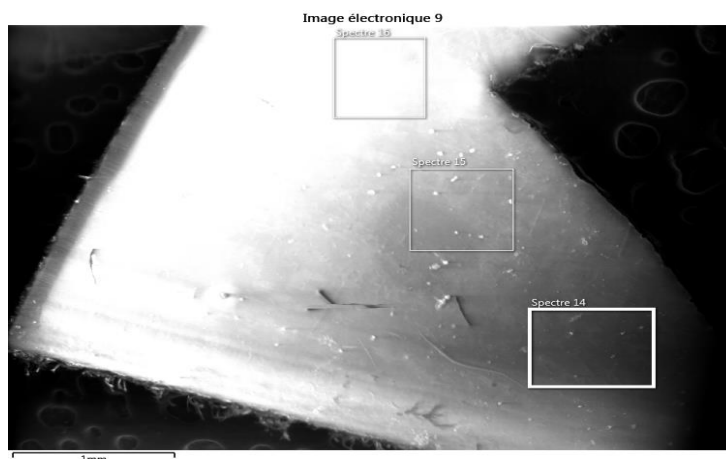


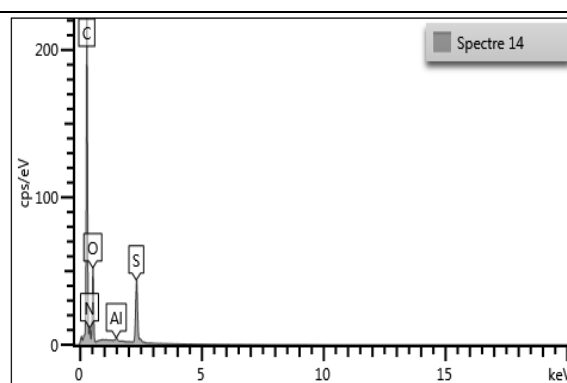
Figure A.IV.1. 2 : Influence des modes tangentiel et frontal

(séparation sur membrane OIBP des perméats 300 kDa de a) TERR T2, de b) BIOD T3, et de c) AGRI 2 T4, la flèche correspond au passage du mode frontal au mode tangentiel).

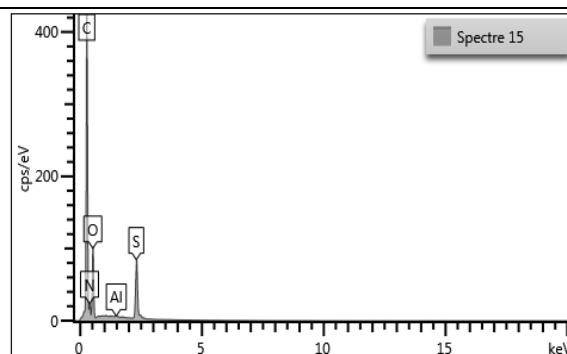
Annexe IV.2 : Résultats globaux MEB (NF BIOD T4)



Élément	% Masse	%Masse Sigma	% atomique
C	67,02	0,32	76,08
N	4,6	0,39	4,48
O	17,21	0,15	14,67
Al	0,29	0,03	0,15
S	10,88	0,1	4,63
Total	100		100



Élément	%Masse	%Masse Sigma	% atomique
C	66,77	0,34	75,74
N	4,88	0,43	4,75
O	17,49	0,17	14,89
Al	0,08	0,03	0,04
S	10,78	0,1	4,58
Total	100		100



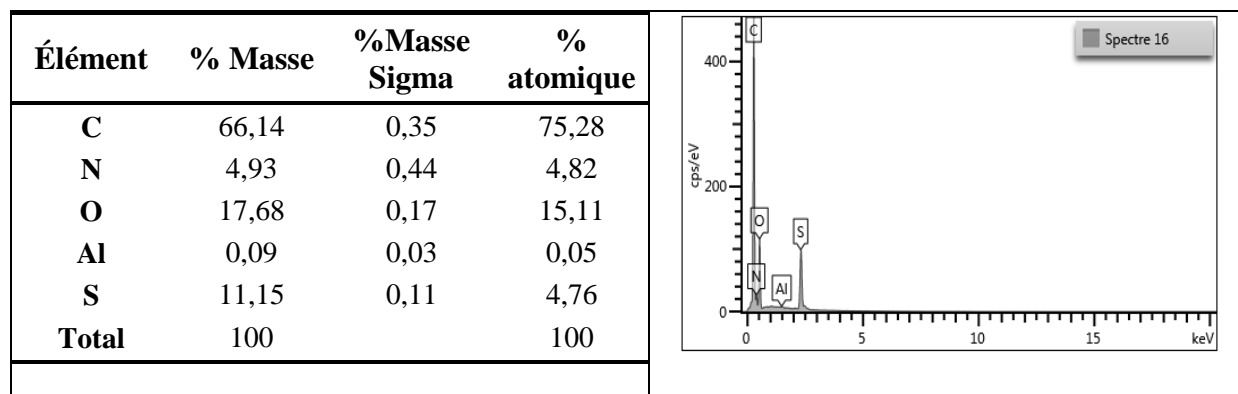
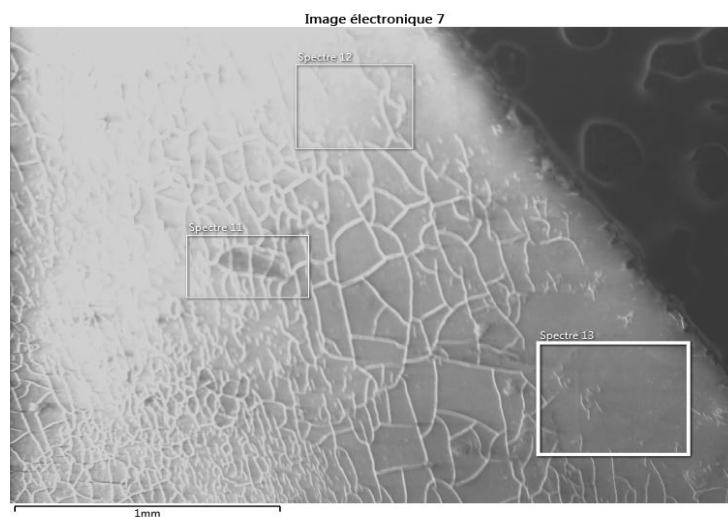
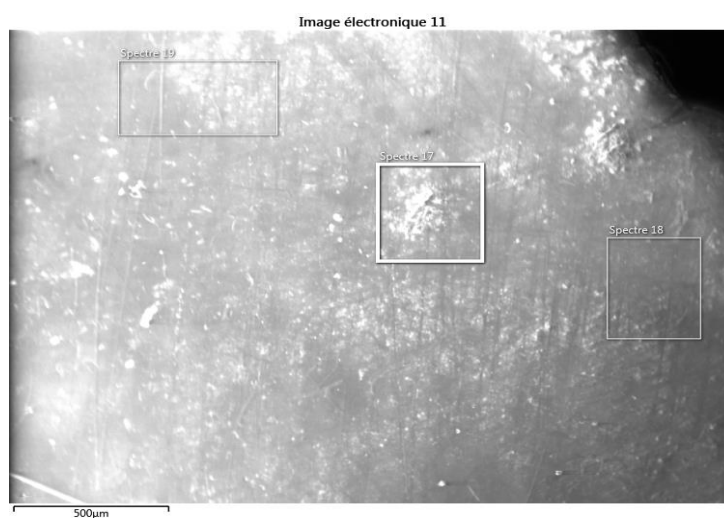


Figure A.IV.2. 1 : Analyse MEB-EDX membrane NF neuve.



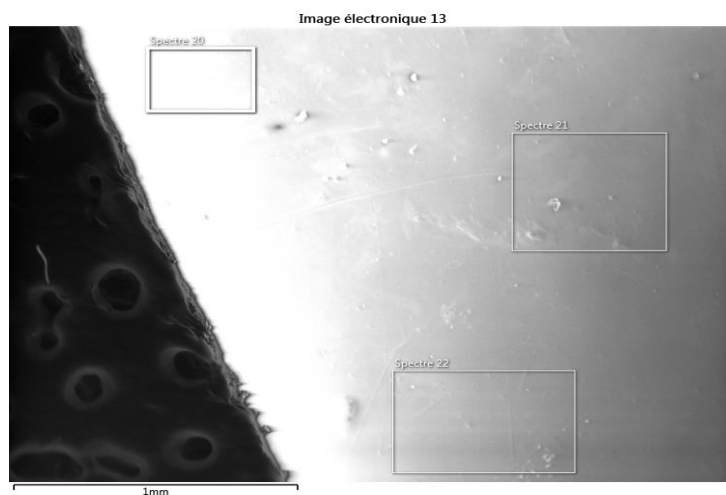
	Spectre 11	Spectre 12	Spectre 13
C	53	55,77	58,68
N	5	5,22	5,29
O	26	24,07	22,1
Na	2,46	2,44	2,33
Mg	0	0	0,03
Al	0	0,14	0,13
Si	0,25	0,09	0,2
P	1,72	1,56	0,98
S	1	2	2,98
Cl	0,38	0,38	0,49
K	6,76	6,1	5,48
Ca	2,25	1,85	1
Fe	0,33	0,29	0,31

Figure A.IV.2. 2 : Analyse MEB-EDX membrane NF après filtration de l'ultrafiltrat 300 kDa de BIOD T4.



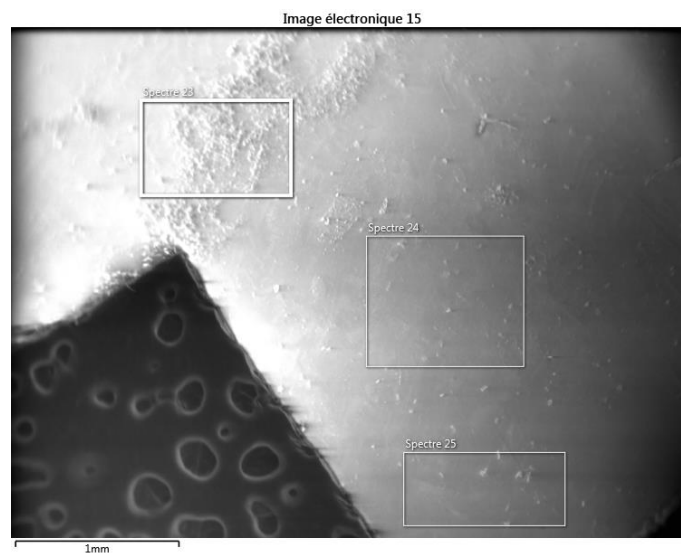
	Spectre 17	Spectre 18	Spectre 19
C	65,29	67,14	66,4
N	7,85	6,9	8,1
O	16,84	16,72	16,23
Na	0,07	0,12	0,04
Mg	0,05	0,04	0
Al	0,04	0,01	0
Si	0,25	0,09	0,04
P	0,36	0,22	0,11
S	7,88	7,71	8,27
Cl	0,16	0,15	0,09
K	0,02	0,05	0,02
Ca	1,22	0,87	0,57
Fe	0,15	0	0,04

Figure A.IV.2. 3 : Analyse MEB-EDX membrane NF après rinçage filet d'eau (filtration de l'ultrafiltrat 300 kDa de BIOD T4).



	Spectre 20	Spectre 21	Spectre 22
C	70,45	66,24	66,65
N	2,35	5,03	4,9
O	18,13	17,85	17,9
Al	0,11	0,05	0,08
S	8,96	10,82	10,48

Figure A.IV.2. 4 : Analyse MEB-EDX membrane NF après lavage NaOH (filtration de l'ultrafiltrat 300 kDa de BIOD T4).



	Spectre 23	Spectre 24	Spectre 25
C	64,88	65,78	66,02
N	8,53	4,6	4,95
O	19,41	19,08	18,89
Na	0,16	0,09	0,07
Mg	0,02	-	-
Al	0,13	-	-
Si	0,31	0,07	0,05
P	0,12	-	-
S	5,83	10,38	10,02
Cl	0,05	-	-
K	0,29	-	-
Ca	0,2	-	-
Fe	0,06	-	-

Figure A.IV.2. 5 : Analyse MEB-EDX membrane NF après lavage acide citrique (filtration de l'ultrafiltrat 300 kDa de BIOD T4).

Annexe IV.3 : Schéma industriel filtrations successives

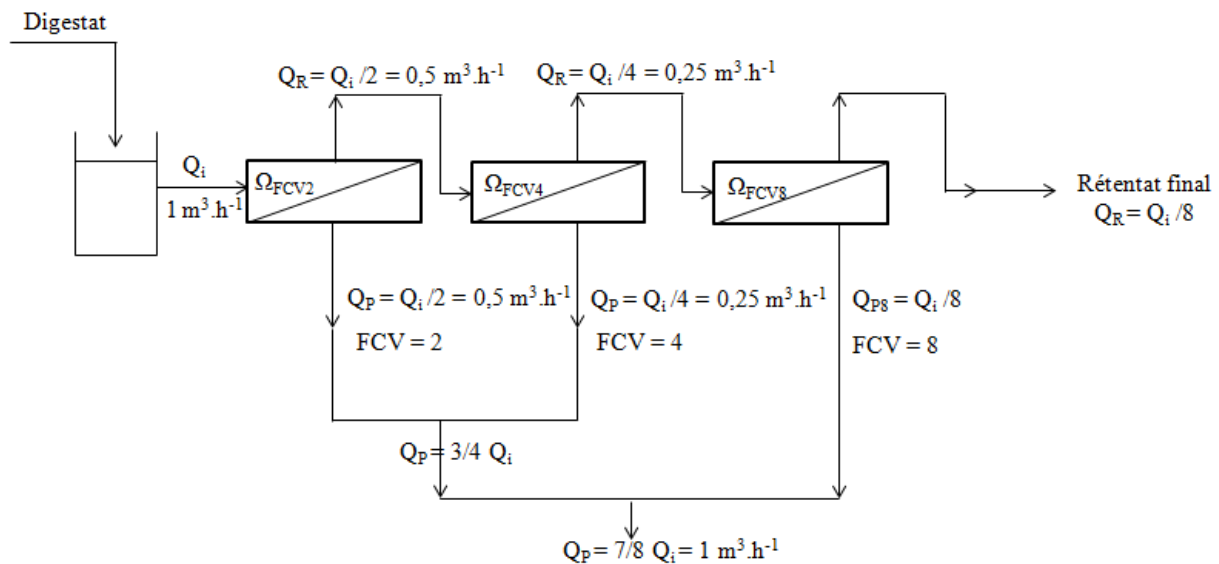


Figure A.IV.3. 1 : Schéma d'un montage industriel d'opération de séparation par NF.

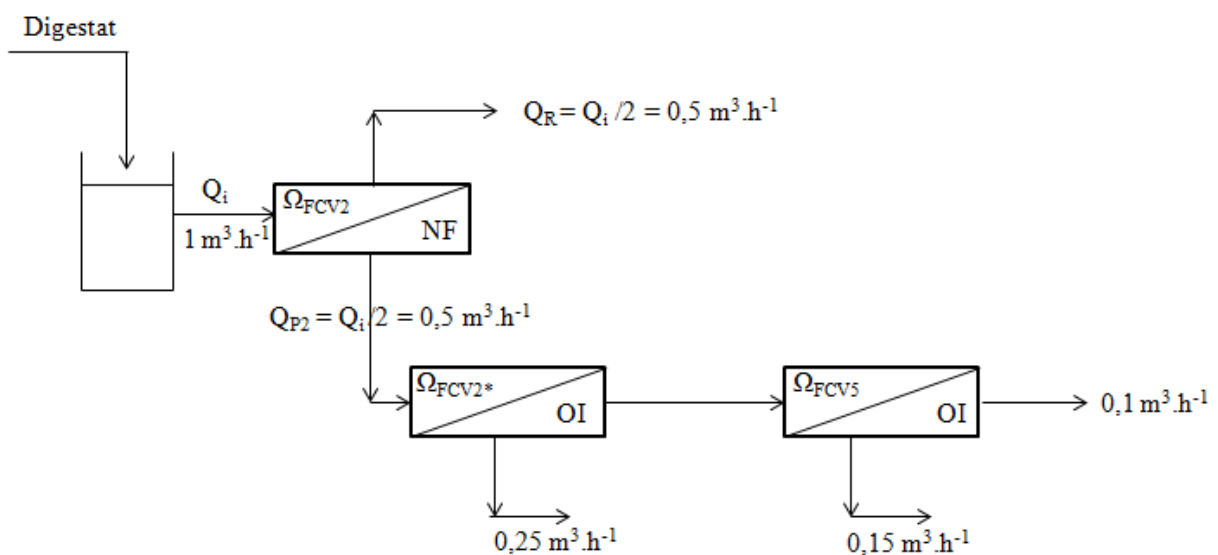


Figure A.IV.3. 2 : Schéma d'un montage industriel d'opération de séparation par NF+OIHP avec une seule étape NF avec un FCV de 2.

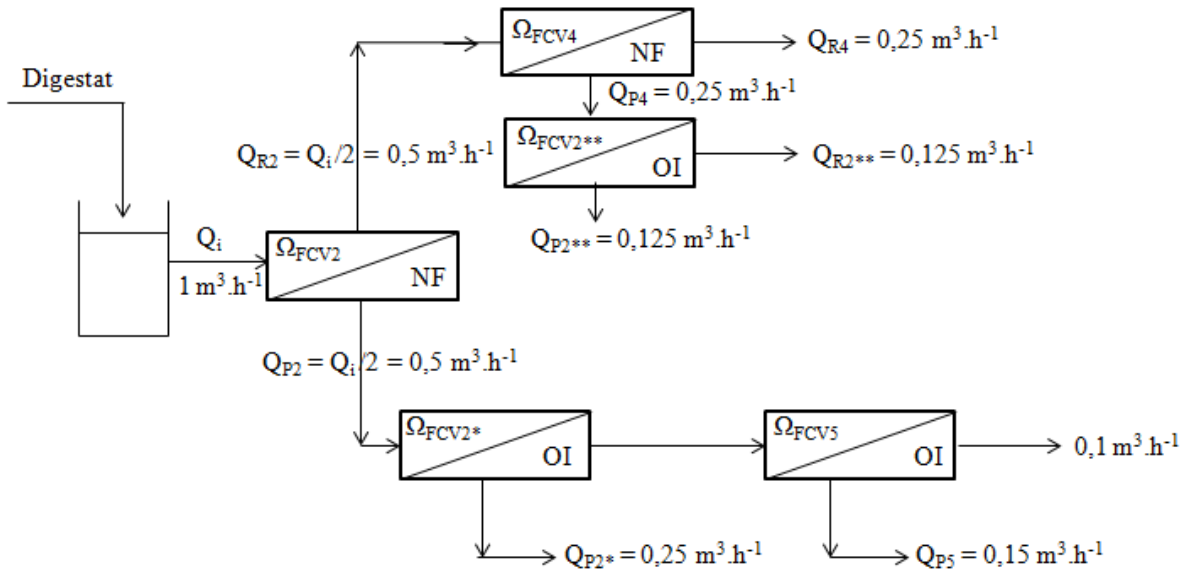


Figure A.IV.3. 3 : Schéma d'un montage industriel d'opération de séparation par NF+OIHP avec deux étapes NF avec des FCV de 2 et de 4.

Intérêts des procédés membranaires dans le post-traitement des digestats liquides et valorisation des co-produits.

Les déchets liés à l'élevage intensif ont un impact environnemental reconnu du fait de leur composition riche en matière organique et minérale. Il apparaît opportun de promouvoir des procédés de traitement permettant de maîtriser l'impact environnemental de ce retour au sol, voire d'ouvrir de nouvelles valorisations au travers de la récupération d'énergie ou de l'exportation de co-produits (azotés et phosphatés notamment). Ce travail entre dans cette démarche en proposant de compléter les étapes de digestion anaérobie de ces déchets par des étapes de séparation sur membranes perm-sélectives. Les essais ont été réalisés sur unités pilotes de laboratoire en utilisant des digestats réels de diverses origines prélevés sur sites. Pour l'étape de clarification par ultrafiltration, la conduite d'une séparation en mode tangentiel est obligatoire au regard de la concentration des suspensions à traiter. La viscosité des suspensions, d'autant plus importante que la suspension est concentrée, apparaît comme un paramètre déterminant pour le choix du protocole opératoire. Dans tous les cas, l'opération d'ultra-filtration (UF) permet une rétention conséquente (de 80 à 90%) de la fraction organique encore présente dans les digestats, à l'inverse, la rétention de la fraction minérale soluble est restée négligeable comme attendu. Le seuil de coupure de la membrane d'UF n'est pas apparu déterminant sur cette rétention. Malgré le mode tangentiel de séparation, l'opération de filtration induit une accumulation de composés au voisinage de la membrane qui diminue significativement la perméabilité du milieu filtrant. Cette chute de perméabilité apparaît d'autant plus importante que la suspension présente une concentration en demande chimique en oxygène (DCO) élevée. Ce critère apparaît alors comme le facteur limitant pour atteindre un facteur de concentration volumique (FCV) élevé (réduction des volumes). La surface membranaire à développer est directement liée à la perméabilité membranaire, elle-même dépendante de la concentration de la suspension à traiter donc de la nature du digestat et du FCV à atteindre. Le coût opérationnel de l'opération apparaît directement lié à l'énergie nécessaire pour assurer le mode tangentiel de filtration. Pour l'étape de concentration des sels d'intérêts, la rétention des composés minéraux solubles par osmose inverse haute pression dépasse 90% quels que soient les ions ciblés ou l'origine du digestat. A l'inverse, cette rétention est dépendante de l'ion ciblé et de l'origine du digestat pour les opérations de nano-filtration et d'osmose inverse basse pression. Dans tous les cas, la rétention de la fraction organique résiduelle est importante (>90%) permettant une décoloration du perméat très poussée (elle dépend toutefois du seuil de coupure de la membrane et du FCV choisi). La perméabilité membranaire diminue d'autant plus que la conductivité électrique (CE) de la solution à traiter est importante du fait de la pression osmotique et de l'accumulation de composés solubles au voisinage de la barrière membranaire. Cette conductivité, dépendante du digestat initial et du FCV choisi, apparaît alors comme le paramètre déterminant pour le dimensionnement de l'unité. Sur le plan énergétique, l'énergie liée à la mise sous pression des unités NF/OI est dominante par rapport à la circulation tangentielle du rétentat. Ce travail a permis de confirmer l'intérêt des séparations membranaires pour le traitement des digestats, afin d'une part, d'obtenir une eau de qualité permettant sa réutilisation ou son rejet dans le milieu naturel et d'autre part de récupérer et de concentrer des composés d'intérêt dans les différents rétentats.

Mots clés : Ultrafiltration, Nanofiltration, Osmose inverse, Digestat, Rétention, Perméabilité.

Interests of membrane processes in liquid digestate post-treatment and by-product valorization.

Intense spreading of livestock wastes are recognized to be detrimental to the environment due to their content of organic matter and mineral fraction. Then, it would appear to be necessary to promote greens treatments processes. In fact, anaerobic digestion allows the production of biogas (extremely useful source of renewable energy), whilst digestate should be a highly valuable biofertilizer. This work enters in this approach by proposing to complete anaerobic digestion steps by the use of perm-selective membrane separation process. The first step is a clarification step by ultrafiltration, following by a soluble mineral concentration step by nanofiltration, low pressure and/or high pressure reverse osmosis (LPRO, HPRO). The tests were performed in a laboratory-scale pilot unit using real digestates. For clarification step, a cross-flow mode separation is obligate in view of suspended solid concentrations and viscosity which appeared as a determining factor for the choice of operative protocol. In any case, the ultra-filtration operation allows a high organic retention rate (of 80 to 90%). Conversely, soluble mineral retention remained at negligible as expected. The cut-off of ultrafiltration membrane is not a determining factor for this retention. Despite the cross-flow mode separation filtration induces a compound accumulation on the membrane which decreases significantly the permeability of filtering media. This permeability drop appears greater when suspension presents a high COD concentration. This criterion appears as a limiting factor to achieve a high volumic concentration factor (VCF). Membrane surface to develop is then directly related to the membrane permeability which depends on the digestate origin and VCF. The operational cost is linked directly to the energy required to ensure cross-flow mode. The retention of soluble mineral compounds by HPRO exceeds 90% whatever the target ions or the origine of digestate are. However, for NF and LPRO steps, this rejection depends on the target ions or the origine of digestate. In any case, organic retention is important (more than 90%) which allows significant discoloration of permeate. The, the more the electronic conductivity (EC) is, the more permeability decreases of suspension is important, due to an osmotic pressure and soluble compound accumulation on the membrane that increases with EC. This conductivity depends on initial digestate and, of course, of the chosen VCF target, which appears as decisive parameter for unit dimensioning. On the efficient energy, energy linked to separation step chosen is dominant in the absence of cross-flow mode of retentate. This work has allowed to confirm the potential interest of membrane separation to (i) obtain a final effluent: named fresh or new water and (ii) and (ii) to allow the production of liquid fertilizers.

Keywords : Ultrafiltration, Nanofiltration, Reverse osmosis, Digestate, Rejection, Permeability.
